

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

I. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH, Berlin

## Inhalt

Geschichte der Chemie ..... 1325

A. Allgemeine und physikalische Chemie ..... 1327	b) Organische Verbindungen ..... 1398
A <sub>1</sub> Aufbau der Materie ..... 1329	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ... —
A <sub>2</sub> Elektrizität. Magnotismus. Elektrochemie .. 1333	d) Medizinische und toxiologische Analyse . 1401
A <sub>3</sub> Thermodynamik. Thermochemie ..... 1335	
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung. Kolloidchemie .... 1337	H. Angewandte Chemie ..... 1402
B. Anorganische Chemie ..... 1339	I. Allgemeine chemische Technologie .... 1402
C. Mineralogische und geologische Chemie ..... 1341	II. Feuerschutz. Rettungswesen ..... —
D. Organische Chemie ..... 1342	III. Elektrotechnik ..... 1403
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie ..... 1342	IV. Wasser. Abwasser ..... 1403
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie. Naturstoffe . 1349	V. Anorganische Industrie ..... 1404
Kohlenhydrate ..... 1373	VI. Siliciumchemie. Baustoffe ..... 1405
Glucoside ..... —	VII. Agrikulturrehnie, Schädlingsbekämpfung 1407
Alkaloide ..... 1373	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallver- arbeitung ..... 1409
Terpen-Verbindungen ..... 1375	IX. Organische Industrie ..... 1416
Natürliche Farbstoffe ..... —	X. Färberei. Organische Farbstoffe ..... 1421
Gallensäuren ..... —	XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plasti- sche Massen ..... 1423
Sterine ..... 1376	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata ..... 1428
Hormone ..... —	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik . —
Vitamine ..... —	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke ..... —
Proteine ..... 1376	XV. Gärungsindustrie ..... 1428
Andere Naturstoffe ..... 1377	XVI. Nahrungs-, Genuss- und Futtermittel .. 1429
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin .... 1378	XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungs- mittel. Wachse. Bohnermassen usw. . . —
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie ..... —	XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide usw. .... 1431
E <sub>2</sub> Enzymologie. Gärung ..... 1378	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle ..... 1436
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. .... 1380	XXI. Leder. Gerbstoffe ..... —
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie ..... 1382	XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw. .... —
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie ..... 1383	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spe- zialpräparate ..... —
E <sub>6</sub> Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene ..... 1388	XXIV. Photographie ..... 1440
F. Pharmazie. Desinfektion ..... 1393	1388. 1393. 1396. 1402. 1403. 1404. 1405. 1416.
G. Analyse. Laboratorium ..... 1396	
a) Elemente und anorganische Verbindungen . 1397	
Bibliographie: 1327. 1329. 1333. 1342. 1378. 1427. 1431. 1436. 1444.	
Buchbesprechungen: 1388.	

## Namenregister

- Ackermann 1331.  
 Addressograph-Multigraph Corp. 1426. 1442.  
 Agre 1550.  
 Aldridge 1402.  
 AllgemeineKunstzijde Unie N. V. 1420.  
 Algeyer 1385.  
 Allied Chemical & Dye Corp. 1427.  
 American Cyanamid Co. 1396. 1422.  
 Anderson, A. R. 1412.  
 Anderson, H. H. 1353.  
 Andronikashwili 1356.  
 Archipow 1435.  
 Armco Steel Corp. 1415.  
 Auerbach 1380.  
 Auerhoff 1393.  
 Aye [1396].  
 Bading 1411.  
 Bakelite Corp. 1426.  
 Baker 1440.  
 Ball 1358.  
 Bandt 1404.  
 Barany 1364.  
 Bardeen 1334, 1335.  
 Barret 1397.  
 Bateman 1428.  
 Baum 1436.  
 Baumann 1392.  
 Baxter 1397.  
 Beadell 1350.  
 Becker 1394.  
 Bech 1355.  
 Beger [1404].  
 Bëland 1341.  
 Bell, De 1425.  
 Belton [1393].  
 Beman 1433.  
 Benfey 1343.  
 Berg 1440.  
 Bernfeld 1378.  
 Bernhard 1386.  
 Bernstein 1328.  
 Bernstorff 1413.  
 Berthier 1345.  
 Besborodow 1325, 1326.  
 Bevis 1403.  
 Bézy [1403].  
 Bhargava 1433.  
 Bidder, v. 1385.  
 Bikerman 1396.  
 Birnberg 1380.  
 Black 1415.  
 Blanc 1412.  
 Blandin 1381.  
 Blanter 1411.  
 Bleuler 1334.  
 Bock 1385.  
 Bockwitz 1327.  
 Bodur 1386.  
 Böhme 1401.  
 Bogdanowa 1450.  
 Bon 1401.  
 Bonët-Maury 1344.  
 Booth 1342.  
 Borissowa 1436.  
 Borsook 1387.  
 Borum 1349.  
 Boudet 1400.  
 Bougault 1353.  
 Bouissières 1341.  
 Braidwood 1410.  
 Brass 1428.  
 Brattain 1334, 1335.  
 Brauckhoff 1431, 1432.  
 Brodemann 1407.  
 Brehm 1373.  
 Bremner 1336, 1348.  
 Brindley 1333.  
 British Celanese Ltd. 1421, 1422.  
 Brock, Vanden [1403].  
 Broilhan 1337.  
 Bron 1406.  
 Bruckner 1364.  
 Bruens 1390.  
 Bruges [1403].  
 Bruhn [1378].  
 Bruson 1366.  
 Buchdahl 1339.  
 Bulteau 1375.  
 Burckhardt [1342].  
 Burk [1329].  
 Burmeister [1403].  
 Burrell 1382.  
 Bush 1396.  
 Gaillere 1340.  
 Callen 1334.  
 Campbell 1358.  
 Cantarel 1362.  
 Caron 1423.  
 Carroll 1440.  
 Carter 1358.  
 Cattelain 1353.  
 Cerecedo 1385.  
 Chablay 1344.  
 Chabrier 1353.  
 Chace 1342.  
 Champetier 1373.  
 Chapadoux 1373.  
 Chapman 1430.  
 Chardome 1423.  
 Charrin 1423.  
 Chauvelier 1370.  
 Chemical Laboratories, Inc. 1435.  
 Cohen 1384.  
 Cohn 1398.  
 Cole 1388.  
 Colgate-Palmolive-Peet Co. 1418.  
 Collip 1325.  
 Conin 1346.  
 Cook, C. S. 1330.  
 Cook, J. W. 1346.  
 Coons 1412.  
 Copeland 1349.  
 Corbin 1433.  
 Cordiez 1381.  
 Correns 1325.  
 Coulson 1345.  
 Courtier 1425.  
 Coward [1388]\*.  
 Cowdry [1402].  
 Cox 1331.  
 Crawford 1363.  
 Cristol 1362.  
 Czetsch-Lindenwald [1396].  
 Dale 1392.  
 Danforth 1334.  
 Daniels [1329].  
 Darmois 1338.  
 Darton 1342.  
 Darwent, de B. 1344.  
 Dauben 1352.  
 Davis 1334.  
 Dawtjan 1437.  
 Deasy 1387.  
 Décombe 1376.  
 Delecourt [1329].  
 Délorme [1427].  
 Densen 1396.  
 Drex 1338.  
 Dickie 1411.  
 Dimitropoulos 1381.  
 Diserens [1436].  
 Distillers Co., Ltd. 1420.  
 Dittrich 1404.  
 Djakowa 1437.  
 Djatschenko 1430.  
 Dorfman 1379.  
 Douglas 1336.  
 Dow 1339.  
 Dow Chemical Co. 1420.  
 Dsantjew 1351.  
 Dulou 1375.  
 Dumas 1398.  
 Dupont 1375.  
 Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 1403, 1418, 1426, 1442.  
 Eastman Kodak Co. 1441, 1442, 1444.  
 Edwards jr. 1345.  
 Eggen 1331.  
 Ehrich 1399.  
 Eickmeyer 1438.  
 Eigen 1406.  
 Elving 1429.  
 Emanuel 1343.  
 Engels [1431].  
 Ennor 1387.  
 Erickson 1409.  
 Erler 1340.  
 Esselbaugh 1385.  
 Eucken [1329].  
 Eugster 1374.  
 Everson 1342.  
 Fehrlin 1327.  
 Filitti-Wurmsler 1384.  
 Finck, v. 1385.  
 Fischer 1388.  
 Flawitzki 1325.  
 Forbes 1353.  
 Forrester 1327.  
 Fouasson 1339.  
 Foy 1385.  
 Frampton 1345.  
 Frank [1327].  
 French 1383.  
 Fricke 1328.  
 Friedberg 1387.  
 Friedericks 1391.  
 Frilley 1344.  
 Fröhlicher 1388.  
 Fromherz 1388.  
 Fry 1391.  
 Fürst 1400.  
 Fuld 1378.  
 Gallais 1340.  
 Galt 1328.  
 Gamara [1403].  
 Gardin 1411.  
 Gebauer Chemical Co. 1439.  
 Gehman 1428.  
 Geigy, I. R., Akt.-Ges. 1422.  
 General Aniline & Film Corp. 1441, 1443.  
 General Motors Corp. 1416.  
 Geyer [1403].  
 Gitzen 1397.  
 Glacet 1350.  
 Glasman 1433.  
 Glead 1357.  
 Glover [1444].  
 Gold 1397.  
 Golubew 1325.  
 Goodrich 1409.  
 Gorini 1381.  
 Goulden 1346.  
 Govaert 1429.  
 Graham 1407.  
 Grand 1413.  
 Green 1380.  
 Greenberg 1387.  
 Greenwood 1345.  
 Gretschanik 1406.  
 Grummitt [1329].  
 Gschaedler 1386.  
 Guggenheimer 1413.  
 Gurewitsch 1329.  
 Haagen-Smit 1387.  
 Häberli 1335.  
 Halssinsky 1341.  
 Hall, C. E. 1332.  
 Hall, L. 1329.  
 Haller 1362.  
 Hamner 1345.  
 Hancock 1436.  
 Hanford 1350.  
 Hann 1373.  
 Harkins 1338.  
 Harris 1377.  
 Hartmann 1401.  
 Hartough 1367.  
 Haskins 1373.  
 Hattiangdi 1337.  
 Hausdorf 1401.  
 Hawkins 1327.  
 Heap 1420.  
 Heitler 1413.  
 Helbig 1390.  
 Heller 1332, 1333, 1349.  
 Hénin 1340.  
 Hennaux 1381.  
 Henze 1345.  
 Hercules Powder Co. 1427.  
 Herdy 1344.  
 Heyden 1390.  
 Heyden Chemical Corp. 1427.  
 Hibdon 1331.  
 Higgins 1435.  
 Hill 1414.  
 Hodgson 1421.  
 Hössler 1329.  
 Hövel [1416].  
 Hövmann 1412.  
 Holt 1383.  
 Horecker 1378.  
 Horner 1399.  
 Hoschitz 1413.  
 Hotop [1416].  
 Houston 1382.  
 Hudson 1373.  
 Huld 1333.  
 Huntress [1378].  
 Huré 1396.  
 Hutchinson 1348.  
 International Nickel Co., Inc. 1415.  
 Ipatieff 1399.  
 Iwanoff, v. 1431.  
 Jacqué 1425.  
 Jacquemain 1376.  
 Jaquet 1361.  
 Jacquot-Armand 1384.  
 Jakabcin 1404.  
 Jayme 1435.  
 Jensen 1341.  
 Johnson, B. C. [1388].  
 Johnson, H. A. 1426.  
 Johnson, V. A. 1333.  
 Johnston 1348.  
 Jones, A. S. 1381.  
 Jones, I. M. 1431.  
 Jones, R. E. 1391.  
 Joyce 1410.  
 Jurney 1330.  
 Kamedki 1398.  
 Karim 1436.  
 Karrer 1374.  
 Karunina 1430.  
 Kaufmann 1432.  
 Kay 1347.  
 Keighley 1387.  
 Keil 1406.  
 Keller-Dorian Color-film Corp. 1442.  
 Kemp 1354.  
 Kendall 1368, 1369.  
 Kennedy 1379.  
 Kern 1330.  
 Kieffer [1416].  
 King 1370, 1371.  
 King Laboratories Inc. 1416.  
 Kingsbury 1433.  
 Kister 1402.  
 Kitaigorodski 1406.  
 Klein 1437.  
 Klement 1340.  
 Klinger 1414.  
 Klossa 1393.  
 Klotschkow 1325.  
 Knothe 1393.  
 Koch, R. 1428.  
 Koch, W. 1414.  
 Kodak Ltd. 1443.  
 Koetschau 1438.  
 Kohn 1398.  
 Kolarow 1398.  
 Koppe 1329.  
 Koppers Co., Inc. 1419.  
 Koslow 1428.  
 Kosmath 1403.  
 Kotlinski 1398.  
 Kovacs 1364.  
 Krauss 1429.  
 Krieg 1407.  
 Krisberg 1331.  
 Kubassa 1344.  
 Kugenew 1430.  
 Kugler 1414.  
 Kurzrok 1380.  
 Laborde 1434.  
 Laminating Specialties Inc. 1456.  
 Landa 1410.  
 Langer 1330.  
 Lanini 1388.  
 Laporte, B., Ltd. 1405.

# Chemisches Zentralblatt

1949. I. Halbjahr

Nr. 25/26

29. Juni

## Geschichte der Chemie.

H. Mohler, *Dr. Paul Müller, Basel, Nobelpreisträger für Medizin.* Würdigung des Menschen u. Chemikers Dr. PAUL MÜLLER, Firma GEIGY A.G., Basel, der in Anerkennung seiner Schaffung des insektentötenden Mittels 4,4'-Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT) 1948 den NOBEL-Preis für Medizin erhielt, durch den Schweizer Chemikerverband. — 1 Bild. (*Chimia* [Zürich] 2. 241. 15/11. 1948.) 401.1

F. D. White und J. B. Collip, *Alexander Thomas Cameron 1882—1947.* Würdigung des wissenschaftlichen Lebenswerkes des am 25. September 1947 in Winnipeg (Canada) verstorbenen engl. Biochemikers A. T. CAMERON (geb. in London 1882), Professors für Biochemie an der Univ. Manitoba u. Mitgliedes der Biochemical Society. (*Biochemic. J.* 43. 1—2. 1948.) 149.1

Carl W. Correns, *Victor Moritz Goldschmidt.* Nachruf auf den am 22. März 1947 verstorbenen Mineralogen u. Geochemiker. (*Naturwiss.* 34. 129—31. 1947] *ausg. Febr. 1948*.) 110.1

Edward Mellanby, *Hopkins-Gedenkrede.* Würdigung der Persönlichkeit u. des wissenschaftlichen Lebenswerkes von FREDERIC GOWLAND HOPKINS, der 30 Jahre als Prof. der Biochemie an der Univ. Cambridge wirkte u. im Febr. 1948 im Alter von fast 87 Jahren verstorben ist. (*J. chem. Soc.* [London] 1948. 713—22. Mai.) 343.1

Hugo Saini, *Max Planck.* Nachruf auf den am 4. Oktober 1947 verstorbenen großen deutschen Wissenschaftler MAX PLANCK, Ehrenmitglied der Gesellschaft für Physik u. Naturgeschichte von Genf (*Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*.) Kurzer Abriss seiner Lebensarbeit. (*Arch. des Sci.* 1. (153.) 183—87. 1948.) 135.1

B. Golubew, *Der Begründer der sowjetischen Bodenchemie. Zum Ableben des Akademikers D. N. Prjanischnikow.* Würdigung der Verdienste des führenden russ. Agrikulturchemikers. (*Социалистическое Земледелие* [Sozialist. Ackerbau] 1948. Nr. 108. 4. 8/5.) 240.1

Erika von Winning, *Zum Tode von Prof. Dr. Martin Schwartz.* Nachruf auf Prof. Dr. M. SCHWARTZ, der sich als langjähriger Mitarbeiter der Biolog. Reichsanstalt für Land- u. Forstwirtschaft in Berlin große Verdienste auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung erwarb. Er wurde am 28. Juli 1880 in Breslau geboren u. starb am 25. April 1947 in Mühlhausen (Thür.). (*Anz. Schädlingskunde* 21. 141—42. Dez. 1948. Mühlhausen i. Thür.) 149.1

G. Ss. Wosdwishenski, *Flawijan Michailowitsch Flawitzki.* Gedenkworte aus Anlaß des 100. Jahrestages der Geburt (6/18. Januar 1848) des sowjet. Chemikers FLAWITZKI, dessen Arbeiten auf dem Gebiet der organ. Chemie u. in späteren Jahren hauptsächlich auf dem Gebiete der Rkk. im festen Zustande lagen. (*Вестник Академии Наук СССР* [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 18. Nr. 5. 53—55. Mai 1948.) 146.1

Ss. F. Flawitzki, *Zur Geschichte der Begründung der Harzwirtschaft in der UdSSR.* Hinweis an Hand von zahlreichen Briefauszügen auf das Lebenswerk von F. M. FLAWITZKI (18. Januar 1848—1. November 1917), der schon 1896 auf das aus der russ. Kiefer (*pinus silvestris*) gewinnbare Terpentin u. Kolophonium hinwies u. für deren Gewinnung eintrat. (*Успехи Химии* [Fortschr. Chem.] 17. 263—72. März/April 1948.) 146.1

M. A. Besborodow, *Lomonossow, der Begründer der wissenschaftlichen Glasschmelze.* Lomonossow hat sich von 1748 bis zu seinem Tode fast 17 Jahre lang mit der Chemie u. Technologie des Glases beschäftigt, u. a. die Färbung von Gläsern durch Zusätze von Cu oder Au (Au-Rubin), sowie die Einw. von Hg-Salzen auf Gläser untersucht, ein Fabrik-Labor. mit 6 Vers.-Öfen eingerichtet usw. Einzelheiten seiner Tätigkeit werden aus seinen Berichten u. Schriften belegt. (*Стекло и Керамика* [Glas u. Keramik] 5. Nr. 4. 4—7. April 1948.) 185.2

M. A. Besborodow und I. G. Klotschkow, *Die Arbeiten des Akademikers K. G. Laksman zur Verwendung von Natriumsulfat in der Glasfabrikation.* LAKSMAN (1737 bis 1769) hat die Einführung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  statt der bis dahin allein verwendeten Pott-

asche oder Soda gefördert, zuerst in der Glasfabrik Barnaul, dann auch in anderen Fabriken. Er wird als Begründer der Glasfabrikation auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Grundlage angesprochen. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5, Nr. 6. 10—13. Juni 1948.)

185.2

M. A. Besborodow, *Die Chemie und Technologie der Silicate in den Arbeiten des Akademikers W. M. Ssewergin*. SSEWERGIN (1765—1826) hat als Mineraloge sich im „Technolog. Journal“ mit zahlreichen Problemen der Silicatchemie u. -technologie beschäftigt, u. a. mit der Herst. leichter Steine, der Herst. von Mosaiken, mit Au u. Ag enthaltenden Glasuren bei Tonwaren u. mit der Porzellanfabrikation. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5, Nr. 7. 14—17. Juli 1948.)

185.2

M. A. Besborodow, *Ein hervorragender russischer Keramiker des 18. Jahrhunderts, D. I. Winogradow*. WINOGRADOW (1720—1758) hat die russ. Porzellanfabrikation wesentlich gefördert u. in mehreren Schriften die Herst. von Porzellan u. dessen Färbung (u. a. 110 Rezepte für Färbung mit Metallpulvern) beschrieben. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5, Nr. 5. 16—20. Mai 1948.)

185.2

—, *Die weißen Pigmente der Alten*. Griechen u. Römer benutzten als Grundfarbstoffe nur Bleiweiß (cerussa), dessen Herst. u. Gebrauch schon um 535 v. Chr. bekannt war (Puder, Malerei). Anderer Name für Bleiweiß: Psimmythium (THEOPHRAST 372 bis 287 v. Chr.). Spätere Bezeichnung: album yspanense. Die Griechen haben auch natürliches  $\text{PbCO}_3$  (Cerussit) benutzt. Oft wurde  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit Bleiweiß u. Alaun verwechselt. Die Verwendung von  $\text{SnO}_2$  soll den Assyern, Babyloniern u. Chaldäern bekannt gewesen sein, doch fehlen hierfür die Beweise. APELLES (4. Jahrh. v. Chr.) benutzte 4 Farben: gelben u. roten Ocker, Kohle u. natürliche Kreide. Das griech. Wort „titanos“ bezeichnete Kalk, der auch „asbestos“ genannt wurde. Als Kalk bezeichnete man generell alle Metalloxyde. Weißer, gelochter u. gereinigter Talk wurde im 13. u. 14. Jahrh. „blanc de Saint-Jean“ genannt. Weißer Bolus des Mittelalters war ein Mergelkalk in Mischung mit levantiner Ton. Alte latein. Texte erwähnen „melinum“ (weißer Ton). Die Ägypter kannten als weißes Pigment den Gips ( $\text{CaSO}_4$ ). Melos- oder Milosweiß ist eine andere Bezeichnung für Gips. Meloserde u. Samosstein sind Tripelarten (amorphe  $\text{SiO}_2$ ). Spiegelstein der Alten ist Glimmer (Blätter). Sein Staub diente als Pigment. Später bezeichnete man als Selenit oder Aphroselinon (Mondstein, Marienglas) sowohl  $\text{CaSO}_4$  als auch Glimmer u. verschied. Silicate mit Schieferstruktur. Der heute von Goldarbeitern noch benutzte „cougholite“ scheint Talk u. weiche Silicate mit Schieferstruktur bezeichnet zu haben. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 40—41. Febr. 1948.)

407.2

—, *Die schwarzen Pigmente der Alten*.  $\text{MnO}_2$  (Pyrolusit): Schon in prähistor. Zeit bekannt. Im Mittelalter als „magnesia nigra“ u. noch bis Ende des 18. Jahrh. als Malermagnesia oder Glasmachermagnesia bezeichnet. Schieferpulver (Schiefer-schwarz, Schiefergrau). Im alten Rom verwandte man Fe- bzw. Al-Pigmente (Ocker,  $\text{MnO}_2$ -reiche Tone, Tone mit Graphit- oder Bitumengeh.). Der schwärzliche Staub *Cu-haltiger Pyrite* (sory) diente in Verb. mit Galläpfeln zur Tintenherstellung. Die alten Ägypter benutzten  $\text{PbS}$ , das sie aus  $\text{PbSO}_4$  u. Holzkohle durch Calcinieren herstellten. Das natürliche  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , der „schwarze S“ der Alchimisten (stibium), wurde im Altertum außer zu medizin. Zwecken auch als Pigment benutzt. Natürlicher Graphit war in prähistor. Zeit bekannt u. wurde von Griechen u. Bömern für Fresken benutzt. PLINIUS D. Ä. erwähnt Atrament. Diese Bezeichnung kommt sowohl für bas.  $\text{FeSO}_4$  wie für Ruß vor. Die Alten kannten ferner verschied. Kohlearten (Ruß, aus Harzen oder gewöhnlicher Ofenruß). PLINIUS erwähnt „sarmenta“ (Ruß aus Reben), „trygenum“ oder „faz vini“ (aus Weinhefe). Galläpfel waren ebenfalls bekannt. In röm. Wandmalereien findet sich *Beinschwarz* (aus Knochen). APELLES (4. Jahrh. v. Chr.) benutzte *Elfenbeinschwarz* (durch Calcination von Elfenbein), das als „elephantinum“ den alten Römern ebenfalls bekannt war. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 104—05. April 1948.)

407.2

—, *Über den Ocker von Berry*. Übersicht über die Ockerlagerstätten Frankreichs an Hand älterer Literaturangaben. Anwendungsgebiet (Anstrich, Malerei) u. Zus. (23—27%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 64,4—69,5% Al-Silicat, 7—9% W.). Der Ocker von Berry wurde lange vor dem 18. Jahrh. abgebaut u. war schon PLINIUS D. Ä. bekannt. Im 16. Jahrh. wurde er bes. nach Holland exportiert, wo er durch Calcination in roten Ocker (Preußisch Rot) umgewandelt u. nach Frankreich zurückverkauft wurde. Mitte des 18. Jahrh. wurde der Verkauf eingestellt, wodurch die Förderung zurückging. Nach der französischen Revolution wurden die Handelsbeziehungen mit Holland wieder aufgenommen. Seit 1860 ist die Förderung eingestellt, doch sind die Vorkk. keineswegs erschöpft, so daß eine Wiederaufnahme der Förderung nicht aussichtslos erscheint. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 177—78. Juni 1948.)

407.2

Albert Fehrlin, *600 Jahre Textilprüfung in St. Gallen*. (Textil-Rundsch. [St. Gallen] 4, 55—61. Febr. 1949. St. Gallen.) 104.2

Hans H. Bockwitz, *Die Frühzeit des Mehrfarbenhochdrucks unter Verwendung von weißen und farbigen Papieren*. Geschichtlicher Rückblick. (Papier 2, 414—15. Nov. 1948.) 104.2

Phillip Frank, *Einstein, his life and times*. London: Jonathan Cape, Ltd. 1948. (367 S.) 16 s.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

M. G. Hawkins, *Das Glasblasen an der Delawareuniversität*. Beschreibung mit 3 Abb. einer Übungsglasblasmaschine nach LUTRON für Unterrichtszwecke mit Heizung durch Propan + O<sub>2</sub> 5:1 u. einer Temp.-Erzeugung bis zu 2700°. (Glass Ind. 29, 25. Jan. 1948. Univ. of Delaware.) 121.6

Lloyd P. Smith, W. E. Parkins und A. T. Forrester, *Über die quantitative Isotopentrennung durch elektromagnetische Mittel*. Die der Isotropentrennung im gewöhnlichen Massenspektrographen durch die Raumladungen auferlegten Beschränkungen werden beschrieben. Es wird gefunden, daß selbst für mäßige Ionenströme bereits hohe Spannungen u. starke Magnetfelder notwendig sind, um eine einwandfreie Trennung zu ermöglichen, wenn es nicht möglich ist, die Raumladung zu neutralisieren. Eine Möglichkeit, die Raumladung durch Elektroneneinfang in den Strahl zu neutralisieren, wird beschrieben. Berechnungen für den geschwindigkeitsmodulierten oder unterbrochenen Ionenstrahl werden angestellt u. die Arbeitsweise eines auf diesem Prinzip arbeitenden Spektrographen wird beschrieben. Weiter wird die Theorie eines Spektrographen mit radialsymm. Magnetfeld angegeben. Dieser erweist sich im Experiment erfolgreicher als der nach dem Modulationsprinzip arbeitende. Einige Ionenquellen u. beabsichtigte Verbesserungen werden angegeben. (Physic. Rev. [2] 72, 989—1002. 1/12. 1947.) 387.13

L. Smith, W. Parkins und A. Forrester, *Über die quantitative Isotopentrennung durch elektromagnetische Mittel*. Inhaltlich ident. mit vorst. referierter Arbeit. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 35, 556—79. Aug. 1948.) 149.13

E. Treiber, *Über einen zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen Atomvolumen und Atomgröße*. Die Kurve der Atomvolumina hat nach GRIMM mit dem Verlauf der Größe der isolierten Atome fast nichts zu tun; viele Züge des Ganges der wahren Größe der gasförmigen Einzelatome sind völlig verdeckt. Es ist aber trotzdem möglich, einerseits die Wirkungssphären, gegebenenfalls auch „wahre Radien“ beliebiger Elemente aus  $v_0$  zu schätzen. Berechnet man aus dem At.-Vol. nach der Formel  $R = 0,7346$  (bzw.  $0,7348) \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt[3]{v_0}$  cm die scheinbaren oder maximalen Radien R u. dividiert sie durch die experimentell oder theoret. bestimmten At.-Radien r, so zeigt sich, daß der Ausdruck  $R/r = c$  innerhalb einer Gruppe des Period. Syst. annähernd konstant ist. Unter Zugrundelegung der röntgenograph. Meßergebnisse betragen die gemittelten c-Werte der Hauptgruppen I—VIII in Übereinstimmung mit PAULING, BRAUNBECK u. a.: 1,1; 1,14; 1,25; 1,43; 1,5; 1,7; 1,9; (2,1). Bei Gruppe VIII wurden nicht der röntgenograph. Radius, sondern Werte aus der Abschirmkonstante, Brechungszahl u. nach magnet. Methoden benutzt. (Mh. Chem. 79, 4—10. April 1948. Graz. Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chem.) 259.15

A. L. G. Rees, *Beziehung zwischen covalenten und Packungsradien von Atomen*. Von PAULING war bekanntlich eine Formel aufgestellt worden zur Berechnung der Packungsradien r von Atomen aus den covalenten Einfachbindungsradien r'; sie hatte die Form  $r = r' + 0,8 \text{ \AA}$ . Diese Formel gilt jedoch nur sehr angenähert. Vf. stellt auf Grund der neueren Berechnungen der Elektronendichteverteilungen in covalent gebundenen Atomen eine neue Formel auf, die eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen liefert. Die neue Formel lautet  $r^2 - r'^2 = K^2$ , wobei K der Radius der kreisförmigen Kontaktfläche zwischen den beiden Atomen in einer Ebene senkrecht zur Bindungsrichtung ist. — Unter der Annahme, daß die Packungsradien  $r_s$  u.  $r_D$  für einfache u. doppelte Bindung gleich sind, besteht die Beziehung  $r_s'^2 - r_D'^2 = K_D^2 - K_s^2 = \text{const}$ . An einer Reihe von Beispielen ergab sich eine gute Bestätigung der Gleichung. (J. chem. Physics 16, 995—96. Okt. 1948. Melbourne, Council for Scientific and Industrial Res., Div. of Industrial Chem.) 110.15

H. J. Bernstein, *Eine Beziehung zwischen Bindungsgrad und covalentem Bindungsabstand*. Berichtigung zu der C. 1948. II. 926 referierten Arbeit. (J. chem. Physics 16. 1007. Okt. 1948. Ottawa, Nat. Res. Council.) 110.15

R. Fricke, *Was sind aktive feste Stoffe und was bedeuten sie für Wissenschaft und Technik?* Als akt. Stoffe werden alle diejenigen bezeichnet, die gegenüber ihrem Normalzustand erhöhten Wärmeinhalte haben. Es werden verschied. Gründe für die Aktivität angegeben. Eine Reihe Entstehungs- u. Darstellungswege wird aufgezeigt. Die Auswirkungen der akt. Zustände werden in bezug auf Reaktionsbereitschaft, Wärmetönung chem. Reaktionen, Gleichgewicht u. Stabilität von Verb., Adsorptions- u. katalyt. Wrkg., chem. Verh. der Oberfläche mit Oberflächenverb. geschildert. (J. Arvid Hedvall-Festschrift 1948. 189—96. 18/1. Stuttgart, TH, Inst. für anorgan. Chem.) 296.31

G. Tolley, *Die katalytische Oxydation von Schwefeldioxyd an Metalloberflächen*. I. Mitt. Die Geschwindigkeit der katalyt. Oxydation von  $\text{SO}_2$  an der Oberfläche von von Gußstahl mit 0,18% C (I) mit der Drahtpistole mit Al besprühtem Stahl (II) u. aluminisiertem Stahl (III) wird gemessen, wobei der Einfl. der Temp. zwischen 300 u. 700°, der Einfl. der Gasgeschwindigkeit u. der  $\text{SO}_2$ -Konz. unter Verwendung von Luft mit 0,2—6%  $\text{SO}_2$  untersucht werden. Bei der Rk. zwischen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  u. einem Metall sind 3 Rkk. möglich: 1. Oxydation des Metalls durch  $\text{O}_2$ , 2. Rk. des  $\text{SO}_2$  mit dem Metall, im Falle des Fe unter Bldg. von  $\text{FeS}$  u.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 3. katalyt. Oxydation des  $\text{SO}_2$  gefolgt von einem Angriff des Metalls durch  $\text{SO}_2$ . Bei gewissen Metallen wie Al können Rk. 1 u. 2 fehlen oder wenigstens sehr langsam sein. I wirkt katalyt. infolge der Bldg. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit einer optimalen Temp. von etwa 650°. Wird eine frische I-Oberfläche dem  $\text{SO}_2$ -haltigen Gasstrom ausgesetzt, so steigt die katalyt. Wrkg. rasch an u. wird nach etwa 12 Stdn. konstant. Die bei 600° gebildete Oberflächenschicht auf I enthält  $\text{FeS}$ , das sich zuerst auf der Unterlage bildet, u. daneben etwas Sulfat, wahrscheinlich  $\text{FeSO}_4$ , das sich teilweise in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{SO}_3$  zersetzt bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Bldg. u. Zersetzung. II- u. in noch stärkerem Maße III-Oberflächen sind beträchtlich weniger akt. als I nach Erreichen des konstanten Endwertes. II zeigt ein Maximum der katalyt. Aktivität nach 7—12 Stdn. mit einem Abfall zu einem tieferliegenden Gleichgewichtswert bei längerer Dauer des Vers.; die Gründe für das Auftreten dieses Maximums worden im Zusammenhang mit der anfänglich porösen Struktur der Al-Schicht bei II erörtert. Diese beiden Methoden, Stahl zu überziehen, stellen daher ein techn. Mittel zur Verringerung der Katalyse dar. (Ein Vgl. der Korrosion dieser Schutzschichten mit der von Stahl soll in der II. Mitt. gegeben werden.) Die Ggw. von Wasserdampf verringert die katalyt. Wrkg. an jeder der 3 untersuchten Oberflächen. Es ist anzunehmen, daß die „vergiftende“ Wrkg. des W. mit Adsorptionsvorgängen verknüpft ist, wobei im Falle I die vermehrte Bldg. des katalyt. unwirksamen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wahrscheinlich ebenfalls eine Rolle spielen kann. Der hemmende Einfl. von W. ist bei der niedrigsten  $\text{SO}_2$ -Konz. von 0,2% weniger deutlich. Die absol. Geschwindigkeit der Rk. ist ziemlich unabhängig von der Gasgeschwindigkeit. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von 1 bis 5 cm pro Min. u. qcm Oberfläche werden je nach den Vers.-Bedingungen Umwandlungsgrade bis zu etwa 40% beobachtet. (J. Soc. chem. Ind. 67. 369—73. Okt. 1948. Dudley, Wores., Metallisation Ltd., Res. Labor.) 254.31

J. K. Galt, *Schallabsorption und -geschwindigkeit in verflüssigtem Argon, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff*. Mit einer radarähnlichen Impulsmeth. werden die Geschwindigkeit u. die Absorption von Schall bei 44,4 MHz in fl. Ar (0,2% N), O (0,5% N), N (0,5% O) u. H (0,3—0,5% O) gemessen. Die Ergebnisse sind in untenst. Tabelle dargestellt, wobei T die Temp. in Grad absol.,  $v$  die Geschwindigkeit in Einheiten von  $10^4$  cm/sec,  $\alpha_{\text{exp}}$  den gemessenen,  $\alpha_{\text{vis}}$  den allein unter Berücksichtigung der Viscosität berechneten Absorptionskoeff., beide in  $\text{cm}^{-1}$ , bedeuten. Diese Resultate deuten an,

daß, ausgenommen vielleicht bei Wasserstoff, Relaxationsprozesse, die ebenso wie die Wärmeleitfähigkeit bei der Berechnung von  $\alpha_{\text{vis}}$  nicht berücksichtigt sind, in diesen Gasen kein für die Schallabsorption wichtiger Mechanismus sind. Die Absorption ändert sich nicht merklich mit der Temp., nur in unmittel-

Fl.	T	$v$	$\alpha_{\text{exp}}$	$\alpha_{\text{vis}}$
Ar	85,2 ± 0,2	8,53	0,20	0,16
O	87,0 ± 0,2	9,52	0,17	0,11
	70 ± 1	10,94	0,17	0,11
	60 ± 5	11,19	0,17	0,17
N	73,9 ± 0,2	9,62	0,21	0,13
H	17 ± 1	11,87	0,11	0,01

barer Nähe des Kp. ist sie, wohl infolge Blasenbldg. u. Cavitation, erhöht. Ein Magnetfeld von größenordnungsmäßig 1000 Gauß ändert in Sauerstoff weder die Geschwindig-

keit (Meßgenauigkeit 1%) noch die Absorption (Genauigkeit 20%) meßbar. (J. chem. Physics 16. 505—07. Mai 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) 283.60

I. G. Michailow und Ss. B. Gurewitsch, *Ultraschallabsorption in Flüssigkeiten*. Krit. Zusammenstellung der Theorien u. experimentellen Ergebnisse. Eigene Messung an *Kolophonium* im Bereich 40—140° u. 0,55—4,6 MHz (scharfes Absorptionsmaximum bei ~ 82° für 0,55 MHz) ergaben noch näher zu untersuchende Abweichungen von der Theorie. (Успехи Физических Наук [Fortsehr. physik. Wiss.] 35. 1—34. Mai 1948.) 421.60

Leonard Hall, *Der Ursprung der Ultraschallabsorption im Wasser*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1948. I. 872 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 775—81. 1/4. 1948. Santa Barbara, Calif., Univ., Santa Barbara Coll.) 110.60

R. E. Burk and Oliver Grummitt, *Frontiers in Chemistry. Vol. V. Chemical Architecture*. New York: Interscience Pub. 1948. (202 S.) \$4,50.

Farrington Daniels, *Outlines of physical chemistry*. New York: John Wiley. 1948. (713 S.) \$5,—.

A. Delecourt et J. Turcan, *Introduction à une deuxième étude de la physique*. Tome 1: Les lois physiques et leur représentation graphique. (158 S.) fr. 440,—. Tome 2: Mesures physiques. Unités. Approximations. Calculs d'erreurs. (174 S.) fr. 690,—. Paris: Dunod. 1948.

Arnold Eucken, *Lehrbuch der chemischen Physik*. 3. neubearb. Aufl. Bd. 2, T. 1. Makrozustände d. Materie. Allgemeine Grundlagen, Gase. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft. 1948. (524 S. m. 65 Fig.) 8°. DM 29,—.

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

Gustav Hössjer, *Über die Grundlagen der Elektrodynamik*. Vf. entwickelt die MAXWELLSchen Gleichungen nicht wie bisher üblich mit vierdimensionalen Vektoren u. Tensoren, sondern wendet Oberflächenintegrale an, in denen magnet. u. elektr. Kräfte als Koeffizienten auftreten. (J. Arvid-Hedvall-Festschrift 1948. 291—301. 18/1.) 287.78

W. T. Scott und H. S. Snyder, *Korrelative Wahrscheinlichkeiten bei der Vielfachstreuung*. Wahrscheinlichkeitsberechnungen, die sich z. B. auf die Best. der Ablenkung eines Teilchens beim Durchgang durch das Gas einer Nebelkammer anwenden lassen. Die Resultate bestätigen u. erweitern Ergebnisse von БЕТНЕ (vgl. Physic. Rev. [2] 70. [1946.] 821). (Physic. Rev. [2] 73. 1260. 15/5. 1948. Smith Coll. and Brookhaven Nat. Labor.) 283.78

A. A. Ssokolow, *Zur Theorie des punktförmigen Elektrons*. Die elektromagnet. M. des Elektrons ist von der PLANCKschen Konstante unabhängig, weswegen die klass. Behandlung der damit zusammenhängenden Fragen gerechtfertigt erscheint; Beispiele hierüber. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 280—84. März 1948. Moskau, Univ., Physikal. Inst.) 421.81

Heinz Koppe, *Das magnetische Moment des Elektrons*. Das magnet. Moment des Protons stimmt mit dem von der DIRACschen Theorie geforderten Wert nicht überein, was durch einen Beitrag des umgebenden Mesonenfeldes zu diesem Moment erklärt werden kann. Neue Messungen von RABI scheinen zu zeigen, daß auch beim Elektron kleine Abweichungen vom DIRACschen Wert des magnet. Moments auftreten. Es gelingt nun auf Grund der Quantenelektrodynamik, beim Elektron ebenfalls einen solchen „Feldbeitrag“ zum magnet. Moment nachzuweisen. Die Näherungsrechnung des Vf. führt für die Erhöhung des Moments zu einer sehr groben Abschätzung, die durch eine genauere Berechnung SCHWINGERS (vgl. Physic. Rev. [2] 73. [1948.] 416) überholt ist. Der Wert der Notiz besteht darin, daß sie eine anschauliche Deutung des Effekts gibt: Quantenelektrodynam. existiert in Gebieten großer Energiedichte des elektromagnet. Feldes die Möglichkeit zur Bldg. (virtueller) Elektron-Positron-Paare. Da hierbei im allgemeinen der Drehimpuls dadurch erhalten bleiben wird, daß die beiden Teilchen entgegengesetzten Spin haben, werden infolge der entgegengesetzten Ladungen ihre magnet. Momente mit nicht verschwindender Resultante in der gleichen Richtung liegen. Durch ein äußeres magnet. Feld wird eine der beiden möglichen Einstellungsrichtungen energet. bevorzugt, so daß ein Paramagnetismus des Vakuums zustande kommt. Ein Elektron ist also gewissermaßen von einer paramagnet. Wolke umgeben; sie wird durch das magnet. Elektronenmoment polarisiert, so daß dieses um den „Polarisationsanteil“ erhöht erscheint. (Z. Naturforsch. 3a. 124—25. Febr. 1948. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Physik.) 283.81

N. Svartholm, *Die Brennweite einer langen magnetischen Linse*. Zur Berechnung der Brennweiten magnet. Linsen stehen Formeln von GLASER u. BUSCH zur Verfügung.

Vf. bringt die Ableitung einer Formel, die im Gegensatz zu den bisher bekannt gewordenen auch die sogenannte lange magnet. Linse mit erfaßt u. außerdem auf elektrost. Linsen angewandt werden kann. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 35, Nr. 6. 1—9. April 1948.) 251.81

W. A. Le Rütte, *Die chromatische Aberration elektrostatischer Linsen*. Theoret. ist die chrom. Aberration einer aus Lochblenden bestehenden elektrost. Elektronenlinse gleich 0, wenn die Potentiale von Kathode u. Zwischenblende einander gleich sind. Bei hohen Anodenpotentialen  $U$  gilt diese Gesetzmäßigkeit wegen der Relativitätskorrektur nicht mehr. Es kann gezeigt werden, daß dieser relativist. bedingte chrom. Fehler kompensiert werden kann, wenn die Zwischenelektrode auf ein Potential  $u$  gegen die Kathode gelegt wird, wobei  $u$  in einem definierten Größenverhältnis zu  $U$  gewählt werden muß. (Nature [London] 161, 392—93. 13/3. 1948. Delft, Inst. for Electron Microscopy.) 251.81

Robley C. Williams, *Der Gebrauch des Elektronenmikroskops zur Erforschung der Glätte von Oberflächen*. Seitdem es möglich ist, Diskontinuitäten von weniger als  $5 \text{ \AA}$  zu erkennen, wird das Elektronenmikroskop zu Unterss. der Oberflächen von Polymeren wie Kollodium, Formvar, Polythene u. von nichtorgan. Material wie Kristallen, dünnen Filmen u. Glas gebraucht. (Physic. Rev. [2] 73, 1222. 15/5. 1948. Univ. of Michigan.) 286.81

H. Mahl, *Übermikroskopische Oberflächenabbildung*. Durch zahlreiche Variationsmöglichkeiten (1. Das Reflexionsverf.; 2. das einfache Abdruckverf.; 3. das Matrizenverf.; 4. das Doppelschichtabdruckverf.) können die Methoden zur Oberflächenabbildung kompakter Stoffe den verschied. Objekten angepaßt werden. Dadurch ist die überwiegende Zahl aller Oberflächenprobleme lösbar. Die Technik der einzelnen Verf. wird kurz beschrieben. — Wenn man die zu untersuchenden Objekte im Wege der Durchstrahlungsabbildung selbst dem Elektronenbeschuß aussetzt, können sie durch diesen verändert werden. Um solche Änderungen zu kontrollieren, kann man zum Vgl. einen Oberflächenabdruck des Präp. untersuchen. Aus diesem Grunde kann das Abdruckverfahren auch für an sich durchstrahlbare Objekte wichtig sein. (Elektron Wiss. Techn. 2, 159—65. 1948. Wildsteig.) 317.81

K. Philipp und F. Rehbein, *Energiefragen beim künstlich radioaktiven  $^{76}\text{As}$* . Mit einem neu konstruierten magnet.  $\beta$ -Spektrographen, welcher neben einfachen Messungen auch die verschiedensten Koinzidenzmessungen innerhalb der Spektrographenkammer gestattete, wurde das  $\beta$ -Spektr. von radioakt.  $^{76}\text{As}$  untersucht. Nach einem genau beschriebenen Verf. war das  $^{76}\text{As}$  auf einem  $0,2 \text{ mm}$  starken Al-Draht niedergeschlagen worden; das Präp. entsprach  $0,1 \text{ mg Ra-Äquivalent}$ . Die Halbwertszeit ergab sich zu  $26,1 \pm 0,3$  Stunden. Bestimmt wurde die genaue Form des  $\beta$ -Spektr., wobei die von anderer Seite beobachtete komplexe Natur des Spektr. bestätigt werden konnte. Die Intensität der von HARBECK, KNAUER u. SCHAEFFER (C. 1938, II, 1178) in der Nebelkammer beobachteten Positronen scheint unter 1% der Intensität des  $\beta$ -Spektr. zu liegen, da die Positronen im magnet.  $\beta$ -Spektrographen nicht nachgewiesen werden konnten. Koinzidenzmessungen an COMPTON-Elektronen ergaben eine maximale  $\gamma$ -Energie von  $2,1 \text{ MeV}$ . Aus dem Auftreten von Elektronenlinien im Gebiet von  $0,3$ — $0,7 \text{ MeV}$  wird auf weitere  $\gamma$ -Strahlungen entsprechenden Energien geschlossen. Unter Zuhilfenahme von  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen wurde das komplexe  $\beta$ -Spektr. von  $^{76}\text{As}$  in drei Teilspektren zerlegt, deren obere Grenze mit  $1,1 \pm 0,1$ ,  $2,7 \pm 0,2$  u.  $3,15 \pm 0,05 \text{ MeV}$  ermittelt werden konnte. Die Intensitäten der ersten beiden Teilspektren betragen etwa je 30%, die des dritten etwa 40% der Intensität des Gesamtspektrums. (Z. Physik 124, 225—43. 1948. Berlin-Dahlem, KWI für Chem.) 110.90

E. T. Journey und Allan C. G. Mitchell, *Koinzidenzexperimente bei  $^{124}\text{Antimon}$* . Die  $60^d$ -Strahlung von  $^{124}\text{Sb}$  wurde mit einer Koinzidenzmoth. gemessen. Die Analyse der  $\beta$ -Absorption nach BLEUER u. ZÜNTI (Helv. physica Acta 19, [1946.] 375) ergab 2 Elektronengruppen mit den Endpunkten bei  $2,24$  u.  $0,51 \text{ MeV}$ .  $\gamma$ - $\gamma$ -u.  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen wurden gemessen. Das Spektr. ist komplex. Es wurden 2 Gruppen mit kleiner Energie u. den Endpunkten bei  $0,75$  u.  $0,47 \text{ MeV}$  gefunden. (Physic. Rev. [2] 73, 1153—56. 15/5. 1948. Bloomington, Univ., Phys. Dep.) 286.90

C. Sharp Cook und Lawrence M. Langer, *Energien der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen vom Antimon*. (Vgl. vorst. Ref.) Das  $\beta$ -Spektr. des  $60^d$ - $^{124}\text{Sb}$  wurde mit einem magnet. Massonspektrometer untersucht u. als komplex gefunden. (Physic. Rev. [2] 73, 1149—52. 15/5. 1948. Bloomington, Univ.) 286.90

Bernard D. Kern, Daniel J. Zaffarano und Allan C. G. Mitchell, *Die Zertrümmerung von  $^{124}\text{Antimon}$* . Mittels eines magnet. Spektrometers wurde die durch langsame Neu-



tronen hervorgerufene Strahlung untersucht. Es wurden folgende  $\gamma$ -Strahlenenergien gefunden: 2,062; 1,708; 0,714; 0,650 u. 0,603 MeV. Eine Analyse nach der FERMI'schen Theorie ergibt 5 Gruppen mit den Endpunkten u. relativen Häufigkeiten: 2,37 MeV, 21%; 1,62 MeV, 8%; 1,00 MeV, 9%; 0,65 MeV, 44% u. 0,48 MeV, 18%. Weiter wurde eine innere Umwandlungslinie, entsprechend einem  $\gamma$ -Strahl von 0,603 MeV, gefunden. Ein  $\gamma$ -Strahl, der dem  $2,84^{122}\text{Sb}$  entspricht, hat eine Energie von 0,568 MeV. (Physic. Rev. [2] 73, 1142—48. 15/5. 1948. Bloomington, Univ.) 286.90

B. G. Dsantijew und M. B. Neiman, *Radioaktive Jodisotope*. Übersicht (88 zitierte Literaturstellen von 1934—1947). (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 35, 154—85. Juni 1948.) 421.90

M. L. Pool und N. L. Krisberg, *Radioaktives Cer und Praseodym*. Dem  $^{139}\text{Ce}$  wird eine Halbwertszeit von  $140 \pm 1$  Tagen zugeschrieben. Es zerfällt durch K-Elektroneneinfang in  $^{139}\text{La}$  u. sendet 2  $\gamma$ -Strahlen mit 0,184 u. 0,8 MeV aus. Der 0,184 MeV- $\gamma$ -Strahl ergibt innere Umwandlungen mit Elektronen von 0,145 u. 0,178 MeV.  $^{141}\text{Ce}$  mit einer Halbwertszeit von  $30,6 \pm 0,7$  Tagen zerfällt unter  $\beta$ -Emission mit 0,66 MeV u. einem  $\gamma$ -Strahl von 0,2 MeV zum stabilen  $^{141}\text{Pr}$ .  $^{143}\text{Ce}$  mit einer Halbwertszeit von  $1,4 \pm 0,1$  Tagen zerfällt unter  $\beta$ -Emission von 1,3 MeV u.  $\gamma$ -Emission von 0,6 MeV zu  $^{143}\text{Pr}$ . Das  $^{143}\text{Pr}$  mit einer Halbwertszeit von  $13,5 \pm 0,1$  Tagen zerfällt unter  $\beta$ -Emission von 0,83 MeV zu stabilem  $^{143}\text{Nd}$ . Das Verhältnis der Sättigungsintensitäten der Rkk.  $^{142}\text{Ce}(d,n)^{142}\text{Pr}$  u.  $^{142}\text{Ce}(d,2n)^{142}\text{Pr}$  beträgt 2,9. (Physic. Rev. [2] 73, 1035 bis 1041. 1/5. 1948. Columbus, Univ., Mendenhall Labor.) 286.90

N. L. Krisberg, M. L. Pool und Carl T. Hibdon, *Radioaktives Europium, Gadolinium und Terbium*. Durch Neutronenbestrahlung von Gd wurden Aktivitäten mit einer Halbwertszeit von  $18,0 \pm 0,2$  Stdn. u. einer schwächeren von  $5,5 \pm 0,2$  Tagen gefunden. Die  $18^0$ -Aktivität zerfällt unter  $\beta$ -Emission von 0,85 MeV u.  $\gamma$ -Emission von 0,3 MeV. Die  $5,5^1$ -Aktivität zerfällt unter  $\beta$ -Emission von 0,5 MeV u.  $\gamma$ -Emission von 1,28 MeV. Weder die  $18^0$ - noch die  $5,5^1$ -Aktivität wird durch schnelle Neutronenbestrahlung von Dy erzeugt, doch scheinen sie durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen von Dy zu entstehen. Beiden Aktivitäten wird die M. 161 zugeschrieben. Eine Aktivität mit einer minimalen Halbwertszeit von 20 Jahren u. eine mit einer von 75 Tagen wurden durch Deutonenbestrahlung von Eu erhalten. Die  $20^a$ -Aktivität zerfällt unter  $\beta$ -Emission von 1,4 MeV u.  $\gamma$ -Strahlung. Die  $75^d$ -Aktivität ist wahrscheinlich  $^{153}\text{Gd}$  u. die  $20^a$ -Aktivität  $^{154}\text{Eu}$  zuzuschreiben. (Physic. Rev. [2] 74, 44—47. 1/7. 1948. Columbus, Univ.; Boulder, Colo., Univ.) 286.90

D. T. Eggen und M. L. Pool, *Radioaktive Isotope von Ru und Tc*. Wenn Mo mit  $\alpha$ -Teilchen bestrahlt wird, werden 2 neue Isotope von Ru u. Tc beobachtet. Die Ru-Aktivität zerfällt mit einer Halbwertszeit von  $1,65 \pm 0,05$  Stdn. unter Positronen-, Röntgenstrahlen- u.  $\gamma$ -Strahlenemission mit 1,1; 0,7 u. 0,95 MeV. Die Ru-Aktivität kann auch durch Bestrahlung von Ru mit schnellen Neutronen erhalten werden. Die Tc-Aktivität zerfällt mit einer Halbwertszeit von  $20,0 \pm 0,5$  Stdn. u. emittiert Röntgenstrahlen von  $0,7 \text{ \AA}$  u.  $\gamma$ -Strahlen mit 0,78 MeV. Die Tc-Aktivität wird auch durch Protonenbestrahlung von Mo erhalten. Die  $1,65^b$  u.  $20^b$ -Aktivitäten können  $^{95}\text{Ru}$  u.  $^{95}\text{Tc}$  zugeschrieben werden. (Physic. Rev. [2] 74, 57—62. 1/7. 1948. Columbus, Univ., Dep. of Phys.) 286.90

Ilse Ackermann, *Zur Struktur von Glas*. Vf. gibt eine Tabelle der Beugungsbilder für Glas u. Cristobalit nach eigenen Messungen u. denen von WARREN. Dabei erscheint die annähernde Übereinstimmung aller bei Glas vorkommenden d-Werte mit den Cristobalitwerten mehr als zufällig. Außerdem entspricht die Intensität des zweiten starken Ringes im Glasdiagramm einem starken Ring im Cristobalitdiagramm. Andererseits ist nicht zu verstehen, daß gewisse starke Krystallexe sich im Glasdiagramm nicht finden. Die Diskussion der Tabelle führt Vf. zu dem Ergebnis, daß es bei Glas wie bei Fl. u. Gasen keinen Sinn mehr hat, von „Netzebenenreflexion“ u. „Netzebenenabständen“ zu reden. Nicht mehr der Abstand von Netzebenen, sondern allein der gegenseitige Abstand von Atomen ist von Bedeutung für das Zustandekommen von Beugungsmaxima u. -minima. Die Strukturunters. verwendeter Glasfolien wegen ihrer Brauchbarkeit als Trägerfolien hat ergeben, daß gar keine zusammenarbeitenden Netzebenen mehr vorhanden sind. (Optik [Stuttgart] 3, 47—52. 1948.) 330.143

S. M. Cox, *Altern des Glases*. Die Relaxation der Spannungen in Glas während der Alterung folgt nicht der MAXWELL'schen Relaxationsgleichung. Nach ADAMS u. WILLIAMSON (1933) ist die reziproke Spannung proportional der Zeit. LITTLETON u. LILLIE (1933/1934) haben die Zähigkeit als Funktion der Zeit angesetzt. Es ist auch der Be-

griff einer „mol.“ Zähigkeit eingeführt worden. Ferner ist eine Abhängigkeit der Zähigkeit vom Gleichgewichtszustand des Glases angenommen worden. Unter Heranziehen der Anschauung, daß sich ähnlich wie beim Wachsen eines Krystalls Ionen-Doppelschichten (auch Löcher genannt, DOUGLAS 1946) ausbilden, kann für die Spannungsrelaxation abgeleitet werden:  $\log S_0/S = a \cdot t + b \log [1 + D(1 - \exp. W \cdot t)]$  oder bei kleinem  $W$  u. nicht zu langer Zeit  $\log S_0/S = a \cdot t + b \log (1 + ct)$ , wobei  $S_0$  die Anfangsspannung u.  $S$  die zur Zeit  $t$  ist.  $a$  ist umgekehrt proportional der Zähigkeit, ohne zeitliche Änderung der letzteren. Der erste Term rechter Hand ist der MAXWELLSCHEN Gleichung ähnlich, unterscheidet sich aber durch einen Nachhinkfaktor bzgl. des Druckgleichgewichts der Spannungen. MOREYS (1935) Unterss. an Pyrexglas, die sich über 2 Jahre erstrecken, werden am Anfang u. am Ende der Kurve durch die vereinfachte Formel ( $\log$  Doppelbrechung gegen  $\log$  Zeit) dargestellt. In der Mitte aber liegen die Beobachtungspunkte unter der theoret. Kurve u. werden in diesem Bereich teilweise durch das ADAMS-WILLIAMSONSCHE Gesetz dargestellt. Wenn das auch von geringer theoret. Bedeutung ist, so liegen doch gerade diese Punkte in einem Zeitbereich, der von praktischem Wert ist. (Nature [London] 161, 401—02. 13/3. 1948.) 322.143

G. RUSS und W. RUSTON, *Elektronenmikroskopische Untersuchung von Aktivkohlen*. Elektronenmkr. Unterss. von in der Koll.-Mühle feinst gemahlene u. mittels ARDENNESCHEN Vibrators in Xylol suspendierten Kohlen (Gasadsorptionskohle Degea 106 [I], Pulverkohle Norit-Supra [II] u. vom Vf. aus Saccharose hergestellter Zuckerkohle) zur Aufklärung ihrer Mikroporenstruktur (Mikroporen  $\sim 10^{-7}$  cm; deutlicher Unterschied in Kornform u. Porenstruktur zwischen I u. II). Vff. können die Wrkg. der Aktivierung der Kohlen (Erhöhung des Adsorptionsvermögens bis zum Fünffachen) durch langsames Abbrennen im  $CO_2$ -Strom bei ca. 950° direkt sichtbar machen. (Mh. Chem. 78, 193—99. März 1948. Zell am See-Thumersbach.) 401.146

C. E. HALL, *Dunkelfeldelektronenmikroskopie*. II. Mitt. *Untersuchungen von kolloidaler Kohle*. (I. vgl. C. 1948, II. 1378.) Einige handelsübliche Kohlenproben wurden im Elektronenmikroskop im Dunkelfeld untersucht. Die anomalen Intensitäten der Dunkelfeldbilder werden als Ergebnis der kohärenten Streuung an parallelen Schichten der Graphitebenen erklärt. Das Verh. von Rußen, die bei Verarbeitung in Gummi sehr verschied. Eigg. aufweisen, wurde im Dunkelfeld untersucht. Größe u. relative Orientierung der Einzelkristallite zur Teilchenoberfläche variiert von Sorte zu Sorte. Beziehungen zwischen den beobachteten Strukturen u. den Eigg. der Ruße hinsichtlich der Gummifabrikation konnten noch nicht sicher nachgewiesen werden, lassen sich aber bei Weiterführung der Unterss. wahrscheinlich finden. (J. appl. Physics 19, 271—77. März 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 317.146

JOHN H. L. WATSON, WILFRIED HELLER und WESLEY WOJCIOWICZ, *Morphologische Änderungen „Tactoid“-bildender Partikel*. Kolloidal verteiltes  $FeOOH$  sowie Wolframsäure werden hinsichtlich der räumlichen Verteilung ihrer Partikel sowie in bezug auf deren Größe mittels Elektronen- u. Lichtmikroskop (unter Benutzung polarisierten Lichtes) untersucht. Man beobachtet zuerst stark elektronendurchlässige Plättchen ellipt. Form. Anfangsgröße: 0,2—0,3  $\mu$ . Diese „Kerne“ wachsen schnell u. zeigen dann schwache Doppelbrechung. Die Konturen der Partikel sind oft nicht glatt, sondern zeigen Zahnung an den Rädern (Zahnlänge weniger als 400 Å). Bzgl. der Deutung dieser Gestaltänderungen kann Endgültiges von den Vff. nicht gesagt werden, verschied. Möglichkeiten werden diskutiert. — Nach einer gewissen Alterung treten außerdem extrem dünne reguläre Mikrokristalle im Bild auf. Die beiden unterschiedlichen Typen von Mikroteilchen treten sowohl im Elektronen- wie im Lichtbild auf. Es finden sich schließlich in den Bildern noch Teilchentypen, die in ihren Eigg. zwischen den beiden erstgenannten stehen. (J. chem. Physics 16, 997—98. Okt. 1948. Detroit, Mich., Univ., Chem. Dep.) 251.146

WILFRIED HELLER, WESLEY WOJCIOWICZ und JOHN H. L. WATSON, *Isotherme und nicht-isotherme Transformationen von „Tactoid“-bildenden Partikeln von Wolframsäure*. Die in der vorst. Veröffentlichung gefundenen Partikeltypen entwickeln sich in zeitlicher Folge auseinander, wie eine weitergehende Unters. an einer Lsg. von Wolframsäure zeigte. Mit fortschreitender Beobachtungszeit nimmt die H.-Ionenkonz. beträchtlich ab. Je kleiner die letztere anfänglich ist, desto schneller gehen die morpholog. Änderungen vor sich u. desto geringer ist die Größe der Teilchen im Endzustand. Die bisher wiedergegebenen Beobachtungen sind bei konstanter Temp. (25°) gewonnen. Im nicht-isothermen Fall (Elektronenbombardement oder therm. Aufheizung bis zu 650°) werden die auftretenden Änderungen bzgl. der Größe u. der Gestalt der Partikel gleichfalls untersucht u. es wird gezeigt, daß dabei Wolframsäure unter W.-Abgabe zu Wolframoxyd abgebaut wird. (J. chem. Physics 16, 998—99. Okt. 1948. Detroit, Mich., Wayne Univ., Chem. Dep. and Henry-Ford-Hosp., Inst. for Med. Res.) 251.146

John H. L. Watson, Wilfried Heller und Wesley Wojtowicz, *Direkte elektronenmikroskopische Dickenbestimmung an ultramikroskopisch dünnen Kristallplättchen*. Schattenmkr. Unters. an den in den vorst. Ref. genannten Teilchen ergaben für die zuerst genannten Partikel ellipt. Typs folgende Meßwerte: Große Achse: 11,7  $\mu$ , kleine Achse: 4,05  $\mu$ , Dicke der Plättchen: 0,15  $\mu$ . Für die zeitlich später im Bild auftretenden rechteckigen Teilchen wurden erhalten: Länge: 2,27  $\mu$ , Breite: 0,75  $\mu$ , Dicke: 0,044  $\mu$ . Die Meßwerte werden auf verschied. experimentellen Wegen bestätigt, die ermittelten Werte werden im einzelnen diskutiert. (J. chem. Physics 16. 999—1000. Okt. 1948. Detroit, Mich., Henry-Ford-Hosp., Inst. for Med. Res. and Wayne Univ., Chem. Dep.) 251.146

Rose C. L. Mooney, *Kristallstrukturen einer Reihe von Phosphaten der seltenen Erden*. Röntgenograph. untersucht wurden die Phosphate der dreiwertigen seltenen Erden La, Ce, Pr u. Nd. Die Kristalle erwiesen sich als dimorph, die eine Phase ist monoklin u. ist isomorph mit dem Mineral Monazit, während die andere hexagonal ist u. einen neuen Strukturtyp darstellt. Die hexagonale geht bei mäßig hohen Temp. leicht in die monokline Form über. Die drei hexagonalen Zellen haben die folgenden Dimensionen: LaPO<sub>4</sub> a = 7,081  $\pm$  0,005 Å, c = 6,468  $\pm$  0,008 Å, c/a = 0,9134,  $\rho$  = 4,122 g/ccm; CePO<sub>4</sub> a = 7,055  $\pm$  0,003 Å, c = 6,439  $\pm$  0,005 Å, c/a = 0,9127,  $\rho$  = 4,193 g/ccm; NdPO<sub>4</sub> a = 6,98  $\pm$  0,01 Å, c = 6,34  $\pm$  0,02 Å, c/a = 0,9083,  $\rho$  = 4,328 g/ccm. Raumgruppe ist D<sub>3h</sub>—C 3,21 (D<sub>3h</sub><sup>6</sup>). Die Strukturklärung wurde an CePO<sub>4</sub> durchgeführt. Bei drei Moll. in der Zelle liegen 3 Ce in  $x0^{5/6}$ ;  $0x^{1/6}$ ;  $\bar{x}\bar{x}^{1/2}$  mit  $x = 1/2$ , 3P in  $x^{1/3}0$ ;  $0xx^{2/3}$ ;  $\bar{x}\bar{x}0$  mit  $x = 1/2$  zweimal je 6 O in xyz;  $\bar{y}$ ,  $x-y$ ,  $1/3-z$ ;  $y-x$ ,  $x$ ,  $2/3+z$ ;  $yxz$ ;  $x$ ,  $y-x$ ,  $1/3-z$ ;  $x-y$ ,  $\bar{y}$ ,  $2/3-z$  mit  $x_0 = 0,446$ ,  $y_0 = 0,147$ ,  $z_0 = 0,473$ ,  $x_0 = 0,554$ ,  $y_0 = 0,853$ ,  $z_0 = 0,473$ . In dieser Struktur ist das Ce koordiniert mit 4 O in 2,30 Å u. 4 O in 2,66 Å Entfernung derart, daß offene Kanäle parallel der hexagonalen Achse gebildet werden. Die Ggw. von zeolith. W. in diesen Kanälen ist wahrscheinlich notwendig zur Stabilisierung der Struktur. — In der monoklinen Form enthält die Elementarzelle 4 Moll. XPO<sub>4</sub>; Raumgruppe ist C<sub>2h</sub><sup>2h</sup>—P2<sub>1</sub>/n. Sämtliche Atome liegen in der allgemeinen Punktlage xyz;  $1/2-x$ ,  $1/2+y$ ,  $1/2-z$ ;  $\bar{xy}z$ ;  $1/2+x$ ,  $1/2-y$ ,  $1/2+z$ . Folgende Elementarkörperdimensionen wurden gefunden: LaPO<sub>4</sub> a = 6,89  $\pm$  0,02 Å, b = 7,05  $\pm$  0,02 Å, c = 6,48  $\pm$  0,02 Å,  $\beta$  = 103°34'  $\pm$  15',  $\rho$  = 5,087 g/ccm; CePO<sub>4</sub> a = 6,76, b = 7,00, c = 6,44 Å,  $\beta$  = 103°38',  $\rho$  = 5,234 g/ccm; PrPO<sub>4</sub> a = 6,75, b = 6,94, c = 6,40 Å,  $\beta$  = 103°21',  $\rho$  = 5,344 g/ccm; NdPO<sub>4</sub> a = 6,71, b = 6,92, c = 6,36 Å,  $\beta$  = 103°28',  $\rho$  = 5,500 g/ccm (Genauigkeit stets  $\pm 0,02$  Å bzw.  $\pm 15'$ ). Für CePO<sub>4</sub> ergeben sich die folgenden Parameter: Ce x = 0,292, y = 0,156, z = 0,083, P 0,292; 0,156; 0,581; O<sub>1</sub> 0,211; 0,990; 0,423; O<sub>2</sub> 0,374; 0,323; 0,464; O<sub>3</sub> 0,467; 0,786; 0,765; O<sub>4</sub> 0,116; 0,235; 0,680. Ce ist koordiniert mit 8 O-Atomen, vier in einem Abstand von im Mittel 2,37 Å u. vier weiteren in einem Abstand von 2,66 Å. (J. chem. Physics 16. 1003. Okt. 1948. New Orleans, La., Tulane Univ. Newcomb Coll.) 110.147

G. W. Brindley und J. Méring, *Bandartige Röntgenreflexionen von Tonmineralien*. Der auf den Röntgenaufnahmen mancher Tonminerale wie Montmorillonit u. Halloysit, beobachtete bandartige Charakter einiger Interferenzen wird zurückgeführt auf eine regellose Packung von zweidimensionalen Silicatschichten. Vff. leiten theoret. Ausdrücke ab, die die Intensitätsverteilung dieser bandartigen Interferenzen wiederzugeben in der Lage sind. (Nature [London] 161. 774—75. 15/5. 1948. Leeds, Univ., Phys. Labor.) 110.147

Theodor Seel, Vorlesungen über Kernphysik. Wien: Deuticke. 1948. (VI+177 S. m. Fig.) 8°. S 45.—  
H. Watzlawek, Lehrbuch der technischen Kernphysik. Wien: Deuticke. 1948. (XV+324 S. m. 19 gez. gef. Bl. in Tasche.) 8°. S 120.—

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

Lennart Huld, *Berechnung des chemischen Gleichgewichtes und der Temperaturionisation der Luft im elektrischen Lichtbogen*. Die Ionisation in der Säule einer Bogenentladung ist nach der vielfach bestätigten COMPTONSchen Bogenentladungstheorie eine Folge der dort herrschenden hohen Temperatur. Ionisation u. Rekombination eines Atoms oder Mol. werden wie andere chem. Rkk durch das Massenwirkungsgesetz geregelt. Wendet man dieses auf die Ionisation an, so ergibt sich die SAHA-Gleichung, nach der für die Größe der Ionisation neben der Bogenemp. die Ionisierungsspannung von entscheidender Bedeutung ist. Der Vf. hat aus der SAHA-Gleichung unter plausibler Beschränkung auf ein- u. zweiatomige Moll. u. unter Benutzung der besten spektroskop. Daten das chem. Gleichgewicht der atmosphär. Luft, einschließlich der Ionisation, für das in Lichtbögen in Frage kommende Temp.-Intervall (3500—7000° absol.) be-

rechnet. Diagramme zeigen die Partialdrucke von N, O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. NO sowie die Anteile der verschied. Mol.-Sorten an der Gesamtionisation in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus der letzteren Darst. geht hervor, daß noch bei 5000° absol. prakt. sämtliche Elektronen vom NO gelöst werden, während von da an mit steigender Temp. die Beiträge an N<sup>+</sup> u. O<sup>+</sup> auf Kosten des NO<sup>+</sup> wachsen. Die partiellen Ionendrucke von N<sub>2</sub><sup>+</sup> u. O<sub>2</sub><sup>+</sup> sind stets gering. Der so unter Berücksichtigung des chem. Zustandes der Luft berechnete Elektronendruck liegt in derselben Größenordnung u. zeigt etwa denselben Verlauf wie eine den Messungen angepaßte Kurve von ORNSTEIN u. Mitarbeitern. Auch noch unveröffentlichte spektroskop. Messungen des Elektronendruckes an Bögen in möglichst sauberer Luft sollen nach einer Bemerkung des Vf. genügende Übereinstimmung zeigen. Der berechnete Elektronendruck stellt allerdings einen unteren Grenzwert dar, da den leicht ionisierbaren Elektrodendämpfen (Verunreinigungen wie Na, Ca usw. in den Kohlen, die die „effektive Ionisierungsspannung“ vielleicht noch herabsetzen könnten) nicht Rechnung getragen ist. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 34, Nr. 30. 1—9. April 1948. Stockholm, Univ., Physikal. Inst.) 283.163

Herbert B. Callen, *Die Anwendung von Onsagers Reziprozitätsbeziehungen auf thermoelektrische, thermomagnetische und galvanomagnetische Effekte*. Eine Analyse der thermoelekt., thermomagnet. u. galvanomagnet. Effekte mit Hilfe der Reziprozitätsbeziehungen von ONSAGER führt zu einer einfachen u. anschaulichen Deutung der thermoelekt. Effekte, liefert eine Ableitung der KELVINSchen Gleichungen u. beantwortet die lang offene Frage nach dem Bestehen von Zusammenhängen zwischen den Effekten in einem magnet. Feld. Es werden zwei unabhängige Beziehungen zwischen den acht üblicherweise definierten Koeffizienten im Magnetfeld nachgewiesen, von denen die eine bereits früher von BRIDGMAN angegeben worden ist; die zweite Beziehung wird erörtert. Ferner werden gewisse allg. Bemerkungen zur Frage des Anwendungsbereichs der ONSAGERSchen Beziehungen gemacht. (Physic. Rev. [2] 73. 1349—58. 1/6. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.) 283.165

H. B. Callen, *Das Vorhandensein von Beziehungen zwischen den thermomagnetischen und galvanomagnetischen Koeffizienten*. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1248. 15/5. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 110.165

W. E. Danforth und W. E. Ramsey, *Abfall der Thermionenemission von mit Barium-Strontium-Oxyd bedeckten Kathoden während raumladungsbegrenztem Betrieb*. Untersucht wurde die wahre kathod. Emissionskapazität unter Bedingungen, bei denen die Raumladung begrenzt war. Es wurde gefunden, daß ein relativ kleiner raumladungsbegrenzter Strom die wahre Emissionskapazität herabsetzen kann, obgleich dieser Strom während der ganzen Zeit konstant bleibt. Die weiteren Unterss. ergaben, daß die Abfallcharakteristik in einer gegebenen Röhre nicht konstant ist: der Abfall kann anfänglich ganz fehlen u. sich erst während des Betriebs entwickeln. Zur Beschreibung der Zerfallskurve über den ganzen Bereich benötigt man wenigstens zwei Exponentialfunktionen, welche Zeitkonstanten enthalten. (Physic. Rev. [2] 73. 1244—45. 15/5. 1948. Bartol Res. Found.) 110.165

K. Lark-Horovitz, E. Bleuler, R. Davis und D. Tendam, *Mit Deutonen bombardierte Halbleiter*. Reines Ge u. Ge-Halbleiter vom P- u. N-Typ wurden mit ~ 10 MeV-Deutonen bombardiert. Während der Widerstand des reinen Ge u. der P-Typ-Proben abnahm, zeigten die Halbleiter vom N-Typ die Tendenz einer Umwandlung in den P-Typ unter gleichzeitiger Zunahme des Widerstandes. Diese kurz nach dem Beschießen beobachteten Effekte blieben auch erhalten, wenn die Radioaktivität der Proben verschwunden waren. Rektifikation u. Photoeffekte ändern sich nach dem Beschießen mit der Vorzeichenänderung des Trägers. Aus der gemessenen Radioaktivität der bombardierten Proben, dem Deutonenstrom u. der aus der COULOMB-Streuung berechneten Anzahl der Zusammenstöße konnten der Einfl. neuer Verunreinigungszentren, die eingefangenen H-Atome u. die durch Zusammenstoß erzeugten Gitterdefekte abgeschätzt werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1256. 15/5. 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) 110.165

J. Bardeen und W. H. Brattain, *Der Transistor, eine Halbleitertriode*. Vf. erfinden einen Ersatz für Vakuumelektronenröhren im sogenannten Transistor. Dieser besteht aus einem zum Halbleiter präparierten Germaniumblock, auf dessen Oberseite im Abstand von 0,025 cm 2 Elektroden, der Emitter u. der Collector, punktförmig, auf dessen Unterseite eine Elektrode mit großer Fläche als Basis angebracht sind. Zwischen Emitter u. Basis liegt eine kleine Spannung, die einen nach mAmp zu messenden Strom erzeugt; zwischen Collector u. Basis liegt eine höhere Spannung mit umgekehrtem Vorzeichen, groß genug, um einen Strom gleich oder größer im Collectorkreis zu er-

zeugen. Eine Änderung im Emitterstrom bewirkt eine entsprechende im Collectorstrom. Es entsprechen z. B.  $0,3 \cdot 10^{-3}$  Amp Emitterstrom bei 0,1 V Emitterspannung  $2,6 \cdot 10^{-3}$  Amp Collectorstrom bei  $-10$  V Collectorspannung. Der Transistor arbeitete noch bei  $10^7$  Hz. (Physic. Rev. [2] 74, 230—31. 15/7. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 287.165

W. H. Brattain und J. Bardeen, *Die Natur des Stromes in der Vorwärtsrichtung bei Germaniumpunktkontakten.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchten die Stromstärken an Ge-Halbleiter, die weit größer sind, als aus den vorhandenen Widerstandsverhältnissen anzunehmen ist. Es wird die Möglichkeit erörtert, daß zwei unterschiedliche Krystallarten auf dem gleichen Ge-Block den Effekt verursachen. (Physic. Rev. [2] 74, 231—32. 15/7. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 287.165

W. Shockley und G. L. Pearson, *Modulation der Leitfähigkeit dünner Halbleiterschichten durch Oberflächenladungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellen theoret. Überlegungen an Halbleiterproblemen, bes. an Ge, an u. finden, daß sich die Leitfähigkeit mit der Belegung der Oberfläche ändert. Vergleichsmessungen wurden durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 74, 232—33. 15/7. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 287.165

Wayne Scanlon und K. Lark-Horovitz, *Galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte in Tellur.* Der transversale HALL-Effekt kann durch andere galvanomagnet. oder thermomagnet. Effekte verdeckt werden, die auch einen Beitrag zu der EK. liefern. In Te sind die transversalen Effekte außergewöhnlich groß u. beeinflussen sichtbar den wahren HALL-Effekt. Untersucht wurden auch die longitudinalen Effekte; sie sind jedoch nur so gering, daß sie die gemessene HALL-EK. nicht verändern. Gefunden wurde, daß der NERNST-Effekt einen maximalen Wert bei etwa  $130^\circ$  besitzt u. daß er unterhalb  $30^\circ$  u. oberhalb  $300^\circ$  zu vernachlässigen ist. Der Effekt von ETTINGHAUSEN besitzt ein Maximum bei etwa  $160^\circ$ ; beiderseits des Maximums nimmt er sehr schnell bis zu Null ab. Das Vorzeichen des Effektes war in dem ganzen untersuchten Temp.-Gebiet positiv. Da die thermoelekt. Kraft in dem gesamten untersuchten Temp.-Gebiet sich als positiv erwies, erzeugte die ETTINGHAUSEN'SCHE Temp.-Differenz eine EK., die in ihrer Richtung entgegengesetzt war zu der positiven HALL'SCHEN EK. Die maximale EK., die aus dem ETTINGHAUSEN-Effekt resultierte, trat in dem Temp.-Gebiet auf, in dem der scheinbare HALL-Koeff. die doppelte anomale Umkehr des Vorzeichens von positiv zu negativ u. zurück wieder zu positiv zeigte. Nach Korrektur der HALL-Daten für den ETTINGHAUSEN-Effekt trat keine Vorzeichenänderung ein. (Physic. Rev. [2] 73, 1256—57. 15/5. 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) 110.165

V. A. Johnson und K. Lark-Horovitz, *Theorie der Nernst- und Ettinghauseneffekte in Halbleitern bei hohen Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie nachgewiesen werden konnte (vgl. l. c.), existiert in Te bei hohen Temp. ein großer ETTINGHAUSEN-Effekt. Die früheren Theorien der galvanomagnet. u. thermomagnet. Phänomene sind nur in dem Temp.-Gebiet der Verunreinigungen gültig, während die neue Theorie sowohl Elektronen wie Leerstellen in Betracht zieht. Der NERNST-Koeff. wurde hergeleitet durch Berechnung des transversalen elektr. Feldes, das erzeugt wird durch einen Wärmestrom, der durch eine Probe in einer Richtung senkrecht zu einem magnet. Feld fließt. Die Dichte des Wärmestroms wurde erhalten unter der Voraussetzung, daß kein transversaler Temp.-Gradient, kein longitudinales elektr. Feld noch ein transversaler elektr. Strom auftreten. Berechnet wurde ebenfalls der ETTINGHAUSEN-Koeffizient. (Physic. Rev. [2] 73, 1257. 15/5. 1948. Purdue Univ.) 110.165

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

F. Häberli, *Die physikalische Dimension der Temperatur.* Physikal. Dimensionen sollen eindeutig sein, mit Hilfe der Regel der dimensionellen Kohärenz sollen sich abgegliche Einheitssysteme aufbauen lassen u. es soll möglich sein, die qualitative Richtigkeit physikal. Größengleichungen zu kontrollieren. Zur Erfüllung dieser Forderungen benötigt die Thermik einer neuen Grunddimension. Das Mol.-Gew. wird als physikal. Größe sowie der Begriff des „Partikels“ eingeführt. Für die Temp. ergibt sich dann als Dimension eine Energie pro Partikel. Die Dimensionsformeln der wichtigsten therm. Größen werden gegeben. Auf Grund der Dimensionsformeln werden mit Hilfe der Regel der dimensionellen Kohärenz zwei abgegliche Einheitssysteme entworfen, die für Größengleichungen anwendbar sind: Erweiterung des cgs- u. des GEORGI-Maßsystems auf das therm. Gebiet. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14, 97—108. April 1948. Baden.) 205.179

W. P. Peschkow und K. N. Sinowjewa, *Der zweite Schall von He II bei erhöhten Drucken*. Es werden die Ausbreitungsgeschwindigkeit des zweiten Schalls im ganzen Existenzgebiet des He II von 1,3° K ab gemessen (maximaler Druck ~ 30—40 at) u. die Diagramme für den Übergang von He II in He I u. festes He bestimmt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 438—43. Mai 1948. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 421.179

Je. M. Lifschitz, *Theorie des supraflüssigen He II*. Ausführliche Behandlung des suprafl. He II als Quanten-Fl. u. der daraus folgenden thermodynam., hydrodynam., akust. (Schallausbreitung) u. opt. (Lichtstreuung) Eig., sowie der Zähigkeit. Krit. Stellungnahme bes. zu den Arbeiten von TRIZA. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 34. 512—59. April 1948.) 421.179

E. L. Andronikaschwili, *Temperaturabhängigkeit der normalen Dichte von He II*. Mit Hilfe der in der früheren Arbeit des Vf. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 16. [1946.] 780) beschriebenen Meth. der Änderung des Trägheitsmomentes paralleler, in He II getauchter Scheibchen, werden die Temp.-Abhängigkeit der D. der normalen Komponente von He II, sowie die Eindringtiefe [ $\lambda = (2 \eta / \rho n \omega)^{1/2}$ ] im Temp.-Bereich vom  $\lambda$ -Punkt bis 1,34° K bestimmt. Für T 2,2° K ist  $\rho_n / \rho = 1,00$ ;  $\lambda = 4,8 \cdot 10^{-2}$  cm. Für T 1,8° K ist  $\rho_n / \rho = 0,34$ ;  $\lambda = 4,3 \cdot 10^{-2}$  cm. Für T 1,34° K ist  $\rho_n / \rho = 0,05$ ;  $\lambda = 12,4 \cdot 10^{-2}$  cm. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 424—28. Mai 1948. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 421.179

E. L. Andronikaschwili, *Untersuchung der Zähigkeit der normalen Komponente von He II*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der Beobachtung der Dämpfung von axialen Drehschwingungen schwerer Scheiben wird die Zähigkeit der normalen Komponente von He II im Temp.-Bereich vom  $\lambda$ -Punkt bis zu 1,32° K gemessen (vgl. nebenst. Tabelle) u. ein Erklärungsvers. für den unerwarteten Wiederanstieg der Zähigkeit für Temp. unterhalb 1,6° K gemacht. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 429—33. Mai 1948. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 421.179

T (°K)	$\eta$ ( $10^{-5}$ P)
2,2	2,5
2,0	0,6
1,8	0,2
1,6	0,2
1,4	1,3
1,32	2,1

Stéfan Procopiu, *Spezifische Wärmen von Verbindungen im flüssigen und festen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes, Schmelz- und Assoziationswärmen*. Bei Elementen beträgt der Unterschied der Molwärme im fl. u. festen Zustand  $\Delta C = 2$  cal, bei organ. Verbb. n cal, wobei n die Zahl der Atome im Mol. bedeutet u. Assoziation nicht vorhanden sein darf. Demnach ist jeder Freiheitsgrad des Mol. mit einer Calorie beteiligt. Die Schmelzentropie ist etwa gleich T $\Delta C$ . Bei assoziierten Verbb., wie z. B. Alkoholen, ist die Assoziationswärme zur eigentlichen Schmelzwärme zuzufügen, damit die Beziehungen erhalten bleiben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1001—02. 22/3. 1948.) 205.182

Thomas B. Douglas, *Dampfdruck von Methylsulfoxyd von 20—50°*. Berechnung der Verdampfungswärme. Der Dampfdruck von Methylsulfoxyd wird nach der Überführungsmeth. mit Luft im Temp.-Bereich von 20—50° bestimmt; durch die Gleichung  $\log p = 26,49 558 - 3539,32/T - 6,00 000 \log T$  wird er mit einem durchschnittlichem Fehler von  $\pm 0,15\%$  wiedergegeben. Die mol. Verdampfungswärme bei 25° berechnet sich danach zu  $1264 \pm 0,1$  kcal. Bei Abschätzung sämtlicher Fehlerquellen dürften die erhaltenen Dampfdruckwerte auf  $\pm 1\%$  genau sein. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2001 bis 2002. Juni 1948. Bozeman, Mont., State Coll., Dep. of Chem.) 205.183

J. G. M. Bremner und G. D. Thomas, *Die Berechnung von Resonanzenergien aus thermischen Daten*. DEWAR (vgl. Trans. Faraday Soc. 42. [1946.] 767) hat mit Hilfe der Bindungsenergien nach PAULING höhere Resonanzenergien für arom. Verbb. ermittelt als KRISTIAKOWSKY (vgl. J. Amer. chem. Soc. 58. [1937.] 831), der sie aus Hydrierungswärmen ableitete. Diese Abweichungen werden auf die nur näherungsweise gültigen Bindungsenergien von PAULING zurückgeführt, da diese z. B. auch nicht die verschied. Energieinhalte von Isomeren wiedergeben können. Es wird daher zur Berechnung der Resonanzenergien eine „Gruppen“-Meth. benutzt, z. B.:  $2 n \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot CH(R) \cdot CH_2 \cdot CH_3 = C_6H_{11}R + 3 C_2H_6$ , wobei R verschied. Radikale darstellt. Unter Benutzung der Bildungswärmen der einzelnen Verbb. nach

ROSSINI erhalten Vff. dann aus der „Rk.“-Wärme derartiger Gleichungen Resonanzenergien, die mit denen von KISTIAKOWSKY gut übereinstimmen. Unter Benutzung von Olefinen wird der Zusammenhang mit arom. Verb. hergestellt. (Trans. Faraday Soc. 44. 338—41. Mai 1948. Billingham-on-Tees, Durham, Imperial Chemical Industries Ltd.) 205.185

Numa Manson, *Über die thermodynamische Berechnung von Flammengeschwindigkeiten*. Verss. haben ergeben, daß in Flammen ein Druckgradient vorhanden ist. Es wird nun angenommen, daß der Überdruck  $\Delta p$  des kalten Gases durch aus der Rk.-zone hineingeschossene akt. Zentren hervorgerufen wird. Zwischen der Flammengeschwindigkeit u. dem Partialdruck an atomarem H im brennenden Gas wird ein Zusammenhang angenommen, die erwähnte Druckerhöhung wird vermutlich durch H-Atome hervorgerufen. Es wird die Beziehung  $\Delta p = (T_1/2 T_2) (pH)_2$  abgeleitet, wobei sich die Indices 1 u. 2 auf das unverbrannte bzw. brennende Gas beziehen. Für die Verbrennung von H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> werden die Flammengeschwindigkeiten berechnet, sie stimmen mit den gemessenen überein. Die Ergebnisse sind auch für die quantitative Deutung der Wrkg. von Zusätzen von Wasserstoffverb. bei der Flammenrk. von Bedeutung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 226. 230—32. 19/1. 1948.) 205.190

Friedrich Broihan, *Zündung explosibler Gas-Luft-Gemische durch Funken statischer Elektrizität*. Vf. hat unter verschied. Vers.-Bedingungen Zündverss. mit explosiblen H<sub>2</sub>-, CS<sub>2</sub>-Dampf- u. Leuchtgas-Luft-Gemischen durchgeführt. Die Zündfähigkeit von H<sub>2</sub>-Luft-Gemischen hängt von der Gemischzusammensetzung ab, wobei das 30%ig. H<sub>2</sub>-Luft-Gemisch am zündwilligsten ist, jedoch hängt die Zündspannung nicht wesentlich von der Kapazität des Entladungskreises ab, u. die elektr. Energie der Kondensatoren, die zur Zündung nötig war, ist nicht konstant. Der Zündvorgang wird dabei maßgeblich durch die Form der Elektroden beeinflusst, so setzen Spitzenelektroden die Mindestzündspannung bei gleicher Kapazität gegenüber Kugelelektroden beträchtlich herab, auch die Oberflächenspannung der Elektroden beeinflusste die Zündung nicht wesentlich. Auch bei Verss. mit CS<sub>2</sub>-Dampf-Luft-Gemischen wurde das gleiche Ergebnis festgestellt. Auch bei Leuchtgas-Luft-Gemischen wurden ähnliche Verhältnisse festgestellt, doch zeigte sich, daß dieser Vorgang auch als therm. zu betrachten ist, da die Zündfähigkeit des Funkens wesentlich von seiner Wärmewrkg. abhängig ist. So trat bei einer kräftigen Spitzenentladung, die eine starke Ionisation des Gemisches bewirkte, keine Zündung ein, weil die Wärmewrkg. dieser schwachen Funkenentladung zu gering ist. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 169—75. Juli 1948. Hannover.) 206.190

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

Alfred Weisser, *Bemerkung zum Einfluß einer Ultraschallbestrahlung auf die Bildung von kolloidalem Schwefel*. Nachprüfung des Befundes von LA MER u. YATES (C. 1948. II. 21), wonach die Umwandlungsphase des bei Mischung stark verdünnter (~ 2/1000 n) Lsgg. von Natriumthiosulfat (I) u. Salzsäure (II) freiwerdenden Schwefels aus der ursprünglichen mol. Dispersion in eine kolloidale, TYNDALL-Streuung verursachende Form bei Verwendung von ultraschallbestrahltem dest. W. die 4fache Zeit benötigt, was auf eine teilweise Entfernung der als Keime dienenden Kerne gedoutet wurde. Vf. bestrahlte dest. W. mit verschied. Gasgehalten (gasfrei, mit Luft, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub> gesättigt bzw. halb gesättigt) 4 Min. mit Ultraschall von 1 MHz, fügte zu diesem schwach normale Lsg. von I u. II zu u. bestimmte die Zeit bis zum Auftreten des TYNDALL-Strahles. Nur in mit Luft oder N<sub>2</sub> gesättigtem W. stieg die Umwandlungszeit nach Bestrahlung ebenfalls auf etwa das Vierfache an, bei mit Luft nur halbgesättigtem W. dagegen nur auf etwa den doppelten Wert. Bei Sättigung mit CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He trat trotz Bestrahlung keine nennenswerte Erhöhung auf, ebenso wie bei durch Kochen unter Vakuum völlig gasfreiem bestrahltem Wasser. Da in N<sub>2</sub>-haltigem W. bei Bestrahlung in geringen Beträgen NH<sub>3</sub> u. HNO<sub>2</sub> gebildet werden soll, so dürften diese evtl. primär für die verzögernde Wrkg. auf die Bildung des kolloidalen Schwefels bei der obigen Rk. nach Verwendung von ultraschallbestrahltem, N<sub>2</sub>-haltigem W. zurückzuführen sein. (J. Colloid Sci. 3. 67—68. Febr. 1948. Washington, Naval Res. Labor.) 300.193

Gopal S. Hattiangdi, *Der Einfluß von Konzentration und Temperatur auf die Erstarrungszeit*. Die Änderung in der Erstarrungszeit (t) eines Gels in Abhängigkeit von seiner Konz. (c) u. der Temp. (T) kann durch eine empir. Gleichung der Art:  $t = a \cdot c^{-a} RT$  wiedergegeben werden. Diese Funktion ist eine modifizierte Form der Gleichung von ARRHENIUS bei konstanter Konz. für die Kinetik der Gelbildg. bei konstanter Temperatur. Der Zustand gleicher Erstarrungszeiten, wie er mit steigender Konz. bei höherer Temp. erreicht wird, ist wahrscheinlich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Konz.

der Primärteilchen u. dem Ausmaß der Bldg. von Sekundärteilchen; hierbei überwiegt der letztere Faktor bei niederen Konz. u. Temp., der erstere dagegen bei höheren. (J. Colloid Sci. 3, 207—11. Juni 1948. Los Angeles, Univ.) 116.195

William D. Harkins und Hans Oppenheimer, *Ein neuer Micellentyp: Löslichkeit durch Eindringen in den Film*. (Vgl. C. 1948. II. 1393.) HARKINS, MATTOON u. MITTELMANN (vgl. l. c.) hatten früher einen neuen Micellentyp gefunden, welcher dadurch charakterisiert war, daß ein n. langkettiger Paraffinalkohol, Amin oder ein anderes polares-nichtpolares Mol. in den Film einer Seifenmicelle eindringen kann, ohne dessen Dicke zu vergrößern. Später war noch beobachtet worden, daß bei gewissen Längen der Paraffinkette der Seife u. der polaren-nichtpolaren Verb. die Micelle sogar einige Å dünner wird als die der reinen Seife. Dieses Phänomen ist vollkommen verschieden von dem Inlösungsgehen (solubilization), bei dem die Micelle 12 Å oder mehr dicker wird, da der gelöste KW-stoff zwischen den Enden der KW-stoff-Kette angeordnet ist, während die polaren-nichtpolaren Moll. zwischen den Seifenmoll. angeordnet sind, wobei ihre polaren Gruppen gegen das W. gerichtet sind. Die Löslichkeit kann demnach auf zwei Arten erfolgen, einmal durch Inlösungsgehen u. das andere Mal durch Eindringen (penetration). Die Löslichkeit durch Eindringen ist stets größer als die andere Art. So ist z. B. die Löslichkeit durch Eindringen von Heptylalkohol in Kaliumtridecanoat ( $KC_{14}$ ) 2—5mal größer als die Löslichkeit von n-Heptan in der gleichen Seife durch das Inlösungsgehen. Ferner ist die Löslichkeit durch Eindringen von n-Dodecylalkohol u. in  $KC_{12}$  2—3mal größer als in  $KC_{14}$ , während das Inlösungsgehen von Dodecan viel größer in  $KC_{14}$  als in  $KC_{12}$  ist. Ganz allgemein ergaben sich die folgenden Schlußfolgerungen: Das Inlösungsgehen nimmt mit der Länge der KW-stoff-Kette des kolloidalen Elektrolyten zu u. nimmt ab mit der Länge der KW-stoff-Kette. Diese Abnahme steht in Zusammenhang mit der Abnahme der Aktivität des KW-stoffs mit der Kettenlänge. Die Löslichkeit durch Eindringen nimmt sehr schnell mit der Kettenlänge des Alkohols oderamins ab, da in diesem Falle auch die Aktivität der Verb. sehr schnell mit der Kettenlänge abnimmt. Substanzen, die in die Micelle eindringen, erniedrigen die krit. Micellenkonzentration. Die Geschwindigkeit der Erniedrigung mit der Filmkonz. nimmt äußerst schnell mit der Länge des Mol. zu. Inlösungsgehende Substanzen haben nur einen geringen Einfl. auf die krit. Micellenkonzentration. (J. chem. Physics 16, 1000—1002. Okt. 1948. Chicago, Ill., Univ.) 110.196

R. Morlock, *Der Begriff Oberflächenkraftfeld und einige seiner Anwendungen*. Benetzbarkeit u. Flüssigkeitsausbreitung auf Flächen können durch die klass. Theorie der Capillarität nicht befriedigend erklärt werden. Durch Einführung der Begriffe Oberflächenkraftfeld u. Zwischenflächenkraftfeld, die im einzelnen erläutert u. definiert werden, läßt sich, wie an verschied. Beispielen gezeigt wird, in vielen Fällen eine für Theorie u. Praxis zutreffendere Erklärung geben. (Peintures-Pigments-Vernis 24, 179—82. Juni 1948.) 407.198

J. V. Robinson und W. W. Woods, *Das Schäumen von Kohlenwasserstoffgemischen*. Das Schaumbildungsvermögen von einer Reihe aliph. u. aromat. KW-stoffe wird experimentell untersucht. Vf. mißt die maximale Schaumlebensdauer, d. h. die Zeit in Sek., die nötig ist, bis der Schaum vollkommen zusammengebrochen ist, die letzten Blasen verschwunden sind. Die KW-stoffe allein zeigen keine Fähigkeit zum Schäumen, die größte Schaumlebensdauer unter ihnen weist Cumol mit 1 Sek. auf, sonst ist sie stets < 1. Auch Mischungen der aliph. KW-stoffe untereinander einerseits u. aromat. andererseits haben kaum eine längere Lebensdauer als die reinen KW-stoffe (maximale Lebensdauer 1,1 Sek.), dagegen besitzen Mischungen der aliph. u. aromat. KW-stoffe ein größeres Schaumbildungsvermögen mit Lebensdauern von 1 Sek. bei 51% der Mischungen u. bei 20% mit Lebensdauern von 2,0—6,1 Sekunden. (J. phys. colloid Chem. 52, 763—66. Mai 1948. Stanford Univ., Dep. of Chem.) 311.198

H. G. Derx, *Was ist ein Dialysat?* Zustimmung zur Bemerkung von PIRIE (vgl. C. 1948. II. 809). (Nature [London] 160, 720. Nov. 1947.) 116.202

Eric G. Ball, *Was ist ein Dialysat?* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. nennt den von der Membran zurückgehaltenen Anteil „Impermeat“. (Nature [London] 161, 404. 13/3. 1948. Harvard Univ.) 116.202

Robert Darmois, *Einfluß der Temperatur auf ein kolloides System*. Nachdem in einer früheren Unters. des Vf. festgestellt wurde, daß für verd. wss. Na-Alginat-Lsg. die Kurve für  $\eta_{sp}/c$  ein Minimum aufweist, wird die  $\eta_{sp}/c$ -Best. auf c zwischen 0,5 u. 5%/<sub>100</sub> u. Temp. von 20 u. 60° ausgedehnt. Bei 60° zeigt die  $\eta_{sp}/c$ -Kurve in völliger Analogie zu der bei 20° einen Wendepunkt an der gleichen Stelle, woraus geschlossen wird, daß die Solvation in diesem Falle prakt. temperaturunabhängig ist. Dieses Ergebnis wird theoret., ausgehend von der Viscositätsgleichung nach SMOLUCHOWSKY, abgeleitet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1085—88. 31/3. 1948.) 116.204



R. S. Rivlin, *Normaler Spannungskoeffizient in Lösung von Makromolekülen*. Bei der in einer vorangehenden Mitt. des Vf. (C. 1948, II. 281) entwickelten Theorie wird neben der Viscosität  $\Theta$  ein als „normaler Spannungskoeff.“ bezeichneter Parameter  $\Psi$  eingeführt. Im Falle biegsamer Makromoll. ergibt sich für  $\Psi = \frac{4}{5} \frac{(\Delta\eta)^2}{kTN}$ , während man für starre Moll.  $\Psi = \frac{6}{5} \frac{(\Delta\eta)^2}{kTN}$  ( $N$  = Zahl der gelösten Makromoll. im ccm,  $\Delta\eta$  = Viscositätsdifferenz) erhält. Wenn auch eine genaue Meth. zur Berechnung von  $\Psi$  nicht gegeben wird, so läßt sich qualitativ zeigen, daß ein von 0 verschied. Wert von  $\Psi$  aus der Orientierung hochpolymerer Moll. in strömenden Lsgg. auftreten kann; für konz. Lsgg. ist ein meßbarer Wert des n. Spannungskoeff. zu erwarten. (Nature [London] 161. 567—68. 10/4. 1948. Pittsburgh, Pa.) 116.204

R. B. Dow, *Die Cragoe-L-Funktion für die Viscosität von Ölen unter Druck bei bestimmten Temperaturen*. In der Viscositätsgleichung  $\eta = A \cdot e^{B/L}$ , worin  $\eta$  Viscosität,  $A$  u.  $B$  Konstanten u.  $L$  eine Funktion der Temp. u. des Druckes ist, wird  $dL/L_0 dt = \alpha$  u.  $L_0 dL/L_0^2 dp = \beta$ , worin  $\alpha$  Temperaturkoeffizient,  $\beta$  Druckkoeffizient der Viscosität,  $p$  Druck u.  $t$  Temp. bedeuten. Es zeigt sich, daß der Druckkoeffizient strukturbedingt ist, u. zwar nimmt er bei den naphthenbas. Ölen mit dem Druck weniger stark ab als bei den paraffinbas. Ölen. Es wird vermutet, daß für die Diskrepanzen zwischen Theorie u. Experiment Orientierungseffekte beim Fließen maßgebend sind. (J. Colloid Sci. 3. 99—108. Mai 1948. Washington, D. C., Navy Dep.) 147.204

Rolf Buchdahl, *Rheologie thermoplastischer Stoffe*. I. Mitt. *Polystyrol*. Mit einem Rotationsviscosimeter vom STORMER-Typ, bestehend aus einem mittels Seil u. Rolle angetriebenen zylindr. Innenkörper mit kon. Spitze u. einem mittels Wasserbad temperierbaren Außenzylinder, werden Viscositätsmessungen an einem handelsüblichen Polystyrol mit einer Grundviscosität (intrinsic-viscosity) von 0,893 u. einem Mol.-Gew. von 113 000 ausgeführt. Es werden Verformungs-Zeit-Kurven u. Scher-Spannungskurven aufgenommen, u. auch die Viscositäts-Temperatur-Funktion der Viscosität gemessen (Bereich 135—220°). Auffallend sind die Viscositäts-Zeit-Effekte, wonach bei längerer Dauer (z. B. 900 Sek.) die Deformationsgeschwindigkeit auf das 100fache ansteigen kann. Auch Erholungseffekte wurden bei geringen Deformationen (wenigen Umdrehungen) beobachtet, die verschwinden, wenn der innere Rotationskörper mehrere Umdrehungen macht. (J. Colloid Sci. 3. 87—98. Mai 1948. Springfield, Mass., Monsanto Chemical Corp., Res. Dep., Plastics Div.) 147.204

## B. Anorganische Chemie.

François Fouasson, *Beitrag zur Untersuchung der Tellursäure*. Es sind 2 Tellursäuren bekannt: die Ortho-Verb.:  $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$  u. die Meta-Verb.:  $H_5TeO_6$ . Zur Herst. der verwendeten Tellursäure wird aus Handelsware zunächst mittels  $SO_2$  das Element Te ausgefällt, das mit  $H_2O_2$  in kleinen Anteilen, erst in der Kälte, später auf dem Wasserbad, oxydiert wird. Durch Eindampfen der Lsg. erhält man Krystalle von  $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ . Für konduktometr. Messungen wird die Säure aus dest. u. darauf aus doppelt dest. W. umkrystallisiert. Das Te wird analyt. entweder als solches (durch Red. mit  $SO_2$ ) oder als  $TeO_2$  bestimmt.  $H_2TeO_4$  wird als sehr schwache Säure durch  $H_2SO_4$  aus ihren Salzen verdrängt; daher kann man Tellurate maßanalyt. bestimmen, indem man in Ggw. von Methylorange  $H_2SO_4$  zugebt u. deren Überschuß mit  $NaOH$  zurücktitriert. Die konduktometr. Neutralisation der Säure mit  $NaOH$  zeigt, daß sie der Formel  $H_5TeO_6$  entspricht, eine 6bas. Säure ist u. daß 4 Stufen, entsprechend den Salzen  $NaH_5TeO_6$ ,  $Na_2H_4TeO_6$ ,  $Na_3H_3TeO_6$  u.  $Na_4H_2TeO_6$ , auftreten. Die Thermoanalyse, die in der Messung der bei der Neutralisation auftretenden Wärmetönung besteht, bestätigt das Vorhandensein der beiden letztgenannten Salze nicht, widerspricht ihm aber auch nicht; diese Tellurate sind, entsprechend den 2 sehr kleinen Dissoziationskonstanten  $k_4$  u.  $k_6$ , zum großen Teil hydrolysiert. Die thermoanalyt. verfolgte Verdrängung der Tellursäure aus  $Na_2H_4TeO_6$  durch  $HNO_3$  u.  $CH_3COOH$  ergibt 2 Stufen, entsprechend den Verb.  $NaH_5TeO_6$  u.  $H_5TeO_6$ . Die Tellursäure unterliegt einer 1. Dissoziation gemäß der Gleichung:  $H_5TeO_6 \rightleftharpoons H_3TeO_6' + H'$ . Zur Best. der Dissoziationskonstanten werden die Äquivalentleitfähigkeiten in endlicher u. unendlicher Verdünnung der Tellursäure ermittelt u. zwar durch Messungen an Lsgg. der freien Säure u. des Salzes  $NaH_5TeO_6$ , wobei die Wanderungsgeschwindigkeit des  $Na'$  durch die des  $H'$  ersetzt wird. Die Dissoziationskonstante ( $k \cdot 10^8$ ) beträgt bei 12° 1,00; 22° 1,55; 32° 2,36; 42° 3,31; 50° 4,23. Aus den colorimetr. ermittelten  $pH$ -Werten verschied. Säurelsgg. (die bis zu einer Nor-

malität von 0,5 Methylorange gelb färben) u. mit NaOH bis zum prim. Salz neutralisierten Lsgg. errechnet sich die Dissoziationskonstante im Mittel zu  $2,82 \cdot 10^{-8}$  bei  $18^\circ$ ; der aus der Leitfähigkeit errechnete, entsprechende Wert beträgt etwa die Hälfte. Die Abweichung erklärt sich durch die Ungenauigkeit der colorimetr. gegenüber der konduktometr. Messung. Die Hydrolyse des  $\text{NaH}_5\text{TeO}_6$  beträgt 1%. Die 2. Dissoziationskonstante, ermittelt in einer 0,0415 mol.  $\text{NaH}_5\text{TeO}_6$ -Lsg. vom pH-Wert 9,1, errechnet sich zu  $k_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$  bei  $18^\circ$ . Es scheint, daß  $\text{H}_5\text{TeO}_6$  ebenso wie  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , komplexe Säuren mit mehrwertigen Alkoholen (Glycerin, Mannit, Glucose) bildet. Diese Säuren sind bei gleicher Temp. u. Konz. stärker dissoziiert als reine  $\text{H}_5\text{TeO}_6$ . Die Acidität steigt mit der Menge der eingeführten Alkohole. Diese wirken in verschied. Weise auf die beiden Dissoziationskonstanten der  $\text{H}_5\text{TeO}_6$ ; Glycerin u. Glucose erhöhen beide Konstanten; Mannit erhöht den Wert der 1. Konstanten auf das 100fache u. vermindert den der 2. Konstanten auf den 4. Teil der entsprechenden Werte der  $\text{H}_5\text{TeO}_6$ . Eine analyt. Best. der  $\text{H}_5\text{TeO}_6$  in Ggw. von viel Mannit mit NaOH u. Phenolphthalein als Indicator ist möglich, weil das Verhältnis  $k_1:k_2$  größer als  $10^4$  ist u. sich in der Nähe des 1. Äquivalenzpunktes ein scharfer Knick einstellt. Phenolphthalein rötet sich von einem pH-Wert von 8,3 an. Durch Mischung von 2—3 n Lsgg. von  $\text{H}_5\text{TeO}_6$  u. soviel NaOH, daß das Mol.-Verhältnis Lauge:Säure mindestens 2 beträgt, u. mehrstd. Stehenlassen bei  $50^\circ$  scheiden sich Krystalle von  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$  ab. Das Salz bildet sich um so rascher, je höher Temp., NaOH-Überschuß u. Konz. der Lsgg. sind. Liegt das Verhältnis jedoch unter 2, so erhält man das Salz  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Bldg. des einen oder anderen Salzes prägt sich durch Knicke in der Leitfähigkeitskurve aus. Unter  $50^\circ$  geht das wasserhaltige Salz in  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$  über. Dieses Salz verwandelt sich oberhalb  $170^\circ$  in  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$ . Bei dieser Temp. scheint  $\text{H}_5\text{TeO}_6$  in  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  überzugehen.  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist im Gegensatz zu  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$  beträchtlich in W. löslich; bei  $32^\circ$  sind 0,134 Mol/g, entsprechend 4,15 g  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in 100 ccm Lsg. enthalten. (Ann. Chimie [12] 3. 594—643. Sept./Okt. 1948.) 397.240

Fernand Gallais und Daniel Voigt, *Magnetooptische Bestimmung der Struktur der phosphorigen Säure*. Zweck der vorliegenden Unters. war, festzustellen, ob der phosphorigen Säure die Struktur I oder II zuzuschreiben sei. Zu diesem Zweck wurde das mol. magnet. Drehungsvermögen der freien Säure, ihrer Methyl-, Äthyl- u. Butylester sowie von Dimethyl- u. Diäthylphosphonat u. von Diäthyläthylphosphonat u. Dibutylbutylphosphonat gemessen. Aus den Messungen ergab sich einwandfrei, daß der Säure die Form II zukommt. Das gleiche Ergebnis wurde aus Messungen der Mol.-Refr. erhalten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 577—79. 16/2. 1948.) 110.265

Robert Klement und Karl Erler, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Silicophosphate und des Dicalciumorthosilicates*. Durch Erhitzen von Gemischen bes. der Zus. des Silicocarnotits,  $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ , auf steigende Temp. werden durch anschließend schnelles Abschrecken nacheinander die Formen des Hydroxylapatites, der Hochtemperaturform des Rhenanites,  $\text{NaCaPO}_4$ , der Hochtemperaturform des Tricalciumphosphates u. nach Erhitzen auf  $2000^\circ$  eine neue Form des Dicalciumorthosilicates erhalten. Die Erhitzungen wurden in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gefäßen vorgenommen u. durch besondere Maßnahmen der Phosphorverlust auf ein Minimum reduziert. Die Hochtemperaturform des  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  wird als isotyp mit der aufgefundenen des Dicalciumorthosilicates angesprochen (vgl. C. 1943. I. 126). Sie wurde auch aus einer Schmelze der Zus.  $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$  erhalten. Die Auffassung der Silicophosphate als Mischkrystalle mit größerem Homogenitätsbereich wird durch die Vers. erneut gestützt (vgl. C. 1943. I. 2178). Von den Präpp. wurden DEBYE-SCHERRER-Diagramme aufgenommen. (Z. anorg. Chem. 257. 173—79. Nov. 1948. München 9, Asamstr. 18.) 125.265

Simonne Caillère und Stéphane Hénin, *Über die Darstellung und einige Eigenschaften einer Reihe von Aluminathydraten*. Eine Lsg. von K-Aluminat wurde mit  $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{Mg}_2\text{Ni}$  oder Zn als Anode u. Pt als Kathode unter Zusatz einer 10%ig. NaCl-Lsg. der Elektrolyse unterworfen. Eine mkr. Unters. der erhaltenen Ndd. ergab, daß Hauptreaktionskomponente ein Aluminat war. Das Ni-haltige Prod. war apfelgrün, hatte einen Brechungsindex von 1,51, war stark doppelbrechend, zweiachsig positiv mit kleinem Achsenwinkel. Das Mg-Aluminat ist weiß, ebenfalls doppelbrechend mit  $n = 1,50$ . Die Zn-Verb. ist weißgelb u. nahezu isotrop mit  $n = 1,63$ . Röntgenograph. erscheinen alle Verb. als gut kristallisiert. Die Al-Verb. erwies sich als ident. mit Böhmit. Der Hauptnetzebenenabstand der Mg- u. Ni-Verb. beträgt etwa 7,5 Å. Sie haben ein ausgesprochen phyllit. Aussehen. Ein ähnliches Diagramm gab die Fe-Verb., während die Zn-Verb. ein vollständig anderes Diagramm lieferte. Die therm. Zers.-Kurve des Böh-

mits zeigt einen Knick beim Verlieren des hygroskop. W. u. einen Wendepunkt bei etwa 540° entsprechend dem Verlust seines Konstitutionswassers. Bis auf die Zn-Verb. zeigen die Kurven der drei anderen Verb. drei Knickpunkte; der erste entspricht der Abgabe des hygroskop. W., der zweite tritt bei 200—250° auf u. ist wahrscheinlich auf eine teilweise Abgabe des Konstitutionswassers zurückzuführen, während der dritte zwischen 300 u. 400° beobachtet wurde u. wahrscheinlich der restlichen Abgabe des Konstitutionswassers zuzuschreiben ist. Auch im Röntgendiagramm macht sich der zweite Umwandlungspunkt deutlich bemerkbar. Aus der chem. Analyse lassen sich sichere Schlußfolgerungen über die Zus. der Verb. nicht herleiten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 580—82. 16/2. 1948.) 110.302

Moise Haissinsky und Georges Bouissières, *Über die Existenz einer niedrigeren Valenz als fünf bei Protactinium*. Es ist bekannt, daß PaV ein selbst in sehr verd. Säuren lösl. Fluorid bildet, während lösl. Fluoride der benachbarten Elemente nur mit niedrigerer Valenz — ThIV, UIV, AcIII — auftreten. Es besteht daher die Wahrscheinlichkeit, daß reduziertes PaF<sub>5</sub> ebenfalls unlösl. wird. Um diese Annahme zu untersuchen, wurde eine n HCl-Lsg. von Zirkonylchlorid, La- u. Pa-Chlorid in einer Reduktionskolonne von JONES mit Amalgam zur Rk. gebracht. Die Kolonne befand sich über einem Gefäß aus Plexiglas, das 4%ig. HF enthielt. Nach mehrstd. Rk. in der Reduktionskolonne wurde die Fl. in das Gefäß mit HF übergeführt, wo das La ausfiel, während das Zr-Salz in Lsg. blieb. Nach Filtration in H<sub>2</sub>-Atmosphären wurden das La-Salz sowie die in der Lsg. befindlichen Salze in Oxyde übergeführt u. in beiden der Geh. an Pa durch Messung der  $\alpha$ -Strahlung bestimmt. Es wurde gefunden, daß 40—50% des Pa durch das La-Fluorid zurückgehalten worden waren. In einem Parallelvers., in dem keine Red. stattgefunden hatte, enthielt das LaF<sub>3</sub> nur 4—5% Pa. Aus der Mitfällung des Pa mit dem LaF<sub>3</sub> in Ggw. des Zr-Fluorids wird geschlossen, daß ein Teil des PaF<sub>5</sub> durch die Red. in eine niedrigere Valenzstufe übergeführt worden war. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 573—74. 16/2. 1948.) 110.332

René Béland, *Synthese von einigen Sulfoarseniten des Silbers in Alkalisulfidlösungen*. Zur Nachprüfung der von SMITH (Econ. Geol. 41. [1946.] 57) aufgestellten Alkalisulfid-Theorie der Erzbildung wurden Verss. angestellt, einige Ag-Sulfoarsenite synthet. darzustellen. Zu diesem Zweck wurden Ag u. As in konz., polysulfidhaltigen Alkalisulfidlsgg. in der Bombe auf Tempp. von etwas unter 400° u. Drucken von etwa 900 at etwa 2—4 Stdn. erhitzt u. allmählich abgekühlt. Lag das atomare Verhältnis Ag:As unter 0,1, dann wurde *Smithit*, Ag<sub>2</sub>S·As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, erhalten. Bei einem Ag/As-Verhältnis zwischen 0,10 u. 2,5 bildeten sich *Proustit* u. *Xanthoconit*, 3 Ag<sub>2</sub>S·As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Bei einem Ag/As-Verhältnis > 2,5 wurden kub. u. hexagonale Krystalle von unbekannter Zus. gefunden. Während eines Vers. war der Druck plötzlich stark gesunken u. ein Teil der Fl. hatte sich verflüchtigt; in dem Bombenrückstand wurden in diesem Fall nur *Argentit* u. Silberdraht (Ausgangsmaterial) gefunden, obwohl die Lsg. viel S u. As enthalten hatte. Die Verss. scheinen die oben angegebene Theorie zu bestätigen. (Econ. Geol. 43. 119—02. März/April 1948. Quebec, Canada, Univ. Laval.) 110.359

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Hans D. Jensen und Hans E. Suess, *Zur Goldschmidtschen Elementhäufigkeitsverteilung*. Krit. Würdigung der GOLDSCHMIDTSCHEN geochem. Verteilungsgesetze. (Naturwiss. 34. 131—37. 1947 [ausg. Febr. 1948]. Hannover, TH, Inst. für theoret. Physik; Hamburg, Univ., Inst. für physikal. Chem.) 110.378

H. Schumann, *Die mikroskopische Unterscheidung von Mineralien der Carbonatgruppe*. Die petrograph. Unters. verlangt eine Unterscheidung der Carbonate: Kalkspat, Dolomit, Ankerit, Magnesit, Breunerit, Manganspat, Zinkspat, Eisenspat. Alle bisherigen Möglichkeiten werden krit. erörtert. Für Dünnschliffunters. haben sich die Färbemethoden mit Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> auf CaCO<sub>3</sub> u. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-haltiger Kalilauge auf eisenhaltigen Carbonaten bewährt. Jedoch sind alle Färbemethoden bes. bei feinkörnigem Material nicht mit Sicherheit eindeutig. In Pulvern ist eine Trennung der Carbonate in Bromoform möglich, aber nicht quantitativ. Eine Unterscheidung nach Doppelbrechung u. Dispersion der Doppelbrechung scheidet an der Ungenauigkeit, mit der die Dicke des Dünnschliffes gemessen werden kann. In Pulvern lassen sich die Carbonate durch Einbettung in hochlichtbrechende Fl. bestimmen, für Kalkspat wird  $\alpha$ -Monobromnaphthalin, für Dolomit Bromoform verwendet. Auf Grund der Berechnung der außerordentlichen Brechungsquotienten der Rhombocederspaltfläche kann für jedes Carbonat eine bestimmte Einbettungsflüssigkeit gesucht werden. Vf. beschreibt seine eigene Meth., an Dünnschliffen unter dem Universaldrehtisch den Winkel der Neigung gegen die

c-Achse ( $\epsilon_0$ ) zu messen, der für jedes der Carbonate in bezug auf  $n = 1,537$  verschieden ist. Die apparativen Hilfsmittel (Firma WINKEL-Göttingen) gestatten bereits, die Ungenauigkeiten bei der Einstellung der Gleichheit der Brechungsquotienten des Minerals mit der des Kanadabalsams ( $n = 1,537$ ) zu annullieren. Die Meth. läßt sich auf die rhomb. Carbonate anwenden, die bisher nur nach dem Achsenwinkel opt. unterscheidbar waren. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 1. 381—93. 1948.) 231.380

M. N. Schkabara, *Thomsonit aus den Tescheniten von Kursseb (Kaukasus)*. Thomsonit findet sich in radialplättchenförmigen Krystallen in Rissen des Gesteins. Die Dimensionen der Krystalle betragen 0,1—0,2 : 4—5 : 5—8 mm. An 6 Krystallen werden 11 Formen gefunden: 100, 010, 110, 310, 210, 111, 302, 101, 102, 1·0·12, 0·1·48. Wahrscheinlich gehören die Krystalle zur axialen Klasse der Symmetrie V;  $N_g = 1,535 \pm 0,002$ ;  $N_p = 1,523 \pm 0,002$ ; D. 2,335. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1161—63. 21/2. 1948.) 185.380

T. R. Meyers, *Grüner Lazulith von Stoddard, New Hampshire*. Ein eisenreicher dunkelgrüner Lazulith wurde chem., opt. u. röntgenograph. untersucht. Nach DEBYE-SOERRER-Aufnahmen ist er mit blauem Lazulith von Kern County-Californien identisch.  $n_\alpha = 1,634$ ,  $\beta = 1,659$ ,  $\gamma = 1,668$ . Pleochroismus  $x =$  gelb,  $y =$  gelblichgrün,  $z =$  bläulichgrün. Opt (—);  $2V = 63^\circ$ ,  $r < v$  mäßig. (Amer. Mineralogist 33. 366—68. Mai/Juni 1948.) 231.380

Alfred Schoep und Sadi Stradiot, *Krystalle von Paraschoepit*. Es wird kurz über die goniometr. Vermessung von vier guten Krystallen von Paraschoepit berichtet. Die gemessenen Winkelwerte sind tabellar. zusammengestellt. (Amer. Mineralogist 33. 513—14. Juli/Aug. 1948. Gent, Belgien, Bandelostr. 87.) 110.380

F. M. Chace, *Zinn-Silber-Gänge von Oruro, Bolivien*. I. Mitt. Die Zinn-Silber-Erze von Oruro treten in komplexen Adern in oder in der Nähe der in dem Gebiet anstehenden Intrusivgesteine auf, die nach ihrer Zus. als porphyr. Quarzlatite angesehen werden können. Die Topologie u. die Geologie des in Betracht kommenden Gebietes werden ausführlich erörtert. Die auftretenden Erze, bei denen es sich in der Hauptsache um Ag- u. Sn-haltige Bleisulfosalze u. Sulfostannate handelt, sind wahrscheinlich entstanden unter sehr verschied. Temp.-Bedingungen. Auf Grund ihrer Entstehung können sie als xenothermal angesprochen werden. An selteneren Mineralien werden erwähnt *Tetraedrit*, *Bournonit*, *Jamesonit*, *Zinkenit*, *Stannit* u. *Franckit*. (Econ. Geol. 43. 333—83. Aug. 1948.) 110.384

N. H. Darton, *Der Marlboroton*. Kurze geolog. Beschreibung eines Tonvork. östlich von Washington, welches sich nach Süden durch Virginia erstreckt. Der Ton ist von guter Qualität u. eignet sich gut zur Herst. von Terrakotta u. Ziegelsteinen. (Econ. Geol. 43. 154—55. März/April 1948. Washington, D. C.) 110.384

Hans Wilhelm Quitzow, *Über die Altersbeziehungen zwischen der älteren Braunkohlenformation Mitteldeutschlands und dem marinen Eozän Norddeutschlands*. (Abh. geol. Landesanst. Berlin [N. F.] Heft 214. 19—27. 1948. Berlin.) 338.387

Johann Jakob Burekhardt, *Die Bewegungsgruppen der Kristallographic*. Basel: Birkhäuser. 1947. (186 S. m. Abb.) 8\*. — Lehrbücher u. Monographien aus d. Gebiete d. exakten Wissenschaften. 13 = Mineralogisch-geotechnische Reihe. Bd. 2. sfr. 24,50.

## D. Organische Chemie.

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

Harold Simmons Booth und Howard E. Everson, *Hydrotrope Löslichkeiten*. Hydrotrope Lösungsm. sind wss. Lsgg. von Salzen in W., die für in reinem W. garnicht oder wenig lösl. Substanzen ein größeres Lösungsvermögen besitzen. Untersucht wird das Lösungsvermögen für 78 Verb. in 40%ig. wss. *Xylolsulfonatlösung*. Zum Vgl. wird gleichzeitig die Löslichkeit der Verb. in reinem W. bestimmt, die Temp. beträgt stets 25°. Die beobachteten Löslichkeiten lassen sich in fünf Klassen einteilen: A. geringe oder keine Löslichkeit in beiden Lösungsmitteln wie z. B. bei *Dekahydronaphthalin*, *p-Nitrobrombenzol* u. *Amylbenzylchlorid*; B. mäßige Löslichkeit in beiden Lösungsmitteln bzw. nur im hydrotropen wie z. B. bei *Diäthyläther*, *Nitromethan*,  $\beta$ -*Naphthol* u. *Athylacetat*; C. erhebliche Löslichkeit in hydrotropen Lösungsmitteln, keine oder geringe in W., wie z. B. bei *Amylalkohol*, *Isoamylalkohol*, *o*-, *m*- u. *p*-*Kresol* u. *Cyclohexanol*; D. beträchtliche Löslichkeit in beiden Lösungsmitteln, wie z. B. bei *n*-*Propylalkohol*, *Isopropylalkohol* u. *Acetonitril*; E. größere Löslichkeit in W. wie z. B. bei *Pentaerythrit*. Weitere Unters. sind im Gange, theoret. Verallgemeinerungen werden nicht gemacht. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40. 1491—93. Aug. 1948. Cleveland, O., Univ.) 205.400

O. Theodor Benfey, *Elektrophiler Angriff auf Halogen in einem homogenen Medium: Die Reaktion von Mercurinitrat mit einigen primären und sekundären Alkylbromiden.* Die Rk. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  auf Äthyl-, n-Propyl-, Isobutyl-, Isopropyl- u. Cyclohexylbromid in wss. Dioxan wird titrimetr. verfolgt u. die Ergebnisse werden einer sorgfältigen Analyse unterzogen. Die Rk. besteht in einem Angriff des  $\text{Hg}^{++}$ -Ions auf das Halogenid nach  $\text{RX} + \text{Hg}^{++} \rightarrow \text{R}^+ + \text{HgBr}^+$ , u. ihre Geschwindigkeit wird außer von der Konz. des  $\text{Hg}^{++}$  u. des RX auch durch das Gleichgewicht  $2 \text{HgBr}^+ \rightleftharpoons \text{HgBr}_2 + \text{Hg}^{++}$  bestimmt, für das VI. eine Konstante  $k = 4$  bei  $25^\circ$  u.  $k = 8$  bei  $12,5^\circ$  errechnet. Für die Umsetzung der prim. Halogenide werden unter der Annahme einer Rk. II. Ordnung bei  $25^\circ$  folgende Geschwindigkeitskonstanten gefunden: Äthylbromid 0,210, n-Propylbromid 0,105 u. Isobutylbromid 0,0289  $\text{Mol}^{-1} \text{min}^{-1}$  Liter. Diese Geschwindigkeitsfolge läßt sich gut mit einem Hyperkonjugationseffekt erklären, der mit der Zahl der verfügbaren  $\beta$ -H-Atome abnimmt. Bei der Rk. des Isobutylbromids entsteht ein Nd. der wahrscheinlichen Zus.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{HgY}_2$  oder  $\text{C}_4\text{H}_8\text{HgBrY}$  ( $\text{Y} = \text{OH}$ - oder  $\text{NO}_3^-$ ). Diese Nebenrk. wurde bei der Berechnung obigen k-Wertes berücksichtigt. — Für Cyclohexylbromid ist  $k = 8,15$  u. für Isopropylbromid  $k = 30,5 \text{ Mol}^{-1} \text{min}^{-1}$  Liter bei  $25^\circ$ . Diese größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Werte zeigt, daß für das Cyclohexylbromid keine ster. Hinderung besteht. — Die Ergebnisse des VI. stimmen mit der Arbeit von ROBERTS u. HAMMETT (C. 1938, II. 2413) über die analoge Rk. des Benzylchlorids überein. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2163—70. Juni 1948. Columbia Univ., Chem. Dep.) 211.400

S. K. Maisuss und N. M. Emanuel, *Kinetik der Oxydation des Acetaldehyds in der Gasphase.* I. Mitt. (Vgl. C. 1948. I. 1094.) Es werden die kinet. Reaktionskurven mittels Membranmanometer aufgezeichnet, u. zwar im Quarzgefäß ( $\varnothing = 30 \text{ mm}$ ) bei  $50$ — $300 \text{ mm Hg}$  u.  $140$ — $240^\circ$ , im Glasgefäß ( $\varnothing = 40 \text{ mm}$ ) bei  $50$ — $200 \text{ mm Hg}$  u.  $140$ — $190^\circ$ ; die meisten Verss. wurden mit einer Mischung  $\text{CH}_3\text{CHO} + 0,75 \text{ O}_2$  ( $\mu = [\text{CH}_3\text{CHO}]_0/[\text{O}_2]_0 = 1,33$ ) durchgeführt. Es konnte die allg. Beobachtung bestätigt werden, daß anfänglich der Druck ein Minimum (Änderung um  $\Delta P_m^-$ ) in der Zeit  $t_m$  erreicht, wonach weiter der Druck bis um den Betrag  $\Delta P_m^+$  ansteigt. Diese 3 Größen sowie  $x = \Delta P_m^-/\Delta P_m^+$  werden bei wechselnden anderen Faktoren gemessen. Es wird gefunden, daß bei niedrigeren Temp. der Druckabfall  $\Delta P_m^-$  größer ist, das Minimum langsamer erreicht wird ( $t_m$  ist größer) u.  $\Delta P_m^+$  kleinere Werte erreicht. Bei nicht zu geringen Drucken steigen  $\Delta P_m^-$  u.  $\Delta P_m^+$  linear mit dem Anfangsdruck, daher bleibt  $x$  konstant. Bei Überschuß an  $\text{CH}_3\text{CHO}$  verlaufen beide Reaktionsstadien rascher. Die Geschwindigkeit des Druckabfalls ist der ersten Potenz der Konz. des  $\text{CH}_3\text{CHO}$  proportional u. die Aktivierungsenergie der Rk. in diesem Stadium wurde gleich  $11,7 \text{ kcal}$  gefunden. Die Abweichungen anderer Autoren (Potenz der Konz., Aktivierungsenergien) werden so erklärt, daß die Reaktionsbedingungen nicht streng genug gehalten wurden. Verschied. Gefäßmaterial (Quarz, Glas), abweichende Reinigungsart ergeben sofort unvergleichbare Resultate. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. Nr. 1. 57—68. Jan./Febr. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.400

S. K. Maisuss und N. M. Emanuel, *Kinetik der Oxydation des Acetaldehyds in der Gasphase.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref., vgl. auch C. 1948. I. 1094.) Gemenge von Acetaldehyd u.  $\text{O}_2$  wurden in einem Glasgefäß bei 2 Temp. ( $170$  u.  $125^\circ$ ) zur Rk. gebracht, die Prodd. in einen großen Kolben eingefüllt, mit fl. Luft ausgeföhrt, aufgelöst u. analysiert, wobei die Summe der Peroxyde nach CLOVER u. HORTON (J. Amer. chem. Soc. 32. [1904.] 33) bestimmt wurde (aus KJ ausgeschiedenes J wurde mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert); Aldehyd wurde nach der  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Meth., die übrigen Bestandteile wie üblich bestimmt. Druckänderungen wurden mittels Membranmanometer gemessen. — Bei  $170^\circ$  weist die kinet. Kurve erst Abfallen, dann Steigen des Druckes auf, bei  $125^\circ$  tritt nur ein abfallender Zweig auf. Es entstehen Essigsäure u. Essigsäureperoxyd als Zwischenprodd., das Anwachsen des Druckes ( $170^\circ$ ) ist als ein Stadium der Oxydation des Acetaldehyds durch das Peroxyd zu deuten, ohne Beteiligung des  $\text{O}_2$ : 1 Mol Peroxyd oxydiert 1 Mol Aldehyd, hierbei entstehen Essigsäure u. Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , evtl.  $\text{H}_2\text{O}$ ). Am Ende der Rk. bleiben bis 25% Aldehyd u. bis 40%  $\text{O}_2$ , ohne reagiert zu haben, zurück. Bei  $125^\circ$  beschreibt, trotz des sinkenden Druckes, die Essigsäureperoxydkonz. eine Kurve mit Maximum u. erweist dadurch dessen Charakter als Zwischenprodukt. Bei niedrigerer Temp. steigt die Menge der Essigsäure in den Reaktionsprodd. an. Der autokatalyt. Charakter der Entstehung des Zwischenprod. schließt die Annahme einer einfachen fortschreitenden Rk. aus u. läßt das Vorhandensein zweier aufeinander folgenden Kettenrk. als wahrscheinlich erscheinen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS,

Cl. Sci. chim.] 1948. 182—93. März/April. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.400

André Chablay, *Bestimmung von Veresterungskonstanten in Gegenwart eines neutralen Lösungsmittels*. Frühere Messungen (vgl. GAULT u. CHABLAY, C. 1942. I. 3081) der Veresterungskonstanten von Methanol mit gesätt. Fettsäuren dehnt der Vf. auf A. u. Dodecanol aus. Die Hypothese von GAULT u. CHABLAY, wonach die Veresterungskonstanten aller Säuren einer homologen Reihe mit demselben Alkohol denselben Wert besitzen, wird auch hier bestätigt. Die Messungen werden bei 175° mit äquivalenten Mengen Säure u. Alkohol durchgeführt. Die umgesetzte Säuremenge beträgt beim Gleichgewicht 65,1%, die Veresterungskonstante  $K = 3,47$  ( $K = x_0^2/(1-x_0)^2$ ;  $x_0$  ist die beim Gleichgewicht umgesetzte Säuremenge); nur beim Methanol sind beim Gleichgewicht 69% Säure umgesetzt ( $K = 5$ ). LOMY u. MELLIER (C. 1947. 1746) glauben auf Grund ihrer Unterss. daß die Hypothese von GAULT u. CHABLAY im Falle des A. nicht gilt. Sie untersuchten die Veresterung von Laurinsäure mit einem zehnfachen Überschuß von A. bei etwa 20° in Ggw. eines Katalysators u. fanden nur 88% Säure beim Gleichgewicht umgesetzt. Da nun BERTHELOT für die Veresterungskonstante von A. u. Essigsäure  $K = 4$  angibt, müßte die beim Gleichgewicht umgesetzte Säuremenge 98% sein. Vf. untersucht deshalb die Veresterung von Laurinsäure mit einem zehnfachen Überschuß von A. bei 175° ohne Katalysator u. findet beim Gleichgewicht eine Säuremenge von 95,9% umgesetzt. Dadurch werden die Einwürfe von LOMY u. MELLIER entkräftigt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2080—82. 21/6. 1948.) 337.400

H. Schmid, F. Kubassa und R. Herdy, *Kinetische Untersuchungen der Dimerisierung von Cyclopentadien*. Die Umwandlung von Cyclopentadien (I) in  $\alpha$ -Dicyclopentadien (II) wird in den Medien Toluol (III), II u. in reiner fl. Phase untersucht. Sie erfolgt als bimol. Rk.; ihre Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus viscosimetr. Messungen in III zu  $k_{25} = 6,7 \cdot 10^{-5}$  u. aus kryoskop. Best. in II zu  $k_{25} = 11 \cdot 10^{-6}$  Liter Mol<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> mit einer Aktivierungsenergie in II von 15,5 kcal. In reiner fl. Phase ergibt sich ebenfalls aus viscosimetr. Messungen  $k_{25} = 3,3 \cdot 10^{-6}$ ; hierbei steigt  $k$  mit steigendem Umsatz, das heißt mit zunehmendem Geh. der Reaktionslg. am Endprod. II. Extrapoliert man auf 100% II, so erhält man mit guter Genauigkeit den obigen Wert für die Dimerisierung von I in II als Lösungsm.; damit ist nachgewiesen, daß die Rk. auch in reiner fl. Phase bimol. verläuft u. daß der stetige Anstieg von  $k$  auf die Umwandlung des Mediums von I in II, das heißt auf den Mediumeinfl. des sich ständig anreichernden II zurückzuführen ist. Die von BENFORD, KAUFMANN, KHAMBATA u. WASSERMANN (C. 1939. I. 4751) gegebene Erklärung wird damit bestätigt. (Mh. Chem. 79. 430—38. Okt. 1948. Wien, TH, Inst. für physikal. Chem.) 254.400

M. K. Phipps, B. de B. Darwent und E. W. R. Steacie, *Die durch Quecksilber photo-sensibilisierten Reaktionen von Äthylenoxyd*. Untersucht wurden die Rkkn. von Äthylenoxyd mit Hg(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) bei 25° u. Drucken zwischen 10 u. 600 mm Hg, sowie bei 200 u. 300° bei 100 mm Hg. Hauptreaktionsprod. waren H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>2</sub>CHO u. ein Polymeres, Nebenprod. CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-KW-stoffe u. Formaldehyd. Das Auftreten einer Isomerisierungs-rk., bei welcher sich Acetaldehyd als Hauptreaktionsprod. bildet, u. die beobachtete Druckunabhängigkeit der Rk. weisen darauf hin, daß zunächst ein akt. Äthylenoxydmol. gebildet wird nach  $\text{Hg}(\text{}^3\text{P}_1) + (\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}^* + \text{Hg}(\text{}^1\text{S}_0)$ . Aus diesem akt. Mol. wird Acetaldehyd gebildet nach einer der Gleichungen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^* + (\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + (\text{CH}_2)_2\text{O}$ . Der beobachtete Einfl. des Druckes auf die Zers. zu H<sub>2</sub> u. CO ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Annahme, daß als erster Reaktions-schritt die Bldg. eines akt. Äthylenoxydmol. stattfindet. Die Zers. kann nach einer der beiden folgenden Gleichungen verlaufen.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^* + (\text{CH}_2)_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_2 + (\text{CH}_2)_2\text{O}$ . (J. chem. Physics 16. 39—44. Jan. 1948. Ottawa, Canada, Nat. Res. Labor., Div. of Chem.) 110.400

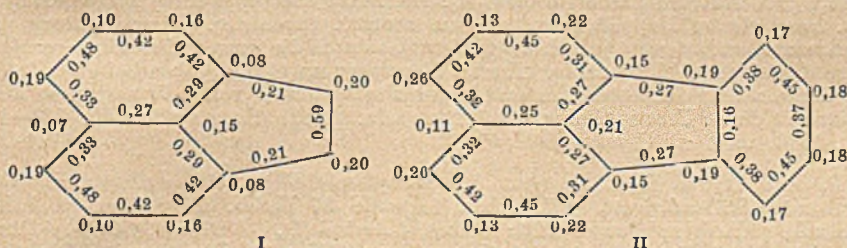
Marc Lefort, Paul Bonét-Maury und Marcel Frilley, *Einwirkung ionisierender Strahlung auf Äthyljodid*. Untersucht wurde die Zers. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J unter der Einw. von  $\alpha$ -Strahlen u. von Röntgenstrahlen (Wellenlängen 0,95 u. 4 Å) bei 18° u. —196°. Trägt man die totale Strahlungsdosis in erg oder eV gegen die in Freiheit gesetzte Menge J<sub>2</sub> graph. auf, so erhält man für beide Strahlungen eine lineare Beziehung. Die beiden erhaltenen Geraden unterscheiden sich jedoch deutlich durch ihre Neigung, woraus hervorgeht, daß die Art der Einw. der beiden Strahlungen verschieden ist. Wenn man annimmt, daß ein Teil der Strahlungsenergie dazu dient, die C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J-Moll. anzuregen u. daß einige dieser Moll. durch gegenseitige Zusammenstöße in Jod u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> dissoziiert ind, dann erscheint es begründlich, daß die Ausbeute mit den Röntgenstrahlen mit ihrer schwachen Ionendichte größer ist als mit den  $\alpha$ -Strahlen u. ihrer dichten Ionisation,

was durch die Unterss. festgestellt wurde. Das hohe Atomgewicht des Jods im Vgl. mit den das Gewebe zusammensetzenden Elementen gestattet es nicht, eine radiochom. Dosierung unter vergleichbaren Bedingungen mit denen der Bestrahlungen von Geweben durchzuführen. Dagegen ist das  $C_2H_5J$  gut geeignet, die gesamte emittierte Energie einer gegebenen Strahlungsquelle zu bestimmen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1904—05. 7/6. 1948.) 110.400

W. F. Hamner und F. A. Matsen, *Die Absorptionsspektren monosubstituierter Benzole im nahen Ultraviolett: Der Einfluß einiger metagerichteter Gruppen.* Die Spektren von Benzyl-, Benzal-, Benzotri-,  $\beta$ -Phenyläthyl- u.  $\gamma$ -Phenylpropylchlorid zwischen 2400 u. 3000 Å wurden in der Dampfphase u. in Cyclohexanlsg. aufgenommen. Die Resultate werden theoret. erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 70, 2482—85. Juli 1948. Texas, Univ.) 194.400

Vernon L. Frampton, Joseph D. Edwards jr. und Henry R. Henze, *Die ultravioletten Absorptionsspektren von 1.1'- und 2.2'-Binaphthyl.* Drei auf verschied. Wege dargestellte 1.1'-Binaphthylpräpp. in 95%ig. A. als Lösungsm. wurden mit einem BECKMANNschen Quarzspektrometer auf ihre UV-Absorption untersucht. Die kurzwellige Absorptionsbande liegt bei 220—224  $m\mu$ . Das 2.2'-Binaphthyl zeigt Absorptionsmaxima bei 225 u. 310  $m\mu$ . (J. Amer. chem. Soc. 70, 2284—85. Juni 1948. Texas, Cotton Res. Committee and Texas Univ.) 194.400

Camille Sándorfy, *Studium des Acenaphthylens und des Fluoranthens mittels der Methode der molekularen Mesomeriediagramme.* Wie das vom Vf. früher (vgl. C. 1949. I. 500) untersuchte Dinaphthylen besitzen das Acenaphthylen (I) u. das Fluoranthen (II) ein blockiertes C-Atom. Vf. behandelt diese Verbb. nach der Meth. der mol. Mesomeriediagramme (vgl. DAUDEL u. Mitarbeiter, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223, [1946.] 947; Rev. sci. 84, [1946.] 489). Mittels der von DAUDEL u. PULLMAN (l. c.) ermittelten Kurven der Gesamtgewichte der nicht, einfach u. zweifach angeregten Formeln in Abhängigkeit von der Anzahl der  $\pi$ -Elektronenpaare werden für die untersuchten Verbb. folgende Werte erhalten: nicht angeregte Formel, I 0,32, II 0; einfach angeregte Formel, I 0,50, II 0,58; zweifach angeregte Formel, I 0,18, II 0,42. Höhere Anregungszustände werden nicht berücksichtigt. Die Resonanzenergie beträgt 92 cal/Mol bei I u. 125 cal/



Mol bei II. Die Berechnung der Gesamtgewichte von I nach der von PULLMAN (vgl. Ann. Chimie 2, [1947.] angegebenen Meth. ergibt 0,06 für den nicht, 0,12 für den einfach u. 0,82 für den zweifach angeregten Zustand, was mit obigen Ergebnissen nicht übereinstimmt. Eine Klärung dieser Widersprüche durch eine möglichst strenge Anwendung der Mesomeriemeth. war nicht möglich. Vf. schließt daraus, daß die Mesomeriemeth., bes. im vorliegenden Falle, nur begrenzt angewendet werden kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1611—13. 19/5. 1948.) 207.400

Gaston Berthier, Charles A. Coulson, Harry H. Greenwood und Alberte Pullman, *Elektronenstruktur aromatischer Kohlenwasserstoffe mit vier kondensierten Benzolringen. Untersuchung nach der Methode der Molekularbahnen.* Im Verfolg einer systemat. Unters. der Elektronenstruktur cancerogener Substanzen wurde zuerst die Elektronenstruktur von 1.2-Benzanthracen, 3.4-Benzophenanthren, Chrysen, Triphenylen, Naphthacen u. Pyren nach der Meth. der Mol.-Bahnen untersucht. Die Ergebnisse sind tabellar. u. in Diagrammen wiedergegeben. Die erhaltenen Diagramme zeigen eine gute Übereinstimmung mit den nach der Meth. der Mesomerie erhaltenen Ergebnissen. Aus dem in den Diagrammen von 1.2-Benzanthracen u. 3.4-Benzophenanthren angegebenen Bindungsindex u. den Indices der freien Valenz ist die von BADGER u. REED (C. 1948. II. 943) beobachtete leichtere Addition von  $OsO_4$  an das 1.2-Benzanthracen gut verständlich. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1906—08. 7/6. 1948.) 110.400

Alberte Pullman, Bernard Pullman und Paul Rumpf, *Elektronenstruktur des Fulvens und des Benzofulvens*. I. Mitt. Untersuchung mittels des Mesomerieverfahrens. Vff. bestimmen die Verteilung der freien Wertigkeit u. der Bindungszahlen im Fulven u. im Benzofulven mit Hilfe des Verf. der Mol.-Diagramme. Die stärkste Konz. an freier Wertigkeit findet sich am =CH<sub>2</sub>-Kohlenstoff u. übertrifft hier bei weitem die in der aromat. Reihe beobachteten Konzentrationen. Gleichzeitig vermindern sich die höchste u. mittlere freie Wertigkeit mit der Vergrößerung des Moleküls. Diese eigenartige Abhängigkeit der Strukturelemente von der Mol.-Größe steht im Gegensatz zu dem Verh. der ausschließlich aus kondensierten Benzolkernen bestehenden Verb. u. ermöglicht es, das Ansteigen der Beständigkeit von Fünferingmoll. sowie die in oxyalkylierten u. phenylierten Fulvenen hervorgerufene hypsochrome Wrkg. mit der Ringverengung der Benzolkerne zu erklären. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 280—84. März/April 1948. Paris, Inst. du Radium u. Inst. de Chimie.)

397.400

—, *Krystallographische Befunde*. (Vgl. C. 1948. II. 817.) Für *p,p'*-DDT (1.1.1-Trichlor-2.2-bis-[*p*-chlorphenyl]-äthan) sind für Form I (beständig bei Zimmertemp.) u. Form II (unbeständig; nur aus Thymol oder der Schmelze erhalten) angegebene Krystallographie, opt. Eig. u. therm. Daten (meist bestimmt von W. C. McCrone u. geprüft von J. W. Cook) u. von Form I außerdem röntgenograph. Angaben (S. Siegel, J. F. Whitney u. I. Conin). Diese Arbeit ist die erste einer Reihe monatlicher Veröffentlichungen über Krystalstrukturen, herausgegeben von der ARMOUR RESEARCH FOUNDATION OF THE ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Chicago, Ill., unter der Leitung von McCrone; es ist in ihr auch eine Übersicht über die bei den Krystalbeschreibungen benutzte Nomenklatur gegeben. (Analytic. Chem. 20. 274—77. März 1948. Chicago, Ill., Armour Res. Found. of the Illinois Inst. of Technol.)

101.400

R. C. Pink und A. R. Ubbelohde, *Über einige Eigenschaften des Cyclooctatetraens mit Bezug auf seine Struktur*. Aus bekannten Daten folgt, daß die latente Verdampfungswärme des Cyclooctatetraens der des Bzl. vergleichbar ist. Die TROUTONSCHE Konstante ergibt sich zu 23,7. Der Diamagnetismus der Fl. wird gemessen u. mit den Werten von Cyclooctan, Cycloocten, Cyclohexen u. Bzl. verglichen zur Ergründung der Ursache der ziemlich großen Resonanzenergie des C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>. Der Diamagnetismus entspricht einem cycl. Syst. konjugierter Doppelbindungen ohne aromat. Charakter. Diese Deutung der experimentellen Daten ist jedoch möglicherweise durch die Anwesenheit einer geringen Menge diradikal. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> hinfällig. Therm. Messungen an C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> ergeben bei etwa 98° K eine Umwandlung im festen Zustand. Eine Farbänderung von gelb nach fast weiß scheint mit dieser Umwandlung verknüpft zu sein. (Trans. Faraday Soc. 44. 708—16. Sept. 1948. Belfast, Univ.)

205.400

F. Goulden und F. L. Warren, *Polarographische Untersuchung einiger biologisch interessanter Stilbenderivate*. Vff. haben folgende 37 Verb. der Stilben- u. Stilböstrolreihe polarograph. untersucht: Stilben, 4-Amino- (I), 4-Methoxy-, 4-Oxy-, 4-Dimethylamino- (II), 3-Dimethylamino-, 4-Amino-4'-oxy- (III), 4,4'-Dimethoxy-, 4-Dimethylamino-2'-methyl- (IV), 4-Dimethylamino-3'-methyl-, 4-Dimethylamino-4'-methyl-, 4-Dimethylamino-2'-5'-diäthyl-, 4'-Amino-4'-oxy-2'-methyl- (V), 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyl-,  $\alpha$ -Äthyl-,  $\alpha,\beta$ -Diäthyl- vom F. 71,5—72,5°,  $\alpha,\beta$ -Diäthyl- vom F. 74—75° (VII), 4,4'-Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -äthyl-, 4,4'-Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -cetyl-, 4,4'-Dioxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -äthyl-, 2,2'-Dioxy- $\alpha,\beta$ -diäthyl-, 4-Methoxy- $\alpha,\beta$ -diäthyl-, 4,4'-Diacetyl- $\alpha,\beta$ -diäthyl- (VIII), 4,4'-Dioxy- $\alpha$ -*n*-propyl-, 4,4'-Dioxy- $\alpha$ -*n*-amyl-, 4,4'-Dioxy- $\alpha$ -isopropyl-,  $\alpha$ -4-Oxyphenyl-,  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -4-oxyphenylstilben, Stilböstrol, Triphenyläthylen, Triphenylmethyläthylen,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta,\beta$ -di-4-oxyphenyläthylen,  $\alpha$ -4-Dimethylaminophenyl- $\beta$ -1'-naphthyläthylen (VI),  $\alpha$ -4-Dimethylaminophenyl- $\beta$ -2'-naphthyläthylen,  $\alpha$ -4-Dimethylaminophenyl- $\beta$ -1'-(2'-methyl)-naphthyläthylen,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -1-(4-dimethylamino)-naphthyläthylen, 3,4-Di-(4'-oxyphenyl)-hexadien-(2,4). Wie schon LAITINEN u. WAWZONEK (C. 1944. II. 1261) fanden, ist die C-C-Doppelbindung des Stilbens u. seiner kernsubstituierten Derivv. an der Hg-Tropfelektrode reduzierbar. Die Red. ist unabhängig von Konz. u. pH u. kann deshalb ohne Puffer in Dioxan-W. 3:1 durchgeführt werden. Naphthalinanaloge, z. B. VI, zeigen außer der Stilbenstufe noch die Naphthalinstufe. Bei III u. V scheint die potentialbestimmende Rk. komplizierter zu sein. — Ein unterschiedliches Verh. der cancerogenen Verb. I, II, IV u. VI gegenüber den übrigen wurde nicht beobachtet; im Zusammenhang damit wird das polarograph. Verh. der polycycl. aromat. KW-stoffe diskutiert. —  $\alpha$ -Alkyl-,  $\alpha$ -Aryl- u.  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -arylstilbene werden gleichfalls red., dagegen nicht die  $\alpha,\beta$ -Dialkyl- u.  $\alpha,\beta$ -Dialkyl-4,4'-dioxyverb.; als Ausnahme ist vielleicht VIII zu betrachten, das eine schlecht definierte Stufe bei



—2,6 V gibt. — Als Bestimmungsmeth. für Stilbenderivv. in biolog. Material kommt die Polarographie kaum in Betracht, da die Halbwellenpotentiale bei —2,2 bis —2,6 V liegen u. damit negativer sind als die Entladungsspannung von K-, Na- u. NH<sub>4</sub>-Ionen. Diese müssen also vorher entfernt werden. Verss. zur Best. von II in Blut oder Harn gaben keine befriedigenden Resultate. (Biochemie. J. 42, 420—24. 1948. London, Chester Beatty Res. Inst., Royal Cancer Hospital u. St.-Mary's-Hosp. Med. School, Physiol. Dep.) 356.400

J. Carrell Morris, J. Alfredo Salazar und Margaret A. Wineman, *Untersuchung von Gleichgewichten bei N-Chlorverbindungen*. I. Mitt. Die Ionisationskonstante von *N-Chlor-p-toluolsulfonamid*. *N-Chlorverbb.* werden als Desinfektionsmittel verwendet, ihre Wrkg. steht in Beziehung zum Ausmaß ihrer Hydrolyse bzw. anderer Gleichgewichtsreaktionen. Um quantitative Vergleichsmöglichkeiten zu schaffen, haben Vff. jetzt die Ionisationskonstanten von *N-Chlor-p-toluolsulfonamid* (I) auf 2 verschied. Wegen bestimmt: durch Titration einer *Chloramin T*-Lsg. (Na-Salz von I) u. durch Messung der Löslichkeit von *Dichloramin T* (II) (*N,N*-Dichlor-p-toluolsulfonamid) in gepufferten Lsgg. von *p-Toluolsulfonamid* (III). Die Ergebnisse wurden mathemat. unter Berücksichtigung der Hydrolyse von II u. der Disproportionierung von I in II u. III ausgewertet, als Mittelwert der Ionisationskonstante von I ergab sich der Wert  $2,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 2036—41. Juni 1948. Cambridge, Mass., Harvard Graduate School of Engng.) 218.400

John P. Phillips und Lynne L. Merritt jr., *Dissoziationskonstanten einiger substituierter 8-Oxychinoline*. Vff. bestimmten die sauren u. bas. Dissoziationskonstanten von *8-Oxychinolin* (I) u. einigen seiner Derivv. nach der opt. Meth. von STENSTROM u. GOLDSMITH (J. physic. Chem. 30. [1926.] 1683). Dabei werden die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der wss. Lsgg. für verschied. Wellenlängen bei wechselndem p<sub>H</sub> gemessen u. die Mittelwerte von  $\epsilon$  zwischen sauer-neutral u. bas.-neutral graph. bestimmt; die betreffenden p<sub>H</sub>-Werte stellen dann die gesuchten p<sub>H</sub> (Base) bzw. p<sub>H</sub> (Säure) dar. — Ein Vgl. der Basicitäten der I-Derivv. bestätigt die Theorie der verschied. starken Elektronenlockerung am bas. N-Atom durch Methylgruppen in o-, m- u. p-Stellung: Methylgruppen in o- u. p-Stellung vergrößern die Basicität u. vermindern die Acidität bei den methylierten I, m-Substitution hat geringeren Einfluß. — *8-Oxychinaldin*, nach der DOEBNER-MILLERSCHEN Meth. (vgl. MERRITT u. WALKER, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. [1944.] 387), F. 73—73,5°. *2,4-Dimethyl-8-oxychinolin*, aus o-Aminophenol u. einer Mischung von Paraldehyd u. Aceton, die mit HCl-Gas gesätt. ist, F. 64—64,5°. — *8-Ozylepidin*, aus o-Aminophenol mit Methylal u. Aceton, gesätt. mit HCl-Gas, F. 140—141°. — *3,4-Dimethyl-8-oxychinolin*, aus o-Aminophenol mit Methylal u. Methyläthylketon, gesätt. mit HCl-Gas, F. 123—124°. — *8-Methoxychinaldin*, aus o-Anisidin u. Crotonaldehyd, F. 123°. — *8-Methoxychinolin*, aus I mit Dimethylsulfat, F. 45,5—46°. — Die *Monosulfonsäuren* dieser Substanzen wurden aus diesen mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0—10° gewonnen, sie schmolzen über 300°, die Stellung der SO<sub>3</sub>H-Gruppe wurde nicht bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 410—11. Jan. 1948. Bloomington, Indiana Univ.) 218.400

L. L. Neff, O. L. Wheeler, H. V. Tartar und E. C. Lingafelter, *Untersuchungen an Sulfonaten*. IX. Mitt. *Überführungszahl und Aktivität von 1-Dodecansulfonsäure in wässrigen Lösungen bei 40°*. (Vgl. PAQUETTE, C. 1945. I. 878.) Es wird die thermodynam. Aktivität der *1-Dodecansulfonsäure* (I) bei 40° im Konzentrationsbereich zwischen 0—0,4 mol. durch Messungen der EK. an folgenden Konzentrationsketten bestimmt: bis zu 0,02 mol. Pt, H<sub>2</sub> | C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub>H(m<sub>1</sub>) | C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub>H(m<sub>2</sub>) | H<sub>2</sub>, Pt u. im Bereich von 0,01—0,4 mol. Pt, H<sub>2</sub> | C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub>H(m) | Hg<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(s), Hg. — Die zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erforderlichen Überführungszahlen werden in üblicher Weise für den Konzentrationsbereich 0—0,6 mol. gemessen. Die Lsgg. der I zeigen das auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zu erwartende Verhalten. Unterhalb der krit. Konz. steigt die Aktivität der Säure mit steigender Konz. rasch an, wie bei einem starken einwertigen Elektrolyten, während oberhalb der krit. Konz. die Aktivität nahezu konstant u. mit steigender Konz. nur sehr langsam ansteigend verläuft. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1989—92. Juni 1948. Washington, Univ.) 116.400

W. B. Kay, *Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf in binären Systemen*. Das System *Äthylen-n-Heptan*. Untersucht wird das Gleichgewicht zwischen fl. u. gasförmiger Phase von *Äthylen-n-Heptan*-Mischungen in Abhängigkeit von Druck, Vol. u. Temp., den Konzentrationsbereich von fast reinem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bis zu fast reinem C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> umfassend. Gegeben wird die Abhängigkeit der koexistierenden Phasen von

Temp. u. Zus., die reinen Komponenten eingeschlossen. Aus einem Vgl. mit früher erhaltenen Daten wird geschlossen, daß bei Ersatz des Paraffins durch ein Olefin von ungefähr gleichem Kp. in einer bin. Mischung die Beziehungen zwischen Druck, Temp., Vol. u. Zus. sich nur geringfügig ändern. (Ind. Engng. Chem. 40. 1459—64. Aug. 1948. Whiting, Ind., Standard Oil Co.) 205.400

J. G. M. Bremner und G. D. Thomas, *Freie Standardbildungsenergien von gasförmigen organischen Verbindungen. Eine Methode der Gruppensummierung.* Die freien Bildungsenergien im idealen Gaszustand bei 1 at u. für 300, 600, 800 u. 1000° K können als Summe der in Tabellenform angegebenen Inkremente für die einzelnen Gruppen, aus denen sich die Verb. aufbaut, angegeben werden. Für Paraffine z. B. sind Methyl  $-CH_3$ , Methen  $=CH_2$ , Methin  $=CH$  u. quaternäre Kohlenstoffgruppe  $>C <$  erforderlich. Werte für Gruppen wie  $-OH$ ,  $-O-$ ,  $-COOH$  usw. sind durch Differenzbildg. zwischen einem gemessenen Wert der freien Bildungsenergie einer Verb., die die betreffende Gruppe enthält, u. der Summe aller übrigen darin enthaltenen Gruppen gewonnen. Für cycl. Verbb. können diese Gruppenwerte wegen der veränderten Bindungsverhältnisse nicht verwandt werden. Es ist ein einfaches Verf. beschrieben, wie man durch Einführung eines Korrekturgliedes freie Bildungsenergien auch für cycl. Verbb. abschätzen kann. (Trans. Faraday Soc. 44. 230—38. April 1948. Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham Div.) 224.400

Thomas P. Johnston und Osborne E. Quayle, *Eine Untersuchung von organischen Parachors.* IX. Mitt. *Die additive Natur der strukturellen Einheiten in den Parachorwerten von tertiären Glykolen und Chloriden.* (Vgl. C. 1945. I. 643.) Von einer Reihe diter. Glykole u. von diesen abgeleiteten Dichloriden wurden die Parachorwerte bestimmt. Es wurden hierauf die entsprechenden Parachorwerte additiv aus den strukturellen Einheiten der betreffenden Formeln errechnet u. mit den experimentell erhaltenen Worten verglichen. Die Übereinstimmung zwischen den theoret. u. den experimentellen Werten war gut. Hergestellt wurden die folgenden diter. Glykole: 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol (I), 3,6-Diäthyl-3,6-octandiol (II), 4,7-Dipropyl-4,7-decandiol (III), 2,7-Dimethyl-2,7-octandiol (IV), 3,8-Diäthyl-3,8-decandiol (V), 4,9-Dipropyl-4,9-dodecandiol (VI), 2,10-Dimethyl-2,10-undecandiol (VII), F. 67—67,5°, 3,11-Diäthyl-3,11-tridecandiol (VIII), F. 59,5—60°, 2,11-Dimethyl-2,11-dodecandiol (IX), 3,12-Diäthyl-3,12-tetradecandiol (X) u. 4,13-Dipropyl-4,13-hexadecandiol (XI), F. 47,5—48°. Aus diesen Glykolen wurden die folgenden Chloride dargestellt: 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexan, 3,6-Dichlor-3,6-diäthylhexan, 4,7-Dichlor-4,7-dipropyldecan, 2,7-Dichlor-2,7-dimethyloctan, 3,8-Dichlor-3,8-diäthyldecan, 4,9-Dichlor-4,9-dipropyl-dodecan, 2,10-Dichlor-2,10-dimethylundecan, 3,11-Dichlor-3,11-diäthyltridecan, 2,11-Dichlor-2,11-dimethyl-dodecan, 3,12-Dichlor-3,12-diäthyltetradecan u. 4,13-Dichlor-4,13-dipropylhexadecan. Bestimmt wurden die Parachorwerte von allen Dichloriden sowie von den Diglykolen II, VIII, IX, X u. XI. (J. Amer. chem. Soc. 70. 479. Febr. 1948. Emory Univ., Ga., Chem. Dep.) 110.400

Eric Hutchinson, *Diffusion durch Öl-Wasser-Grenzschichten.* Es wird über Unters. über die Diffusion von verschied. Alkoholen in einer wss. Lsg. durch eine Bzl.-W.-Grenzschicht in das Bzl. hinein berichtet; die Diffusionsgeschwindigkeiten wurden als Funktion des Verteilungskoeff. gemessen. Ferner wurden die Verss. unter gleichen Bedingungen wiederholt nur mit dem Unterschied, daß in der Bzl.-W.-Grenzschicht eine oberflächenakt. Substanz vorhanden war. Die Diffusionsgeschwindigkeiten fallen in folgender Reihenfolge: n-Amylalkohol, n-Butylalkohol, n-Propylalkohol, A., was in qualitativer Übereinstimmung mit der OVERTON-MEYER-Theorie steht. Die erhaltenen Werte der Verteilungskoeffizienten für die verschied. Alkohole zeigen jedoch, daß die Verminderung der Verteilungskoeffizienten größer ist als die der Anfangsgeschwindigkeiten. Filme in der Grenzschicht haben in allen Fällen verzögernde Wirkung. So wurden Filme aus Na-Cetylsulfat, Cetylpyridiniumchlorid, Cholesterin u. Palmitinsäure untersucht. Durch Messungen der Grenzflächenspannungen der verschied. Systeme wird die Annahme bestätigt, daß für die beobachtete Verzögerung Wechselwrgg. in dem Film verantwortlich zu machen sind. Eine mathemat. Formulierung der Diffusionskurven ist bis jetzt noch nicht möglich, so daß die Resultate nur halbquantitativ zu werten sind. (J. phys. colloid Chem. 52. 897—908. Mai 1948. Stanford Univ., Dep. of Chem.) 311.400

M. Mooney, *Thermodynamik gestreckter Elastomerer.* I. Mitt. *Allgemeines.* Die partiellen Differentialgleichungen für die Deformationsenergie u. -entropie können gelöst werden, wenn man die Vol.-Abhängigkeit proportional der Temp. u. dem Druck setzt. Man erhält so Ausdrücke, in denen nur beobachtbare Größen vorkommen. (J. appl. Physics 19. 434—44. Mai 1948. Passaic, N. J., US. Rubber Co.) 102.400

L. E. Copeland, *Thermodynamik gestreckter Elastomerer*. II. Mitt. *Kompressibilität*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird der adiab. Kompressibilitätskoeff.  $\beta_s \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$  einer Reihe vulkanisierter Elastomerer bestimmt. Aus der Druckabhängigkeit des Vol.  $V = V_0(1 - ap - bp^2)$  ergibt er sich zu  $\beta_s = a + 2 bp$ . Aus den gemessenen Werten für  $a$  u.  $b$  konnten folgende Zahlenwerte für  $\beta_s$  berechnet werden (in  $\text{dyn}^{-1}\text{cm}^2 \cdot 10^{-12}$ ): Hevea 8 S. 51, Heveagummi 48, GR-S-Gummi 49, GR-I 49, Hycar OR 15 - Gummi 35, Perbunan 36. (J. appl. Physics 19. 445—49. Mai 1948. Passaic, N. J., US. Rubber Co.) 102.400

L. E. Copeland und M. Mooney, *Thermodynamik gestreckter Elastomerer*. III. Mitt. *Der Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls und die statistische Theorie der Elastizität*. (II. vgl. vorst. Ref.) Mittels der in der I. Mitt. abgeleiteten Gleichungen werden die thermoelast. Angaben der Literatur krit. geprüft. Dabei ergibt sich, daß eine Anzahl Elastomerer die von der statist. Theorie der Elastizität geforderten Eigg. nicht zeigt. Aus den mitgeteilten thermoelast. Daten bei Torsion geht hervor, daß die Spannung der absol. Temp. proportional ist. (J. appl. Physics 19. 450—55. Mai 1948. Passaic, N. J., US. Rubber Co.) 102.400

Wilfried Heller und Hans Oppenheimer, *Vergleichende Studien über Photoelastizität von Elastomeren und Plastomeren*. Mit einer polarisationsmkr. App. wurden die bei Dehnungsbeanspruchungen von dünnen Filmen von 180—250  $\mu$  Stärke aus vulkanisiertem Naturkautschuk (I), GR-S-Gummi (II) u. Polythen (III) auftretenden Änderungen der opt. Doppelbrechung (DB) verfolgt. Bei dem nicht kristallinen Elastomer II erfolgte die opt. Änderung völlig linear zur Dehnung bis zum Bruch. Beim kristallinen I ist bei geringen Dehnungen ebenfalls Linearität vorhanden, die erst bei stärkerer Dehnung zu steilerem Anstieg in der DB übergeht. Beim plastomeren III tritt sofort eine sehr starke Änderung in der DB mit der Dehnung u. Erreichung eines Sättigungswertes bei mittleren Dehnungsbeanspruchungen ein. Die Absolutbeträge sind jedoch bei III viel zu hoch, als daß sie allein durch opt. Anisotropie der Kettenelemente in III erklärbar wären, so daß zu schließen ist, daß bei vergleichbarer Dehnung eine weit bessere Orientierung der Polymerketten in Plastomeren als in Elastomeren stattfindet. Bei gleichbleibender Dehnung ist sodann die DB auch von der Zeit mehr oder weniger abhängig. Bei II u. im Bereich geringer Dehnung auch bei I fällt die DB, mit der Dauer der konstanten Dehnungsbeanspruchung abklingend, leicht ab, bei stärkeren Dehnungen tritt bei II dagegen ein abklingend beträchtlicher Anstieg der DB ein, der auf einsetzende Kristallisation zurückzuführen ist u. den an sich auch bei stärkeren Dehnungen vorhandenen (durch Spezialverss. nachgewiesen) geringen Abfall verdeckt. Der Zeiteinfl. kann zu Hysteresiserscheinungen Anlaß geben. Bei III wird keinerlei Zeitabhängigkeit beobachtet. Von besonderem Interesse bei III sind die nach der Dehnungsbeanspruchung zurückbleibenden Restdehnungen u. die diesen entsprechende permanente DB. Bei nur geringen Dehnungen verhält sich III vorwiegend elast. u. die permanente DB ist nur gering u. fast unabhängig von der vorangehenden Dehnung. Nach Überschreitung einer bestimmten, mittleren Dehnung setzt in zunehmendem Maße plast. Fließen ein u. ein starker Anstieg der permanenten DB mit der vorangehenden Dehnungsbeanspruchung, was eine starke Zunahme irreversibler Orientierung der Polymerketten anzeigt. (J. Colloid Sci. 3. 33—43. Febr. 1948. Detroit, Mich., Wayne Univ., Dep. of Chem.; Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem.) 300.400

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

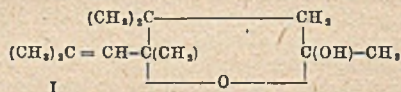
Richard H. Wiley und Olin H. Borum, *Umwandlung von  $\alpha$ -Aminosäuren in Acylamidoketone und Oxazole*. Die in einer früheren Mitt. (C. 1948. I. 1005) beschriebene Herst. von Acetamidoketonen aus  $\alpha$ -Aminosäuren u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Pyridin wird verbessert (Ausbeutesteigerung durch Rühren des Reaktionsgemisches) u. durch Verwendung anderer Ausgangsstoffe weiter ausgebaut. Dabei zeigte sich, daß bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Glykokoll die Rk. über das Acetylacetamidoacetone als Zwischenprod. verläuft. — Aus den Acylamidoketonen werden durch Abspaltung von W. substituierte Oxazole erhalten.

Versuche: 3-Acetamido-2-butanon,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , aus Alanin u. Essigsäureanhydrid, Kp. 102—106°,  $n_D^{25} = 1,4558$ , Ausbeute 88%. Liefert bei der Dest. mit  $\text{KHSO}_4$  2,4,5-Trimethyloxazol, Kp. 133—135°,  $n_D^{25} = 1,4391$  (Pikrat, F. 110—111,5°). — 1-Phenyl-1-propionamido-2-butanon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , aus Aminophenyllessigsäure u. Propionsäureanhydrid, Kp. 159—162°, Kristalle aus Xylol, F. 69,7—70,7°, korr., Ausbeute 75%. — Acetylacetamidoacetone,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , aus Glykokoll u. Essigsäureanhydrid, Kp. 105—108°,  $D_{25}^{25} = 1,1275$ ,  $n_D^{25} = 1,4668$ , Ausbeute 54%. — Acetamidoacetone,

$C_5H_9O_2N$ , durch Verseifung des vorigen mit W., Kp.<sub>1-2</sub> 104—109°,  $n_D^{25} = 1,4600$ , F. 39—41°, hygroskop., Ausbeute 76%. Liefert beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  2,5-Dimethylloxazol,  $C_5H_7ON$ , Kp. 116—117°,  $n_D^{25} = 1,4365$  (Pikrat,  $C_{11}H_{10}O_5N_4$ , F. 122 bis 122,5°). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2005—06. Juni 1948. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina.) 132.530

J. J. McBride jr. und H. C. Beachell, Chlorierung von Trimethylchlorsilan und tert.-Butylchlorid mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd. Die Chlorierung aliph. KW-stoffe u. silicoorgan. Verb. mit  $SO_2Cl_2$  (I) in Ggw. von Dibenzoylperoxyd (II) wird auf Trimethylchlorsilan (III) u. tert.-Butylchlorid angewandt, um den Einfl. des tert. Halogens auf die Chlorierung der  $\alpha$ -Methylgruppen zu prüfen. — A) Äquimol. Mengen I u. III in Ggw. von II geben nach mehrstd. Kochen am Rückfluß keine chlorierten Produkte. B) Bei Zusatz von Chlorbenzol u. langsamem Zutropfen von I werden 52% Chlormethyl-dimethylchlorsilan erhalten. Dieses oder höhere Kondensationsprodd. zerfallen bei der fraktionierten Dest. oberhalb 116° zu Dimethyldichlorsilan. Tert.-Butylchlorid lieferte nach A 46% 1,2-Dichlor-2-methylpropan, nach B 59% des gleichen Produkts. Daraus folgt der abschwächende Effekt des tert. Halogens auf die Chlorierung der  $\alpha$ -Methylgruppen. — Chlormethyl-dimethylchlorsilan,  $(CH_3)_2Si(Cl)CH_2Cl$ , Kp.<sub>782</sub> 115,2—116°,  $D_4^{20} = 1,0865$ ,  $n_D^{20} = 1,4360$ . — Dimethyldichlorsilan, Kp. 71 bis 73°,  $D_4^{20} = 1,0637$ ,  $n_D^{23} = 1,4002$ , [Mol.-Refr.]<sub>D</sub> = 30,09. — 1,2-Dichlor-2-methylpropan, Kp. 107,1—108°,  $n_D^{23} = 1,4316$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 2532—33. Juli 1948. Univ. of Delaware, Dep. of Chem.) 455.573

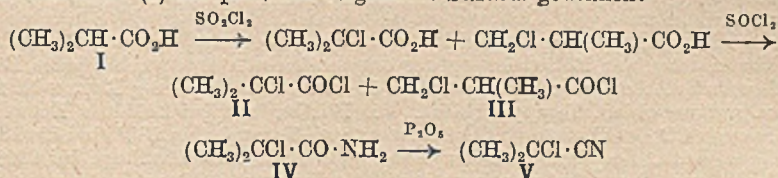
Joseph Wiemann und Charles Glacet, Kondensierende Reduktion von Mesityloxyd. Bei Red. mit Zn oder Mg in essigsaurer Lsg. folgt das Mesityloxyd der von WIEMANN (C. 1939. II. 4476) aufgestellten Theorie, wonach  $\alpha$ -Äthylenaldehyde unter bestimmten Reaktionsbedingungen zu  $\alpha$ -Oxytetrahydrofuranen red. werden können. Das Reaktionsprod. enthält 35% Mesityloxyd in der Methenform, 42% Furanderiv., 30% gesätt. Keton, 10% Diäthylenglykol u. 8% Äthylenglykol. Von den Furanderiv. entsprechen 16% der Formel  $C_{12}H_{22}O_2$ , F. 46,25°, Kp.<sub>4</sub> 115—116°,  $n_D^{17} = 1,4660$  u.  $D_4^{17} = 0,9667$ , woraus auf die Struktur I geschlossen wird. Das RAMAN-Spekt. ergibt nur eine einzige Äthylenbindung (1686  $cm^{-1}$ ) u. die JZ. von 125 nur eine einzige Doppelbindung. Das beim Kp.<sub>14</sub> 115—116° dest. Prod. ist nicht einheitlich, es läßt sich daraus eine schwierig zu reinigende Komponente gewinnen, deren F. von 55 auf 78,5° gebracht werden konnte. Sie stellt wahrscheinlich eine stereoisomere



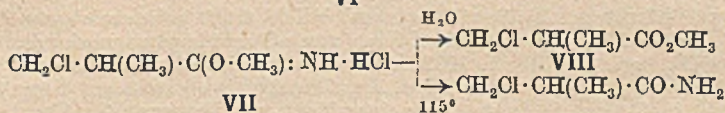
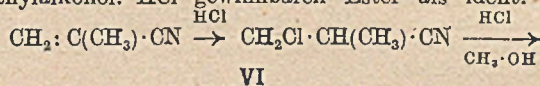
Form der Furanose dar, wie sie auch bei der Red. anderer  $\alpha$ -Äthylenaldehyde erhalten wird. Die übrigen im Reaktionsgemisch enthaltenen Furanderiv. liegen zu 7% in der n. Form vor u. zu 15% in einer „anomalen“ Form, deren Struktur noch nicht festgestellt werden konnte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 923—25. 15/3. 1948.) 121.611

W. E. Mochel, C. L. Agre und W. E. Hanford, Austauschreaktionen von Orthothioameisensäureestern und Mercaptolen. Orthoameisensäureester (I) u. Ketale (II) können in guter Ausbeute aus den leicht zugänglichen Orthothioameisensäureestern bzw. Mercaptolen dargestellt werden durch Austausch des S gegen O mit den entsprechenden Alkoholen u. Abdest. des entstandenen Mercaptans. Als Katalysatoren wandten Vff. dabei Stoffe an, die auch bei der FRIEDEL-CRAFFTS-Rk. benutzt werden. Vff. nehmen deshalb auch hier den gleichen Mechanismus an:  $HC(SC_2H_5)_3 + H^+ \rightleftharpoons HC(SC_2H_5)_2S^+(H^+)$   
 $C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5SH + HC^+(SC_2H_5)_2 \rightleftharpoons HC(SC_2H_5)_2OR + H^+$ ;  $HC(SC_2H_5)_2OR \rightleftharpoons HC(SC_2H_5)(OR) \rightleftharpoons HC(OR)_3$ . Die Isolierung eines hochsd. S-haltigen Zwischenprod. bei der Darst. des 2,2-Dimethoxybutans, das als Monothioaketal aufgefaßt wird, spricht für den angegebenen Mechanismus. — Orthoameisensäureäthylester, aus Orthothioameisensäureäthylester (I) u. absol. A. bei Ggw. von  $ZnCl_2$  am Rückfluß, Kp. 144—146°,  $n_D^{24} = 1,3917$ . Orthoameisensäurebutylester, aus I u. n-Butanol in Ggw. von  $ZnCl_2$ , Kp. 240 bis 244°,  $n_D^{23} = 1,4198$ . Bei Anwendung von konz.  $H_2SO_4$  als Katalysator wurde nur der gewöhnliche Ester neben n-Butyläther erhalten. — 2,2-Dimethoxybutan, aus 2,2-Diäthylmercaptobutan (MANN u. PURDIE, J. chem. Soc. [London] 1935. 1549), mit Methanol u. HCl, Dest. nach Neutralisation des Reaktionsgemisches, Kp.<sub>100</sub> 50—51°,  $n_D^{31} = 1,3878$ ; daneben entstand 2-Methoxy-2-äthylmercaptobutan (?), Kp.<sub>100</sub> 93—102°. — Bessere Ausbeuten ergab Verwendung von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator. — 2,2-Di-(cyclohexylmercapto)-butan,  $C_8H_{20}S_2$ , Kp.<sub>3</sub> 175—176°,  $n_D^{23} = 1,5305$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 2268—69. Juni 1948. Wilmington, Del., Du Pont de Nemours u. Co.) 218.643

Calvin L. Stevens, *Chlor- und Bromisobutyronitrile*. Zwecks Darst. größerer Mengen  $\alpha$ -Chlorisobutyronitril (V) wurde zunächst nach den Angaben von HENRY (O. 1898. II. 661), SOBIERANSKY u. CHRZASOZEWSKI (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 7. [1927.] 470) u. McELVAIN u. FAJARDO-PINZON (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 690) gearbeitet. Dabei wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von Acetoncyanhydrin mit  $\text{PCl}_5$  statt des erwarteten  $\beta$ -Chlorisobutyronitril (VI) gebildet wird. Das wahre  $\alpha$ -Chlor- u.  $\alpha$ -Bromisobutyronitril konnte durch Dehydratation der entsprechenden  $\alpha$ -Haloisobutyramide erhalten werden.  $\alpha$ -Chlorisobutyramid (IV) läßt sich aus Isobuttersäure (I) entsprechend folgendem Schema gewinnen:



Bei der Chlorierung von I nach KHARASCH u. BROWN (C. 1940. II. 329) entstehen 16%  $\alpha$ -Chlorisobutyrylchlorid (II) u. 36%  $\beta$ -Chlorisobutyrylchlorid (III). Das aus II über das entsprechende Amid dargestellte Nitril V sowie das aus  $\alpha$ -Bromisobutyramid in analoger Weise erhaltene  $\alpha$ -Bromisobutyronitril zeigen andere Eigg. als die aus Acetoncyanhydrin isolierten Halonitrile.  $\beta$ -Chlor- u.  $\beta$ -Bromisobutyronitril sind aus Methacrylsäurenitril u. HCl oder HBr in guter Ausbeute synthetisierbar u. stimmen in ihren physikal. Eigg. mit den aus Acetoncyanhydrin u.  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{PBr}_3$  gewonnenen Prodd. (l. c.) überein. Ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß das Halogenatom tatsächlich in  $\beta$ -Stellung steht, ließ sich dadurch erbringen, daß der aus III erhaltliche Methylester mit dem aus Methacrylsäurenitril durch aufeinanderfolgende Behandlung mit HCl u. methylalkohol. HCl gewinnbaren Ester als ident. gefunden wurde.



IX

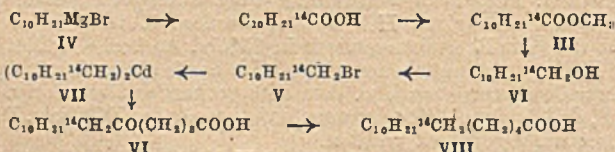
$\beta$ -Chlorisobutyramid (IX) konnte bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf III nicht in reinem Zustand erhalten werden, wohl aber aus VII beim Erhitzen auf  $115^\circ$ . Die Bldg. von VI aus Acetoncyanhydrin u.  $\text{PCl}_5$  muß demzufolge über anfänglich gebildetes Methacrylsäurenitril durch Umsetzung mit HCl erklärt werden, u. tatsächlich konnte letztgenannte Verb. aus dem Reaktionsgemisch in 35%ig. Ausbeute isoliert werden, wenn unter milderen Bedingungen gearbeitet wurde. Im Laufe dieser Arbeit wurde noch eine weitere Meth. zur Gewinnung von V u. dem entsprechenden Bromderiv. ausgearbeitet, darin bestehend, daß äquimol. Mengen von Isobutyronitril u.  $\text{PCl}_5$  bzw.  $\text{PBr}_3$  u.  $\text{Br}_2$  miteinander in Umsetzung gebracht wurden.

Versuche:  $\alpha$ -Chlorisobutyramid (IV),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONCl}$ , aus  $\alpha$ -Chlorisobutyrylchlorid (II) u. konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  unterhalb  $10^\circ$  oder aus  $\alpha$ -Chlorisobutyronitril (siehe unten) beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aus W., PAe. oder Essigester, F.  $118$ – $120^\circ$ ; Ausbeute 70%. —  $\alpha$ -Chlorisobutyronitril (V),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCl}$ , aus IV u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei  $150^\circ$  oder aus Isobutyronitril u.  $\text{PCl}_5$  beim Erhitzen zum Sieden, Kp.  $114$ – $116^\circ$ ,  $D_4^{25} = 0,9808$ ,  $n_D^{25} = 1,4045$ ; Ausbeute 84% bzw. 78%. —  $\beta$ -Chlorisobutyronitril (VI),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCl}$ , aus Methacrylsäurenitril u. HCl in Ae. bei Zimmertemp., Kp.  $50$ – $52^\circ$ ,  $D_4^{25} = 1,061$ ,  $n_D^{25} = 1,4323$ ; Ausbeute 79%. —  $\beta$ -Chlorisobuttersäuremethylesterimidhydrochlorid (VII),  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ONCl}\cdot\text{HCl}$ , beim Leiten von HCl in eine Lsg. von VI in absol. Methanol unter Kühlung; Ausbeute 99%. —  $\beta$ -Chlorisobutyramid (IX),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONCl}$ , aus VII beim Erhitzen auf  $115^\circ$  oder aus VI beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; aus PAe. + Essigester oder PAe. + Bzl., F.  $104$ – $105^\circ$ ; Ausbeute 92%. —  $\beta$ -Chlorisobuttersäuremethylester (VIII),  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , aus VII beim Schütteln mit W. oder aus III, Kp.  $93$ – $95^\circ$ ,  $D_4^{25} = 1,1031$ ,  $n_D^{25} = 1,4242$ ; Ausbeute 85%. — Methacrylsäurenitril,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ , aus Acetoncyanhydrin u.  $\text{PCl}_5$  in Ae. unter Kühlung, Kp.  $86$ – $90^\circ$ ; Ausbeute 35%. —  $\alpha$ -Bromisobutyramid,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONBr}$ , aus  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid (Kp.  $162$ – $163^\circ$ ) u. konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  in der Kälte, Kristalle aus PAe., F.  $147$ – $148^\circ$ . —  $\alpha$ -Bromisobutyronitril,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NBr}$ , aus vorst. Verb. u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei  $140^\circ$  oder aus Isobutyronitril,  $\text{PBr}_3$  u.  $\text{Br}_2$  anfangs unter Kühlung u. nach-

folgendem Erhitzen bis zum Aufhören der HBr-Entw., Kp. 138—140°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> = 1,376, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4460; Ausbeute 86% bzw. 76%. —  $\beta$ -Bromisobutyronitril, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NBr, Bldg. analog wie VI, Kp.<sub>5</sub> 60—62°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> = 1,465, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4680; Ausbeute 72%. —  $\beta$ -Bromisobutyramid, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONBr, aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Krystalle aus PAc., F. 103—105°. (J. Amer. chem. Soc. 70, 165—67. Jan. 1948. Madison, Wis.) 117.647

Jean Moretti, *Reduktion von Fettsäuren durch Raneynickel*. Die vom Vf. beobachtete Red. der höheren Fettsäuren durch RANEY-Ni (vgl. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 893) wurde in bezug auf die entstehenden Reaktionsprodd. u. den Reaktionsmechanismus des Katalysators untersucht, indem sowohl Säure als auch Katalysator in möglichst dünnen Schichten in einer N-Atmosphäre zur Rk. gebracht u. zur Vermeidung der Rehydrierung der entstandenen Äthylverbind. jedes Rühren vermieden wurde. Auf diese Weise wurden 50 g Stearinsäure + 8 g RANEY-Ni 20 bis 250 Stdn. auf verschied. Temp. erhitzt. Die Rk. beginnt bei 220° mit Entw. eines Gemisches von CO + CO<sub>2</sub>, in dem CO überwiegt; bei Temp. über 280° sind die Mengen beider Gase gleich. Das feste Reaktionsgemisch enthält nach 200 Stdn. bei 230° 14 g gesätt. Fettsäure, 2 g Äthylencarbonsäure, 14 g Ni-Stearat, 4 g Alkoholstearat, 2 g Stearon, 12 g KW-stoffe mit 17 C-Atomen, 0,5 g Alkohole mit 13 C-Atomen. Daraus wird folgender Reaktionsmechanismus abgeleitet: Das Ni dehydriert zunächst einen Teil der Fettsäure; nach beendeter Rk. sind 5—6% ungesätt. Säure vorhanden. Ein Teil der Fettsäure bildet ein Ni-Salz. Der bei diesen Rk. entstehende H red. die Säure zu Aldehyd u. Alkohol (Aldehyd ist nicht nachweisbar, der Alkohol als Stearinsäureester). Alkohol u. Aldehyd werden ebenfalls red., wobei CO u. ein KW-stoff entstehen. Ein Teil der Säure wird decarboxyliert u. gibt einen gesätt. KW-stoff u. CO<sub>2</sub>.—Äthylstearat u. Tristearin verhalten sich bei dieser Rk. wie Stearinsäure, während Stearinsäureanhydrid dabei die doppelte Menge Alkohol wie die Säure liefert. — Mit Laurin- u. Palmitinsäure wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Druckenwendung vermindert die Decarboxylierung zur Hälfte, aber nicht die Menge der Äthylencarbonsäure. Infolge der Umwandlung der letzteren in Alkohol, Aldehyd, KW-stoff u. CO wird die Ausbeute des Verf. bei Anwendung von Ni stets gering bleiben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 188—89. 12/1. 1948.) 121.650

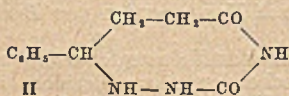
William G. Dauben, *Die Synthese von mit <sup>14</sup>Kohlenstoff gekennzeichneter Palmitinsäure und Tripalmitin*. Durch Carbonisieren von n-Pentadecylmagnesiumbromid mit radioakt. <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> (vgl. C. 1948, I. 1092) kann eine Palmitinsäure mit einem <sup>14</sup>C-Atom in der Carboxylgruppe gewonnen werden. Das Tripalmitin entsteht aus dieser über das Säurechlorid in 75%ig. Ausbeute nach einer Meth. von STEPHENSON (Biochemic. J. 7, [1913.] 429); es besitzt eine spezif. Aktivität von 760 Impulsen/min/mg Ester. Eine Palmitinsäure mit einem <sup>14</sup>C-Atom als C<sub>6</sub> konnte ausgehend von Decylmagnesiumbromid nach folgendem Schema gewonnen werden:



Die Gesamtausbeute betrug 30%, die spezif. Aktivität beträgt 40 000 Impulse/min/mg Säure (vgl. auch HOUSTON, C. 1948, I. 1294). — 1-Pentadecanol (I), aus n-Tetradecylbromid über die in n-Dibutyläther mit Mg erhaltene GRIGNARD-Verb. bei 105° mit Paraformaldehyd, später bei 110° (1 Stde.) u. Zers. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ausbeute 17,2%, Kp.<sub>0,3</sub> 118°, neben n-Octakosan nach dem Erwärmen des Kolbenrückstandes mit A. u. konz. HCl. 85,4% I wurden bei der Hydrogenolyse von n-Pentadecansäureäthylester bei 250° über Kupferchromit erhalten, Kp.<sub>0,2</sub> 112—114°. n-Pentadecylbromid (II), aus I mit HBr in n-Hexan als Lösungsm., Kp.<sub>0,5</sub> 127—128°, Ausbeute 82,7%. — Hexadecansäuremethylester durch Veresterung des aus der GRIGNARD-Verb. von II mit <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> aus radioakt. BaCO<sub>3</sub> (spezif. Aktivität 1060 Impulse/min/mg) gewonnenen sauren Reaktionsprod., Kp.<sub>0,3</sub> 132—133°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4386, Ausbeute 80,4%. Hexadecansäure (Palmitinsäure), C<sub>15</sub>H<sub>31}^{14}COOH, aus vorst. durch Verseifen mit wss. methanol. KOH, aus wss. Aceton, F. 60—61°, Ausbeute 90,1%, berechnet auf Ba<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> 72,4%, spezif. Aktivität 810 Impulse/min/mg Säure. — Tripalmitin, durch Umsetzung des mit SOCl<sub>2</sub> gewonnenen Palmitylchlorids in Chlf. mit Glycerin in Ggw. von Pyridin bei Zimmertemp., F. 61—62°, sintert bei 59°, Ausbeute 75,5%, berechnet auf Ba<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> 54,7%, spezif. Aktivität 760 Impulse/min/mg Tripalmitin. — n-Hendecansäuremethylester (III), C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus n-</sub>

*Decylmagnesiumbromid* (IV) in absol. Ae. mit <sup>14</sup>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aus Ba<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> (spezif. Aktivität 54 400 Impulse/min/mg), Kp.<sub>0,3</sub> 54—58°, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4275, spezif. Aktivität 52 800 Impulse/min/mg, Ausbeute 82,9%. *n-Hendecylbromid* (V), C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>Br, durch Hydrieren von III in Ggw. von Kupferchromit u. Umsetzen des rohen Alkohols VI mit HBr, Kp.<sub>0,5</sub> 70—75°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4548, Ausbeute 79,3%, spezif. Aktivität 44 800 Impulse/min/mg. *5-Keto-n-hexadecansäure* (VI), nach CASON u. PROUT (J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 2078) aus der GRIGNARD-Verb. von V in Ae. über die mit CdCl<sub>2</sub> erhaltene Dialkylcadmiumverb. VII, Ersetzen des Ae. durch Bzl., Umsetzen mit  $\gamma$ -Carbomethoxybutyrylchlorid durch Kochen am Rückfluß u. Verseifen des rohen Reaktionsprod. mit methanol. KOH, neben *n-Dokosan* mit <sup>14</sup>C in 11- u. 12-Stellung. *Palmitinsäure*, mit <sup>14</sup>C in 6-Stellung (VIII), aus roher VI durch Red. nach WOLFF-KISINER in Diäthylenglykol u. NaOH mit 100%ig. Hydrazin, nach der Dest. Kp., 110°, aus 10%ig. Aceton, F. 61 bis 62°, Ausbeute 45,7%, spezif. Aktivität 40 500 Impulse/min/mg. — In einem Parallelvers. kann eine inakt. Palmitinsäure aus *n-Hendecylbromid* über Ketosäure (entsprechend VI) vom F. 84,5—85° aus Methanol erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1376—78. April 1948. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Laborr.) 179.650

J. Bougault, E. Cattelain und P. Chabrier, *Einwirkung von Natriumamalgam auf die Semicarbazone von Ketosäuren*. 3%ig. Na-Amalgam wirkt auf Semicarbazone (I) von Ketocarbonsäuren in verschied. Richtung, je nach Stellung der CO- u. COOH-Gruppe. I der  $\alpha$ -Ketosäuren gehen ohne Ringschluß in die entsprechenden Semicarbazidsäuren über (Hydrierung). Das I des Äthylacetylacetats ( $\beta$ -Ketosäure) bildet unter Abspaltung von A. u. HCN durch Ringschluß Methyl-(3)-pyrazolon-(5). Das I der Benzoylpropionsäure ( $\gamma$ -Ketosäure) wird hydriert u. geht unter Austritt von W. u. Ringschluß in Keto-(3)-phenyl-(6)-hexahydropyridazinacarbamid-(2) oder in Diketo-(3,5)-phenyl-(8)-triazol-(1,2,4)-cyclooctan (II) über. Die I der Keto-(6)-stearinsäure (Lactarinsäure) u. der d-u. l-Pinonsäure ( $\epsilon$ -Ketosäuren) gehen unter gleichzeitiger Hydrierung u. Hydratisierung in die entsprechenden Sekundäralkoholsäuren (Oxysäuren) über. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 786—88. Juli/Aug. 1948. Paris, Centre Nat. de la Recherche Scientifique, Fac. de Pharmacie.) 407.793



Herbert H. Anderson, *Phenylsiliciumisothiocyanate*. Vf. stellt die 3 möglichen *Phenylsiliciumisothiocyanate* aus den entsprechenden Phenylchlorosilanen u. Silberisothiocyanat dar. Ihre physikal. Eigg. werden gemessen.

Versuche: Zu je einem der 3 Phenylchlorosilane [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiCl] wird in 30%ig. Überschuß über die äquivalente Menge Silberisothiocyanat, AgNCS, gegeben. Nach Absaugen der Silbersalze u. Dest. des Lösungsm. (Bzl.) werden isoliert: *Triphenylsiliciumisothiocyanat*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiNCS, Kp. 396°, F. 76°, log P = A—B/T; A = 8,2182, B = 3572, TROUTON-Konstante (K) = 24,4. — *Diphenylsiliciumdiisothiocyanat*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(NCS)<sub>2</sub>, Kp. 376°, F. 46°, D.<sub>30</sub> = 1,188 in Lsg., A = 8,9132, B = 3913, K = 27,6. — *Phenylsiliciumtriisothiocyanat*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(NCS)<sub>3</sub>, Kp. 339,6°, F. 143,2°, D.<sub>31</sub> = 1,291 in Lsg., A = 8,7676, B = 3607 u. K = 26,9. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1220—22. März 1948. Harvard Univ., Chem. Labor.) 373.1219

George S. Forbes und Herbert H. Anderson, *Phenylsiliciumisocyanate und Äthoxysiliciumisocyanate*. Aus den Mono-, Di- u. Triphenylchlorosilanen sowie den entsprechenden Äthoxysilanen werden durch Umsatz mit Silberisocyanat neue Siliciumisocyanate hergestellt. D., Brechungsindex, Mol.-Refr. u. die Konstanten der Dampfdruckgleichung dieser Verb. werden gemessen. Mit steigendem Isocyanatgeh. nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit der Phenyl- u. Äthoxysiliciumisocyanate zu.

Versuche: Die Darst. der Verb. erfolgt durch Umsatz des entsprechenden Phenyl- oder Äthoxysiliciumchlorids mit Silberisocyanat in 30%ig. Überschuß bei 90°. — *Triphenylsiliciumisocyanat*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si(NCO), Kp. 372°, F. 95°, Konstanten der Dampfdruckgleichung A = 8,3234, B = 3511, TROUTON-Konstante (K) = 24,9. — *Diphenylsiliciumdiisocyanat*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>2</sub>, Kp. 319,6°, F. 22,9°, D.<sub>20</sub> = 1,188, n<sub>20</sub> = 1,5675, R = 73,3 ccm, A = 8,6683, B = 3421, K = 26,5. — *Phenylsiliciumtrisocyanat*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si(NCO)<sub>3</sub>, Kp. 251,9°, F. —, D.<sub>20</sub> = 1,273, n<sub>20</sub> = 1,5210, Mol.-Refr. (R) = 55,45 ccm, A = 8,6663, B = 3038, K = 26,4. — *Triäthoxysiliciumisocyanat*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(NCO), Kp. 172,9°, n<sub>20</sub> = 1,3922, D.<sub>20</sub> = 1,015, R = 48,2 ccm, A = 8,2179, B = 2380, K = 24,4. — *Diäthoxysiliciumdiisocyanat*, Kp. 175,4°, n<sub>20</sub> = 1,4046, D.<sub>20</sub> = 1,108, R = 44,71 ccm, A = 8,2577, B = 2411, K = 24,6. — *Äthoxysiliciumtrisocyanat*, Kp. 179,6°, n<sub>20</sub> = 1,4251, D.<sub>20</sub> = 1,236, R = 41,06 ccm,

A = 8,4374, B = 2515, K = 25,4. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1043—44. März 1948. Harvard Univ., Chem. Labor.) 373.1219

Alexander D. Kemp und Henry Stephen, *Die Darstellung einiger N-substituierter Derivate des p-Toluolsulfonamids*. Zwecks Ausarbeitung einer allgemeinen Meth. für

die Darst. von Aldehyden entsprechend dem Schema:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \xrightarrow{\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$

$\xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{R} \cdot \text{CHO}$  werden 3 Aroylierungsmethoden des *p-Toluolsulfonamids* beschrieben. Die Red. von *p-Toluolsulfonsäure- $\alpha$ -chlorbenzylidenamid* ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) ließ sich bisher nicht bewerkstelligen. Aroylierte *p-Toluolsulfonamide* wurden erhalten 1. durch Verschmelzen des Sulfonamids mit dem Säurechlorid bei 150° (vgl. GERHARDT u. CHIOZZA, Liebigs Ann. Chem. 87. [1853.] 299; WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 214. [1882.] 209; WALLACH u. GROSSMAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 11. [1878.] 753), 2. durch Umsetzung in Pyridinlsg. (vgl. NORTHEY u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 61. [1939.] 2950 u. E. PP. 581 932, 581 934) u. 3. durch Modifizierung der Benzoylierungsmeth. nach SCHOTTEN-BAUMANN. — *N-Acyl- u. N-Aroylderivv.* des *p-Toluolsulfonamids* sind starke Säuren (WOLKOWA, Z. Chem. 6. [1870.] 577; CHAPLIN u. HUNTER, C. 1937. II. 2975; OXLEY u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1946, 768). Anfangs reagiert das Na-Salz des *p-Toluolsulfonamids* mit dem Säurechlorid unter Bldg. von *N-Acyl- oder N-Aroylderivaten*. Da letztere stärker sauer sind als das Ausgangsmaterial, bilden sich die entsprechenden Na-Salze, u. das in Freiheit gesetzte *p-Toluolsulfonamid* wird ausgefällt. Durch Umsetzung von 2 Mol *p-Toluolsulfonamid* mit 1 Mol Säurechlorid wurden die Ausbeuten bedeutend verbessert. Modifiziert wurde ferner die Acylierungsmeth. mit Säureanhydriden (D. R. P. 466 519; CHAPLIN u. HUNTER, l. c.). Dargestellt wurde eine Anzahl von substituierten Benzamidinen vom Typ  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{R}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (GERHARDT, Liebigs Ann. Chem. 108. [1858.] 214; WALLACH, l. c.; GEIGY, E. P. 533 822). Die Verb. mit  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  wurde auch durch Kondensation von *Benzanilidimidchlorid* u. *p-Toluolsulfonamid* gewonnen.

Versuche: Die nachst. aufgeführten *p-Toluolsulfonamide* wurden erhalten durch Erhitzen von *p-Toluolsulfonamid* mit den entsprechenden Säurechloriden auf 130—140°. *N-Benzoyl-p-toluolsulfonamid* (I),  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ , F. 147°; Ausbeute 86%. — *N-o-Toluyyl-p-toluolsulfonamid* (II),  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ , F. 112,5—113°; Ausbeute ca. 0,5%. — *N-m-Toluyyl-p-toluolsulfonamid* (III),  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NS}$ , F. 132°; Ausbeute 2—4%. — *N-3.4.5-Trimethoxybenzoyl-p-toluolsulfonamid* (IV),  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{NS}$ , F. 168—169°; Ausbeute 54%. — *N-Phenoxyacetyl-p-toluolsulfonamid* (V),  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}$ , F. 139°; Ausbeute 49%. — *N- $\beta$ -Naphthoyl-p-toluolsulfonamid* (VI),  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ , F. 162,5—163°; Ausbeute 79%. — *N-Veratroyl-p-toluolsulfonamid* (VII),  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{NS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , F. 130—134° Zers.; Ausbeute 2—4%. — Aus *p-Toluolsulfonamid* u. den entsprechenden Säurechloriden in Pyridin auf dem Wasserbad wurden erhalten: I 80%. — *N-p-Toluyyl-p-toluolsulfonamid* (VIII), F. 138—139°; 78%. — *N-Phenylacetyl-p-toluolsulfonamid* (IX),  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ , 0%. — VII 3—5%. — IV 2—5%. — Nach der modifizierten Meth. von SCHOTTEN-BAUMANN wurden erhalten: I 76%. — II 0%. — III 48% — VIII 7%. — IX, F. 147,5—148,5°, 65%. — Durch Einw. von Säureanhydriden auf *p-Toluolsulfonamid* in Ggw. von wenig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden erhalten: *N-Acetyl-p-toluolsulfonamid*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$ , Nadeln aus A., F. 137°; Ausbeute 90%. — *N-Propionyl-p-toluolsulfonamid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ , Nadeln aus W., F. 111—112°; Ausbeute 85,6%. — *N-Butyryl-p-toluolsulfonamid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ , Nadeln aus W., F. 82—83°; Ausbeute 82%. — *p-Toluolsulfon- $\alpha$ -chlorbenzylidenamid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NClS}$ , zur Darst. vgl. WOLKOWA (Ber. dtsh. chem. Ges. 5. [1872.] 140), F. 103°; Ausbeute 51%. — *N-p-Toluolsulfonylbenzamidin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 146—147°. — *N'-p-Toluolsulfonyl-N-phenylbenzamidin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , Krystalle aus A., F. 146—147°; kryst. in einer 2. Form vom F. 151—152°; Ausbeute 86%. — *N'-p-Toluolsulfonyl-N-o-tolylbenzamidin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 137—138°; Ausbeute 77%. — *N'-p-Toluolsulfonyl-N-m-tolylbenzamidin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 156—157°; Ausbeute 84%. — *N'-p-Toluolsulfonyl-N-p-tolylbenzamidin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 167—168°; Ausbeute 89%. (J. chem. Soc. [London] 1948. 110—12. Febr. Johannesburg, South Africa, Univ.) 117.1229

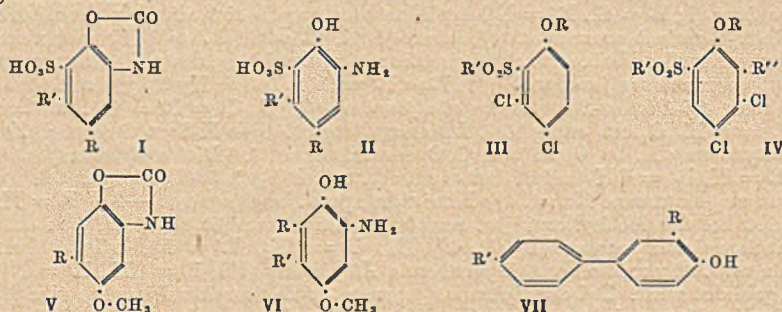
Hans Wojahn und Hildebert Wuckel, *Zur Darstellung von p-Nitrophenylsulfchlorid und p-Nitrophenylsulfonamiden*. Zur Darst. von *p-Nitrophenylsulfchlorid* setzt man *p-Nitrochlorbenzol* mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$  um u. chloriert das so erhaltene *p,p'-Dinitrodiphenyl-disulfid* (I). Dabei entstehen neben I auch 7—13% *p,p'-Dinitrophenylmonosulfid* (II) bzw. seine Oxydationsprod. *p,p'-Dinitrodiphenylsulfoxyd* u. *p,p'-Dinitrodiphenylsulfon*. Die Trennung von I u. II durch Krystallisation führt zu großen Verlusten. Günstiger ist es, das bei der Behandlung von Nitrobenzol mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$  anfallende Prod. in Eisessig direkt zu chlorieren u. ohne weitere Reinigung mit einem Amin zum *p-*



Nitrophenylsulfonamid zu kuppeln, das auf Grund seiner Löslichkeit in wss. Alkalien von den Nebenprodd. getrennt werden kann. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 97—102. April 1948. Jena, Univ., Inst. für Pharmazie u. Lebensmittelchemie.) 306.1232

W. F. Beech, *Darstellung einiger kernsubstituierter 2-Aminophenolsulfonsäuren*. Beschrieben wird die Darst. einiger neuer kernsubstituierter 2-Aminophenolsulfonsäurederiv., die hinsichtlich ihrer Verwertbarkeit für die Bldg. von Azofarbstoffen von Bedeutung sind. Nach den Angaben der Literatur (MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING, D. R. P. 197 807) soll bei der Nitrierung von 5-Chlorbenzoxazolonsulfonsäure-(7) die 6-Nitrosäure (I; R = Cl, R' = NO<sub>2</sub>) gebildet werden, die sich mit Fe u. Salzsäure leicht zu 5-Chlor-6-aminobenzoxazolonsulfonsäure-(7) (I; R = Cl, R' = NH<sub>2</sub>) reduzierend läßt. Aus letztgenannter Verb. entsteht beim Diazotieren u. Umsetzen nach SANDMEYER 5,6-Dichlorbenzoxazolonsulfonsäure-(7) (I; R = R' = Cl). Durch Hydrolyse mit wss. NaOH erhält man 4,5-Dichlor-2-aminophenolsulfonsäure-(6) (II; R = R' = Cl), die beim Behandeln mit HNO<sub>2</sub> ein wenig lösl. Diazooxyd ergibt. Das K-Salz der durch Zers. des Diazooxyds mit A. in Ggw. von CuO entstandenen 3,4-Dichlorphenolsulfonsäure-(2) (III; R = H, R' = OH) liefert bei der Dest. mit PCl<sub>5</sub> 2,3,4-Trichlorphenol, wodurch die oben angenommene Konst. des Nitrierungsprod. bewiesen ist. — III (R = H, R' = OH) gibt bei der Methylierung u. nachfolgenden Behandlung mit PCl<sub>5</sub> in der Kälte 3,4-Dichloranisolsulfonsäure-(2)-chlorid (III; R = CH<sub>3</sub>, R' = Cl), woraus beim Behandeln mit Äthylanilin das entsprechende Äthylanilid (III; R = CH<sub>3</sub>, R' = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gebildet wird. Bei der Sulfurierung von 3,4-Dichlorphenol konnte eine Dichlorphenolsulfonsäure gefaßt werden, die sich von der oben erwähnten 3,4-Dichlorphenolsulfonsäure unterschied. Das aus dieser Verb. erhaltene Dichloranisolsulfonsäureäthylanilid gab, obwohl sein F. fast bei derselben Temp. lag wie bei III (R = CH<sub>3</sub>, R' = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), mit dieser Verb. eine Schmelzpunktsdepression. Das K-Salz dieser Säure läßt sich beim längeren Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> in 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol überführen, woraus folgt, daß die fragliche Substanz 4,5-Dichlorphenolsulfonsäure-(2) (IV; R = R' = H, R'' = OH) ist. Sie liefert bei der Nitrierung 3,4-Dichlor-2-nitrophenolsulfonsäure-(6) (IV; R = H, R' = OH, R'' = NO<sub>2</sub>), die mit Fe u. Salzsäure zu 3,4-Dichlor-2-aminophenolsulfonsäure-(6) (IV; R = H, R' = OH, R'' = NH<sub>2</sub>) red. werden konnte. Aus dieser Aminosäure entsteht beim Diazotieren u. Umsetzen nach SANDMEYER 2,3,4-Trichlorphenolsulfonsäure-(6), deren Na-Salz beim Kochen mit konz. HCl oder 10nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das bekannte 2,3,4-Trichlorphenol übergeführt werden konnte. — In analoger Weise wurde aus 6-Nitro-5-methylbenzoxazolonsulfonsäure-(7) (I; R = CH<sub>3</sub>, R' = NO<sub>2</sub>) (D. R. P. 197 807) über die 6-Aminosäure die 6-Chlor-5-methylbenzoxazolonsulfonsäure-(7) (I; R = CH<sub>3</sub>, R' = Cl) u. daraus durch Hydrolyse mit wss. NaOH 2-Chlor-5-amino-p-kresolsulfonsäure-(3) (II; R = CH<sub>3</sub>, R' = Cl) gebildet. — Wie erwartet gibt 5-Methoxybenzoxazol (V; R = H) mit 20%ig. Oleum bei 100° die entsprechende 6-Sulfonsäure (V; R = SO<sub>3</sub>H). Letztgenannte Säure wird durch NaOH zu 2-Amino-4-methoxyphenolsulfonsäure-(5) (VI; R = H, R' = SO<sub>3</sub>H) hydrolysiert. Ihre Struktur wurde bewiesen durch Überführung in 4-Chlor-2,5-dimethoxybenzolsulfonsäureäthylanilid durch aufeinanderfolgende Diazotierung, SANDMEYER-Rk., Methylierung, Einw. von PCl<sub>5</sub> u. Äthylanilin. Eine authent. Probe von 4-Chlor-2,5-dimethoxybenzolsulfonsäure konnte aus 4-Chlor-2,5-dimethoxyanilin (A. P. 1919 580; C. 1934. I. 464) durch Diazotierung, Behandeln der Diazolsg. mit Kaliumäthylxanthogenat u. Oxydation des Reaktionsprod. mit KMnO<sub>4</sub> isoliert werden. Da die Struktur des 4-Chlor-2,5-dimethoxyanilins nicht mit Sicherheit feststand, wurde diese Verb. aus dem durch Nitrierung von 2,5-Dimethoxyacetanilid u. nachfolgende Hydrolyse (BAESSLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 17. [1894.] 2121) oder aus dem durch Erhitzen von Nitro-4-chlor-2-anisidin mit KOH u. Methanol (B. A. S. F., D. R. P. 141 975) erhältlichen Nitro-2,5-dimethoxyanilin synthetisiert. Dabei wurde festgestellt, daß das fragliche Nitro-2,5-dimethoxyanilin bei der Red. ein Diamin liefert, das sich nicht mit Phenanthrenchinon kondensiert. Die Substanz ist demzufolge entweder ein 3- oder 4-Nitro-2,5-dimethoxyanilin. Im Nitro-4-chlor-2-anisidin ist das Cl-Atom beweglich u. gibt beim Erhitzen mit KOH u. Methanol entweder 4- oder 6-Nitro-2,5-dimethoxyanilin. Da die nach beiden Methoden dargestellten Prodd. ident. sind, ist die Substanz 4-Nitro-2,5-dimethoxyanilin. — In der Hoffnung, 2-Amino-4-methoxyphenolsulfonsäure-(6) (VI; R = SO<sub>3</sub>H, R' = H) durch Sulfurierung von 2-Amino-4-methoxyphenol mit 20%ig. Oleum darzustellen, wurde gefunden, daß dabei fast ausschließlich 2-Amino-4-methoxyphenolsulfonsäure-(5) resultiert. Durch chromatograph. Analyse des aus dem rohen Sulfurierungsprod. durch Diazotierung u. Kuppeln mit β-Naphthol entstandenen Farbstoffs wurde das Vorliegen von zwei gefärbten Substanzenargetan, von denen die eine ident. ist mit dem in ähnlicher Weise aus 2-Amino-4-methoxyphenolsulfonsäure-(5) (aus 5-Methoxybenzoxazol) erhältlichen Prod. (die andere war nur in geringer Menge entstanden). Die Identität

des gereinigten Sulfurierungsprod. mit der aus 5-Methoxybenzoxazolone gewonnenen 2-Amino-4-methoxyphenolsulfonsäure-(5) ließ sich durch Überführung in das gleiche 4-Chlor-2.5-dimethoxybenzolsulfonsäure-(1)-äthylanilid beweisen. — Bei der Sulfurierung von 3-Nitro-4-oxydiphenyl (VII; R = NO<sub>2</sub>, R' = H) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 80° u. Red. des Reaktionsprod. mit Fe u. Salzsäure entsteht 3-Amino-4-oxydiphenylsulfonsäure-(4') (VII; R = NH<sub>2</sub>, R' = SO<sub>3</sub>H), bewiesen durch Entaminierung u. Verschmelzen des so erhaltenen Na-Salzes mit NaOH, wobei 4.4'-Dioxydiphenyl (VII; R = H, R' = OH) gebildet wird.

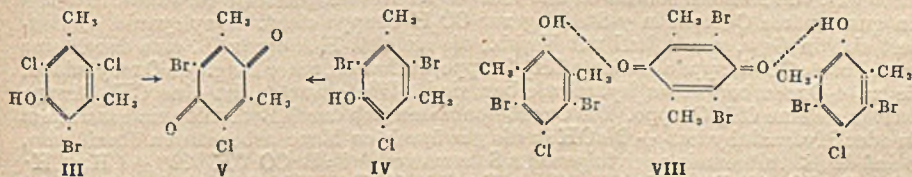


Versuche (Alle FF. unkorrigiert.): 4.5-Dichlorphenolsulfonsäure-(2), durch rasche Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Monohydrat zu geschmolzenem 3.4-Dichlorphenol (F. 68°); KC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S, Krystalle aus heißem Wasser. — 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol, aus vorst. K-Salz beim Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> u. Phosphorylchlorid, Krystalle aus Bzl., F. 140°. — 4.5-Dichloranisolsulfonsäure-(2)-amid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>S, aus dem K-Salz mit alkal. Dimethylsulfatlg. bei 100°, Behandeln der Dichlormethoxysulfonsäure mit PCl<sub>5</sub> u. des entstandenen Chlorids mit überschüssigem NH<sub>3</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 206°. — 4.5-Dichloranisolsulfonsäure-(2)-äthylanilid, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>S, aus 4.5-Dichloranisolsulfonsäure-(2)-chlorid u. überschüssigem Äthylanilin, Nadeln aus Methanol, F. 118°. — 3.4-Dichlor-2-nitrophenolsulfonsäure-(6), aus 3.4-Dichlorphenol durch Sulfurierung u. Behandeln der Lsg. des Reaktionsprod. in W. mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) bei 5°; NaC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>2</sub>S, gelbe Nadeln aus Wasser. — 3.4-Dichlor-2-aminophenolsulfonsäure-(6), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>2</sub>S, aus vorst. Säure durch Red. mit Fe u. Salzsäure bei 95—100°, Nadeln mit 0,5H<sub>2</sub>O aus Wasser. — 2.3.4-Trichlorphenolsulfonsäure-(6), aus vorst. Verb. beim Diazotieren u. Umsetzen nach SANDMEYER; NaC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>S, Krystalle aus Methanol. — 2.3.4-Trichlorphenol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OCl<sub>3</sub>, aus vorst. Säure beim Kochen mit konz. HCl oder 10nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 80°; Benzol, F. 142°. — 5-Chlor-6-aminobenzoxazolonsulfonsäure-(7), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>ClS, aus 5-Chlor-6-nitrobenzoxazolonsulfonsäure-(7) durch Red. mit Fe u. Salzsäure bei 95°. — 5.6-Dichlorbenzoxazolonsulfonsäure-(7), aus vorst. Säure beim Diazotieren u. Umsetzen nach SANDMEYER; NaC<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>NCl<sub>2</sub>S, Nadeln aus Wasser. — 4.5-Dichlor-2-aminophenolsulfonsäure-(6), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>2</sub>S, aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit wss. NaOH auf 95—100°, Nadeln aus Wasser. — 3.4-Dichlorphenolsulfonsäure-(2), aus vorst. Säure durch Diazotieren bei 10° u. Behandeln des entstandenen Diazooxyds mit CuO in A.; KC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S, Nadeln aus heißem Wasser. Liefert beim Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> 2.3.4-Trichlorphenol. — 3.4-Dichloranisolsulfonsäure-(2)-äthylanilid, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>S, Plättchen aus Methanol, F. 117°. — 2-Chlor-5-amino-p-kresolsulfonsäure-(3), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NCIS, Nadeln aus Wasser. — 2-Nitro-4-methoxyphenol, aus 3-Nitro-p-anisidin beim Kochen mit wss. KOH, Krystalle aus A., F. 82°. — 2-Amino-4-methoxyphenol, Plättchen, färbt sich an der Luft rasch dunkel. — 5-Methoxybenzoxazolone, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus vorst. Verb. u. Carbonylchlorid in konz. wss. Alkalilauge bei 10—20°, Nadeln aus W., F. 170°. — 5-Methoxybenzoxazolonsulfonsäure-(6), aus vorst. Verb. u. 20%ig. Oleum unterhalb 50°, später bei 95—100°. — 2-Amino-4-methoxyphenolsulfonsäure-(5), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NS, aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit wss. NaOH auf 95—100° oder aus 2-Amino-4-methoxyphenol u. 20%ig. Oleum unterhalb 50°, später bei 60°, Nadeln mit H<sub>2</sub>O; färbt sich an der Luft dunkel. — 4-Chlor-2.5-dimethoxybenzolsulfonsäure-(1), aus vorst. Säure beim Diazotieren u. Umsetzen nach SANDMEYER u. Methylieren der erhaltenen 4-Chlor-5-oxo-2-methoxybenzolsulfonsäure-(1), oder aus 4-Chlor-2.5-dimethoxyanilin beim Diazotieren, Umsetzung der Diazoniumlsg. mit Kaliumäthylxanthogenat u. nachfolgender Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>; NaC<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>ClS, Nadeln aus Wasser. — 4-Chlor-2.5-dimethoxybenzolsulfonsäure-(1)-amid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NClS, Nadeln aus Methanol, F. 207°. — 4-Chlor-2.5-dimethoxybenzolsulfonsäure-(1)-äthylanilid, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NCIS, Nadeln aus Methanol, F. 114°. — 3-Nitro-4-oxydiphenylsulfonsäure-(4'), aus 3-Nitro-4-oxydiphenyl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anfangs bei

20°, danach bei 80°. — 3-Amino-4-oxydiphenylsulfonsäure-(4'), C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS, aus vorst. Verb. bei der Red. mit Fe u. 10nHCl bei 95—100°, Nadeln mit H<sub>2</sub>O aus Wasser. — 4-Oxydiphenylsulfonsäure-(4'), aus vorst. Verb. beim Diazotieren u. Umsetzen nach SANDMEYER; NaC<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>S·2H<sub>2</sub>O, Krystalle aus Wasser. — 4,4'-Dioxydiphenyl, aus vorst. Verb. beim Verschmelzen mit NaOH, F. 270°. — Diacetylderiv., C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 161°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 212—16. Febr. Manchester, 9, Hexagon House.)

117.1250

S. W. Gleed und A. T. Peters, *Halogenierung von m-5- und m-2-Xylenol. Gemischte Chlorbromderivate*. Das einzige bisher beschriebene gemischte Halogen-m-xylenol, 2-Chlor-4,6-dibrom-m-5-xylenol, war durch Dibromierung von 2-Chlor-m-5-xylenol erhalten worden (LESSER u. GAD, Ber. dtsh. chem. Ges. 56. [1923.] 963). Für die Darst. von Monobromchlorxylenolen wurde mit Erfolg die für die Bldg. von 2-Brom-4-nitroanilin angewandte Meth. (AlBr<sub>3</sub> in Chlf.) benutzt (vgl. J. chem. Soc. [London] 1935. 1135). In fast theoret. Ausbeute konnte so aus 2-Chlor-m-5-xylenol 2-Chlor-4-brom-m-xylenol (I) gewonnen werden, während die gewöhnlichen Bromierungsmethoden Gemische ergaben. Unter Verwendung von J<sub>2</sub> als Katalysator gab 2-Brom-m-5-xylenol mit Chlor 4-Chlor-2-brom-m-5-xylenol (II). I gibt bei weiterer Bromierung 2-Chlor-4,6-dibrom-m-5-xylenol. II liefert bei der Chlorierung in Chlf. 4,6-Dichlor-2-brom-m-5-xylenol, das auch aus 2-Brom-m-5-xylenol durch Dichlorierung in Essigsäure erhältlich ist. 2,6-Dichlor-4-brom-m-5-xylenol (III) ist durch Monobromierung von 2,4-Dichlor-m-5-xylenol oder durch Monochlorierung von I zugänglich. 4-Chlor-2,6-dibrom-m-5-xylenol (IV) bildet sich bei der Bromierung von II. III u. IV lassen sich durch Oxydation mit HNO<sub>3</sub> in 4-Chlor-6-brom-m-xylochinon (V) überführen. 2,4,6-Tribrom- (F. 165 bis 166°), 2-Chlor-4,6-dibrom- (F. 164°) u. 2,6-Dichlor-4-brom-m-5-xylenol (F. 165—166°) geben miteinander keine Schmelzpunktsdepression. Aus 5-Chlor-m-2-xylenol konnte durch Monobromierung 5-Chlor-4-brom-m-2-xylenol (VI) u. daraus durch überschüssiges Br<sub>2</sub> 5-Chlor-4,6-dibrom-m-2-xylenol (VII) dargestellt werden; VII wurde auch aus 5-Chlor-m-2-xylenol gebildet. VII wird durch wss. Br<sub>2</sub> bei Zimmertemp. zu 4,6-Dibrom-m-xylochinon oxydiert; daneben entsteht eine scharlachrote Chinhydroneverb. aus 1 Mol obigen Chinons u. 2 Mol VII (VIII). Beim Eintragen von geschmolzenem 4,5-Dichlor-m-2-xylenol in fl. Br<sub>2</sub> bildet sich 4,5-Dichlor-6-brom-m-2-xylenol (IX). Dagegen konnten bei der Chlorierung von 5-Brom-m-2-xylenol in Chlf. bei 5—15° nur schwer trennbare Öle u. bei heftigerer Chlorierung durch Bromwanderung veränderte Prodd. gewonnen werden. Verbesserte Methoden wurden ausgearbeitet für die Darst. von 5-Brom-, 4,5-Dibrom- u. 4,5,6-Tribrom-m-2-xylenol (X) (vgl. v. AUWERS u. MARKOVITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 2336). Im Gegensatz zu den Halogen-m-5-xylenolen ist das 3. Br-Atom in m-2-Xylenol nur schwer einführbar.



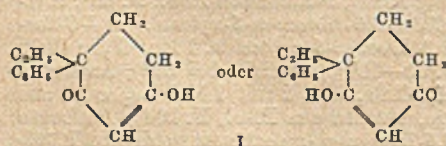
Versuche: 2-Chlor-4-brom-m-5-xylenol (I), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OClBr, aus 1 Mol 2-Chlor-m-5-xylenol u. 1 Mol Br<sub>2</sub> in Chlf. bei Ggw. von wenig AlBr<sub>3</sub>, Nadeln aus PAe., F. 68°; Ausbeute 96,3%. Liefert bei der Bromierung 2-Chlor-4,6-dibrom-m-5-xylenol. — 4-Chlor-2-brom-m-5-xylenol (II), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OClBr, aus 1 Mol 2-Brom-m-5-xylenol u. 1 Mol Cl<sub>2</sub> in Chlf. bei Ggw. von wenig J<sub>2</sub>, Nadeln aus PAe., F. 90—110° (erweicht bei 83°); Ausbeute 71,4%. — 2-Chlor-4,6-dibrom-m-5-xylenol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OClBr<sub>2</sub>, aus I mit 1 Mol Br<sub>2</sub>, oder aus 2-Chlor-m-5-xylenol u. 2 Mol Br<sub>2</sub> in Essigsäure, Nadeln aus PAe., F. 164°; Ausbeute 87,5%. Liefert mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) bei 100° 4,6-Dibrom-m-xylochinon, goldgelbe Plättchen, F. 172°. — 4,6-Dichlor-2-brom-m-5-xylenol (III), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>2</sub>Br, aus II mit 1 weiteren Mol Cl<sub>2</sub> oder aus 2-Brom-m-5-xylenol mit 2 Mol Cl<sub>2</sub>, Nadeln aus PAe., F. 182°; Ausbeute fast theoret. bzw. 87%. — 2,6-Dichlor-4-brom-m-5-xylenol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>2</sub>Br, aus I u. 1 Mol Cl<sub>2</sub>, unterhalb 20°, oder aus 2,4-Dichlor-m-5-xylenol u. 1 Mol Br<sub>2</sub> bei Zimmertemp. in Essigsäure, Nadeln aus PAe., F. 165—166°; Ausbeute 97,6% bzw. 84,7%. Liefert mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) bei 100° 4-Chlor-6-brom-m-xylochinon (V), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>ClBr, gelbe Plättchen aus PAe., F. 170—171°. — 4-Chlor-2,6-dibrom-m-5-xylenol (IV), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OClBr<sub>2</sub>, aus II u. 1 Mol Br<sub>2</sub> in Essigsäure unterhalb 20°, Nadeln aus PAe., F. 170°; Ausbeute 90%. Liefert mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) bei 100° 4-Chlor-6-brom-m-xylochinon. — 5-Chlor-4-brom-m-2-xylenol (VI), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OClBr, aus 1 Mol 5-Chlor-m-2-xylenol u. 1 Mol

Br<sub>2</sub> in Chlf. bei Ggw. von wenig AlBr<sub>3</sub> bei 50°, Nadeln aus PAc., F. 86—87°; Ausbeute 96,6%. — 5-Chlor-4,6-dibrom-m-2-xylenol (VII), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OClBr<sub>2</sub>, aus 1 Mol geschmolzenem VI u. 4,5 Mol Br<sub>2</sub>, oder aus 1 Mol 5-Chlor-m-2-xylenol u. 4 Mol Br<sub>2</sub> bei 20°, Nadeln aus Chlf., F. 188—189°; Ausbeute 96,9% bzw. 98,5%. Liefert mit 2 Mol Br<sub>2</sub> in W. 4,6-Dibrom-m-xylochinon (IX) u. eine Verb. aus 1 Mol IX u. 2 Mol VII (VIII), scharlachrote Nadeln aus Chlf., F. 141—142°. — 4,5-Dichlor-6-brom-m-2-xylenol (X), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>2</sub>Br, aus 1 Mol geschmolzenem 4,5-Dichlor-m-2-xylenol u. 4 Mol Br<sub>2</sub> bei Zimmertemp., blaßgelbe Nadeln aus Chlf., F. 188°; Ausbeute 98,4%. — 5-Brom-m-2-xylenol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OBr, aus 1 Mol m-2-Xylenol u. 1 Mol Br<sub>2</sub> in Essigsäure bei 15°, Nadeln aus PAc., F. 80—81°; Ausbeute 95,9%. — 4,5-Dibrom-m-2-xylenol, aus 1 Mol vorst. Verb. u. 1,1 Mol Br<sub>2</sub> in Chlf. bei Ggw. von wenig AlBr<sub>3</sub> bei 55° oder aus m-2-Xylenol mit überschüssigem Br<sub>2</sub> in Essigsäure, Nadeln aus PAc., F. 86°; Ausbeute 94,8%. Ist in alkohol. Lsg. gegen SO<sub>2</sub> beständig. — 4,5,6-Tribrom-m-2-xylenol, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>OBr<sub>3</sub>, aus 1 Mol geschmolzenem m-2-Xylenol u. 6 Mol Br<sub>2</sub> anfangs bei 0°, später auf dem Wasserbad, oder aus 1 Mol geschmolzener vorst. Verb. u. 2 Mol Br<sub>2</sub> bei 0°, blaßrötliche Nadeln aus Chlf., F. 206 bis 207°. Ist gegen SO<sub>2</sub> in A. u. beim Kochen mit wss.-methylalkohol. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. beständig. (J. chem. Soc. [London] 1948. 209—11. Febr. Leeds, Univ.) 117.1268

William E. Truce und B. H. Sack, *Reduktion von Phenacylfluorid mit Aluminiumisopropylat*. Bei Vers. zwecks Darst. von ω-Fluorstyrol durch Red. von Phenacylfluorid mit Al-Isopropylat u. nachfolgender Dehydratation des entstandenen Fluorhydrins wurden Prodd. erhalten, die kein F enthielten. In Analogie zur Bldg. halogenierter Carbinole u. Äther bei der Red. von α-Bromketonen (WILDS, Org. Reactions 2. [1944]) wird angenommen, daß bei der Rk. β-Phenäthylalkohol gebildet wird entsprechend C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>F → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>F → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH·CH<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CHO → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH.

Versuche: Phenacylfluorid, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OF, neben Phenacylchlorid bei tropfenweiser Zugabe von Fluoracetylchlorid (Kp.<sub>755</sub> 71°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,3835) zu einem eisgekühlten Gemisch von Bzl., AlCl<sub>3</sub> u. CS<sub>2</sub>, F. 27—28°, Kp.<sub>12</sub> 94—95°; Ausbeute 46%. — Phenacylbenzoat, beim Kochen von vorst. Verb. mit Na-Benzoat in verd. A., Nadeln aus 95%ig. A., F. 117—118°. — β-Phenäthylalkohol, beim Kochen von Phenacylfluorid mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol, Kp.<sub>8</sub> 97—102°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,024, n<sub>D</sub><sup>20,8</sup> = 1,5238. α-Naphthylurethan, F. 116—117°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3959. Nov. 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Chem.) 117.1577

A. D. Campbell, G. L. Carter und S. N. Slater, *Die Darstellung einiger Monocarbonsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette*. Die von BRUNSON u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2457. 2850) aufgefundene Cyanäthylierungsmeth. wurde mit Erfolg zur Darst. von Monocarbonsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette verwandt, in denen ein quaternäres C-Atom in γ-Stellung zur CO<sub>2</sub>H-Gruppe steht. Vinylcyanid kondensiert sich in Ggw. von Alkali mit Verbb., die ein akt. H-Atom (z. B. eine durch eine benachbarte CO-Gruppe aktivierte CH<sub>2</sub>-Gruppe) enthalten, unter Bldg. von Oxocyaniden, die zu 4-Oxocarbonsäuren hydrolysierbar sind. Wie erwartet, ist eine CH<sub>2</sub>-Gruppe aktiver als eine CH<sub>3</sub>-Gruppe. Die Oxosäuren lassen sich durch Red. mit amalgamiertem Zn oder Hydrazinhydrat + NaOH in die gewünschten Monocarbonsäuren überführen, so daß die Rk. allgemein nach folgendem Schema verläuft: R·CO·CHR'R' + CH<sub>2</sub>:CH·CN → R·CO·CR'R''·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN → R·CH<sub>2</sub>·CR'R''·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Isobutylphenon reagiert leicht mit CH<sub>2</sub>:CH·CN unter Bldg. von 3-Benzoylisoamylcyanid, das



mit wss. KOH zu 3-Benzoyl-3-methylbutancarbonsäure hydrolysiert wird; aus letztgenannter Säure erhält man durch Red. nach CLEMMENSEN 4-Phenyl-3,3-dimethylbutancarbonsäure. Bei der Alkylierung von Propiophenon mit Butyljodid in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> bildet sich ω-Methyl-ω-n-butylacetophenon, das sich mit CH<sub>2</sub>:CH·CN unter

Bldg. von 3-Benzoyl-3-methylheptylcyanid umsetzt. Daraus entsteht durch Hydrolyse die entsprechende Säure, die nach WOLFF-KISENER zu 3-Benzyl-3-methylheptancarbonsäure red. wurde. Aus ω-Methyl-ω-n-octylacetophenon wurde über die 3-Benzoyl-3-methylundecancarbonsäure die 3-Benzyl-3-methylundecancarbonsäure erhalten. Die durch Cyanäthylierung aus ω-Äthyl-ω-propylacetophenon gewonnene 3-Benzoyl-3-äthylheptancarbonsäure läßt sich nur teilweise reduzieren. Methylbenzylketon liefert bei der Äthylierung, nachfolgender Cyanäthylierung u. Hydrolyse 3-Acetyl-3-phenylpentancarbonsäure, die nach CLEMMENSEN nicht red. werden konnte. Bei der Red. mit rotem P + HJ bildet sich eine Verb. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, der wahrscheinlich die Struktur I zukommt.

Die durch Cyanäthylierung von *Benzylisopropylketon* u. nachfolgende Hydrolyse gebildete *3-Phenyl-3-isobutyrylpropioncarbonsäure* bleibt beim Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unverändert. Bei der Red. von *3-Acetyl-3-phenylpentancarbon-säure* nach WOLFF-KISHNER erhält man *3-Phenyl-3-äthylpentancarbon-säure*. *3-Phenyl-3-äthylundecancarbon-säure* wurde synthetisiert aus *Benzylmethylketon* über *3-Phenylundecanon-2* u. *3-Acetyl-3-phenylundecancarbon-säure*. Aus den geeigneten Ketonen wurden ferner gewonnen: *3,3-Dimethylpentancarbon-säure*, *3,3-Dimethylnonancarbon-säure* u. *3,3-Dimethyltridecancarbon-säure*. Der Vers., die langsame Hydrolyse von *3-Benzoyl-3-methylbutancarbon-säure* durch Zusatz von Methanol zu beschleunigen, führte zur Bldg. von *4-Oxy-4-phenyl-3,3-dimethylbutancarbon-säurelacton*. Es wurde gefunden, daß die Red. von *Benzophenon* zu *Benzhydrol* durch alkohol. KOH (SAQUEMEUNY, Liebigs Ann. Chem. 184. [1877.] 174; MONTAGNE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 27. [1908.] 334) in Ggw. eines großen Überschusses von 30%ig. methylalkohol. KOH gut verläuft, während mit 1 Mol KOH keine Red. eintritt; bei Verwendung von Isopropylalkohol genügt ein mäßiger Überschuß von KOH.

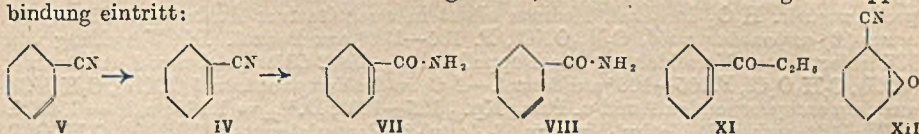
Versuche: *3-Benzoylisoamylcyanid*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>ON, aus *Isobutyrophenon* u. CH<sub>2</sub>:CH·CN in Dioxan bei Ggw. von 30%ig. methylalkohol. KOH, viscoses Öl, Kp.<sub>23</sub> 194—200°. — *3-Benzoyl-3-methylbutancarbon-säure*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss. KOH, viscoses Öl, Kp.<sub>18</sub> 213°; *Semicarbazon*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus A., F. 202 bis 203° Zers. — *4-Phenyl-3,3-dimethylbutancarbon-säure*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. bei der Red. mit amalgamiertem Zn u. Salzsäure, viscoses Öl, Kp.<sub>15</sub> 181°. *S-Benzylthiuroniumsalz*, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus A., F. 148°. — *ω-Methyl-ω-n-butylacetophenon*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O, aus *Propiophenon* u. Butyljodid in Bzl. bei Ggw. von NaNH<sub>2</sub>, viscoses Öl, Kp.<sub>15</sub> 133 bis 138°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, orangefarben, F. 74,5—75°. — *3-Benzoyl-3-methylheptancarbon-säurenitril*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON, aus vorst. Keton u. CH<sub>2</sub>:CH·CN in Dioxan oder besser tert. Butylalkohol bei Ggw. von wenig methylalkohol. KOH bei 50—60°, Kp.<sub>15</sub> 210—215°. — *3-Benzoyl-3-methylheptancarbon-säure*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, viscoses Öl, Kp.<sub>16</sub> 238°. — *3-Benzyl-3-methylheptancarbon-säure*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. bei der Red. mit 50%ig. Hydrazinhydrat u. NaOH in β,β'-Dioxydiäthyläther u. nachfolgendem Erhitzen auf 195°, zähes Öl, Kp.<sub>11</sub> 197—200°. *S-Benzylthiuroniumsalz*, C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus A., F. 122°. — *ω-Methyl-ω-n-octylacetophenon*, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O, aus *Propiophenon* u. Octyljodid bei Ggw. von NaNH<sub>2</sub> in sd. Bzl., viscoses Öl, Kp. 183—187°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Plättchen aus A., F. 88—89°. — *3-Benzoyl-3-methylundecancarbon-säurenitril*, C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>ON, aus vorst. Keton u. CH<sub>2</sub>:CH·CN in Dioxan oder besser tert. Butylalkohol bei Ggw. von methylalkohol. KOH, Kp.<sub>1</sub> 190—197°. — *3-Benzoyl-3-methylundecancarbon-säure*-(1), C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. Nitril mit überschüssiger wss. KOH, dickes gelbes Öl, Kp.<sub>1</sub> 223—225°. — *3-Benzyl-3-methylundecancarbon-säure*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 81°, Kp.<sub>1</sub> 207—208°; *S-Benzylthiuroniumsalz*, C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus Methanol, F. 145°. — *3-Benzoyl-3-äthylhexancarbon-säurenitril*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON, aus *ω-Äthyl-ω-propylacetophenon* durch Cyanäthylierung. — *3-Benzoyl-3-äthylhexancarbon-säure*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. mit wss. KOH, zähes Öl, Kp.<sub>16</sub> 220°. — *3-Äthyl-3-benzylhexancarbon-säure*, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, gelbes Öl von unangenehmem Geruch nach verbranntem Fett, Kp.<sub>1</sub> ca. 175°. — *3-Phenylpentanon*-(2), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O, aus *Methylbenzylketon* u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in Bzl. bei Ggw. von NaNH<sub>2</sub>, Kp.<sub>24</sub> 123—125°; *Semicarbazon*, Plättchen aus wss. Aceton, F. 190—191°. — *3-Acetyl-3-phenylpentancarbon-säurenitril*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON, schwach gelbes, zähes Öl, Kp.<sub>23</sub> 205—215°. — *3-Acetyl-3-phenylpentancarbon-säure*-(1), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kristalle aus PAe. + Chlf., F. 78°, Kp.<sub>2-3</sub> 193—197°. Gibt kein Semicarbazon oder Phenylhydrazon. — *Säure* C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. beim Kochen mit KJ u. rotem Phosphor in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. W., Kristalle aus Ae., F. 156°, Kp.<sub>2-4</sub> 195—200°; entwickelt CO<sub>2</sub> beim Eintragen in Sodalsg., entfärbt alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. sofort, reagiert leicht mit Br<sub>2</sub> in Chloroform. Durch Titration mit Perbenzoesäure ist eine Doppelbindung nachweisbar. Verb. beim Kochen mit Acetonhydrid. — *3-Äthyl-3-phenylpentancarbon-säure*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, sirupöse Fl. von unangenehmem Geruch nach verbranntem Fett, Kp.<sub>1-2</sub> 155—165°; *S-Benzylthiuroniumsalz*, aus A., F. 153—154°. — *3-Phenyl-3-isobutyrylpropylcyanid*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON, bewegliche Fl., Kp.<sub>77</sub> 218—222°. — *3-Phenyl-3-isobutyrylpropioncarbonsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Nadeln aus PAe., F. 71,5° (nach vorhergehendem Erweichen), Kp.<sub>64</sub> 235—237°; gibt beim Erhitzen mit überschüssiger sirupöser H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine dunkelweinrote Färbung. — *3-Phenylundecanon*-(2), C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O, aus *Benzylmethylketon* u. Octyljodid in Bzl. bei Ggw. von NaNH<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 173—174°; *Semicarbazon*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Pulver aus A., F. 57°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 51°. — *3-Acetyl-3-phenylundecancarbon-säurenitril*, C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>ON, schwach gelbliches, zähes Öl, Kp.<sub>2-3</sub> 217°. — *3-Acetyl-3-phenylundecancarbon-säure*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, Kristallpulver aus PAe., F. 63°, Kp.<sub>1</sub> 230°. — *3-Phenyl-3-äthylundecancarbon-säure*, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, gelbes Öl von eigenartigem, fettartigem Geruch, Kp.<sub>1</sub> 205—210°. — *3-Acetylisoamylcyanid*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ON, Kp.<sub>18</sub> 134°.

— 3-Methyl-3-acetylbutancarbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle, F. 46,5–47°; Kp.<sub>21</sub> 173 bis 175°. — 3,3-Dimethylpentancarbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>16</sub> 130–150°; S-Benzylthiuroniumsalz, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus A., F. 150°. — 3-Hexoyl-3-methylbutancarbonsäurenitril, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, gelbes Öl, Kp.<sub>11</sub> 156–159°. — 3-Hexoyl-3-methylbutancarbonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, gelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> 181–183° (nicht rein erhalten). — 3,3-Dimethylnonancarbonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, Fl. von fettartigem Geruch, Kp.<sub>10</sub> 157°; S-Benzylthiuroniumsalz, C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus A., F. 133°. — 2-Methyl-dodecanon-(3), C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O, beim Leiten eines Gemisches von 0,5 Mol Nonancarbonsäure u. 1 Mol Isobuttersäure über Bimsstein in Ggw. von Thoriumoxyd bei 450–470°, neben Diisopropylketon, F. –1°, Kp.<sub>16</sub> 150–151°; Semicarbazon, F. 50–51°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 36°. — 3-Methyl-3-decoylbutancarbonsäurenitril, C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>ON, F. 10°, Kp.<sub>10</sub> 210–220°. — 3-Methyl-3-decoylbutancarbonsäure, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle aus PAe., F. 43°, Kp.<sub>10</sub> 225–230°. — 3,3-Dimethyltridecancarbonsäure, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, fettartig riechende Fl., Kp.<sub>10</sub> 200–205°; S-Benzylthiuroniumsalz, C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus A., F. 134°. — 4-Oxy-4-phenyl-3,3-dimethylbutancarbonsäure-(1)-lacton, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus 3-Benzoylisoamylcyanid beim Kochen mit überschüssiger wss.-methylalkohol. KOH, Nadeln aus PAe., F. 102–103°, Kp.<sub>26</sub> 117–125°. — Benzylhydrat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O, aus Benzophenon beim Kochen mit überschüssiger wss.-methylalkohol. oder isopropylalkohol. KOH, Nadeln aus PAe., F. 65–66°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 1741–46. Nov. Dunedin, New Zealand, Univ. of Otago.) 117.1725

Pierre Mastagli und Zafir Zafiridis, *Hydrierung von Cinnamalaceton durch Raney-nickel*. Je nach den angewandten Temp. u. Drucken erfolgt die Hydrierung von Cinnamalaceton in Ggw. von RANEY-Ni an den konjugierten Doppelbindungen, am Bzl.-Kern, an der CO-Gruppe oder an mehreren Stellen zugleich. Unter verschiedener Rk.-Bedingungen (Tabelle) wurden erhalten: a) ein Gemisch von 6-Phenyl-2-hexanon u. 6-Phenyl-2-hexanol, b) ein Gemisch von 6-Cyclohexyl-2-hexanon, 6-Cyclohexyl-2-hexanol u. von KW-stoffen, c) ein Gemisch aus 6-Cyclohexyl-2-hexanol u. KW-stoffen. Die Konstanten der Verb. sind: 6-Phenyl-2-hexanon, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 145–146°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,961, Phenylhydrazon, F. 76°; 6-Phenyl-2-hexanol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>18</sub> 148–149, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,956, Benzolat, Kp.<sub>224</sub> 224–225°, D.<sub>4</sub><sup>18</sup> = 1,059; 6-Cyclohexyl-2-hexanon, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O, Kp.<sub>760</sub> 248–249°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,899, Dinitrophenylhydrazon, F. 58°; 6-Cyclohexyl-2-hexanol, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>760</sub> 257–258°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,896, Benzolat, Kp. 20°, D.<sub>4</sub><sup>18</sup> = 1,018. Die Verb. wurden aus den Gemischen durch Bldg. von Benzolaten oder Oximen isoliert. Von den als Nebenprodd. erhaltenen KW-stoffen hatte eine Gruppe ein Kp.-Intervall von 110–140°, die andere ein solches von 60–140°, beide bei 20 mm Druck. Die Hydrierungen vollziehen sich nach folgenden Regeln: 1. Die konjugierten Doppelbindungen sind leichter hydrierbar als die Ketogruppe. 2. Der Bzl.-Kern ist schwerer hydrierbar als die Ketogruppe. 3. Ehe der Bzl.-Kern hydriert wird, entsteht ein Gemisch aus Alkohol u. Keton. 4. Wenn der Bzl.-Kern hydriert wird, erhält man ein Gemisch aus Keton, Alkohol u. KW-stoff, bei steigender Temp. verschwindet die Ketogruppe immer mehr u. der Anteil an KW-stoff nimmt zu. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 184–85. 12/1. 1948.) 121.1890

M. Mousseron und F. Winternitz, *Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*. XXI. Mitt. *Studium der Nitrile*. (Vgl. auch C. 1947, 1082.) *Cis- und trans-3-Methyl-1-cyancyclohexan* (I), C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N, wurden hergestellt durch Umsetzung der Mg-Verb. der entsprechenden Chloridrivv. mit Dicyan in äther. Lsg. u. Dest. an einer 1 m-Kolonne bis zur Konstanz der Drehung; *cis*-Form Kp.<sub>10</sub> 78°; D.<sub>25</sub> = 0,891, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4495, [α]<sub>546</sub> = –4,35°, [α]<sub>579</sub> = 3,73°; *trans*-Form Kp.<sub>10</sub> 81°, D.<sub>25</sub> = 0,898, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4525, [α]<sub>546</sub> = –3,68°, [α]<sub>579</sub> = –3,19°. — *Aktives-5-Methyl-1-cyancyclohexen-1* (II), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N. Man behandelt die Bisulfitverb. des 3-Methylcyclohexanons nach GAUTIER (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5]. 49, [1931], 666.) mit gesätt. KCN-Lsg.; das erhaltene Öl wird bei 0° mit SOCl<sub>2</sub> umgesetzt u. durch wiederholte Dest. gereinigt. Die Konst. wird durch den Abbau zur β-Methyladipinsäure u. durch Synthesen bewiesen. Das Isomere wurde nicht festgestellt. Kp.<sub>35</sub> 118°; D.<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,921; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4735; [α]<sub>546</sub> = +122,5°; [α]<sub>579</sub> = 106,8°. — 2-Cyanoctahydronaphthalin (III), C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N. Die Bisulfitverb. des β-Dekalons wird in Pyridin mit KCN umgesetzt u. das erhaltene Cyanhydrin bei 0° mit SOCl<sub>2</sub> behandelt. III wird durch Wasserdampf abgetrieben u. von wenig Dekalon getrennt. Kp.<sub>20</sub> 162 bis 163°; D.<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,001; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4952. Durch Hydrolyse erhält man geringe Mengen einer Säure vom F. 141–142°, die nicht ausreichte, um die Lage der Doppelbindung zu bestimmen, die wahrscheinlich aber aus Analogiegründen zwischen C<sub>2</sub> u. C<sub>3</sub> liegen muß. — 1-Cyancyclohexen-1 (IV) u. 1-Cyancyclohexen-2 (V), C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N. Behandelt man 2-Cyancyclohexanol (VI) mit PCl<sub>5</sub>, so erhält man neben den ungesättigten auch chlorierte Verbindungen. Es wurden daher die beiden Nitrile in reiner Form dargestellt u. ihre Rk.-Fähigkeit studiert. IV entsteht aus Cyclohexanocyanhydrin durch Umsetzung

mit  $\text{SOCl}_2$ , V durch Einw. von KCN auf 1-Halogencyclohexen-2. Das aus VI u.  $\text{SOCl}_2$  erhaltene ungesättigte Nitril ist mit IV identisch. Die Überführung der beiden Nitrile in die Amide kann nicht zur Identifizierung dienen, da hierbei Verschiebung der Doppelbindung eintritt:



Mit Organomagnesiumverb. hingegen kann man die beiden Nitrile unterscheiden. Während V kein Rk.-Prod. gibt, bildet IV das entsprechende Keton. Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in schwachalkal. Medium erhält man die Amide beider Nitrile VII vom F. 128°, VIII vom F. 144°, ohne daß Verschiebung der Doppelbindung eintritt. Nur V reagiert mit  $\text{HOCl}$  u. Benzoesäure. N-Bromsuccinimid bildet mit IV das 3-Brom-1-cyano-cyclohexen-1 (IX), aus dem durch Verseifung 3-Oxycyclohexen-(1)-carbonsäure (X) erhalten wird. 1-Cyano-cyclohexen-2 (V),  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ , aus Cyclohexen u. N-Bromsuccinimid nach ZIEGLER u. Umsetzung der erhaltenen Bromverb. mit KCN in Aceton, Kp.<sub>17</sub> 88—89°;  $D_{25}^{25} = 0,952$ ,  $n_D^{25} = 1,4693$ . Erhitzt man V während 2 Stdn. mit 5%ig. Lauge, so erhält man neben Cyclohexen-(1)-carbonsäureamid (VII),  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}$ , vom F. 128° ein ungesättigtes Nitril vom Kp.<sub>16</sub> 84—85°. Zur Identifizierung setzt man das Nitril in äther. Lsg. bei 0° mit Äthyl-MgJ u. erhitzt kurz zum Sieden; das Rk.-Prod. bildet ein Semicarbazon vom F. 195° aus Methanol, das mit dem Semicarbazon von Propylon-(1)-cyclohexen-(1) (XI) ident. ist. V reagiert nicht mit GRIGNARD-Reagens. Mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. 30%ig. Natronlauge erhält man aus IV das Amid, aus V VIII, neben geringen Mengen der entsprechenden Säuren. 1-Cyan-2,3-epoxycyclohexan (XII),  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}$ , aus V u. Benzoesäure in  $\text{CHCl}_3$ , Kp.<sub>16</sub> 105—110°,  $D_{25}^{25} = 1,086$ ,  $n_D^{25} = 1,4102$ . Die Verseifung bei 120° liefert die entsprechende Säure. IV absorbiert auf diese Weise prakt. keinen Sauerstoff. Einw. von  $\text{HOCl}$ : V absorbiert im Laufe von 7 Stdn. 95% akt. Chlor, IV hingegen nur 3%. Einw. von N-Bromsuccinimid auf IV: Durch mehrstd. Erhitzen in  $\text{CCl}_4$  in Ggw. geringer Mengen Benzoylperoxyd erhält man nach Abtrennen des Succinimids das 3-Brom-1-cyano-cyclohexen-1 (IX),  $\text{C}_7\text{H}_8\text{NBr}$ , vom Kp.<sub>1</sub> 111—114°. Man verseift mit 10%ig. NaOH u. verestert die sauren Rk.-Prodd. mit Methanol u. HCl während 8 Tagen bei gewöhnlicher Temp.; man erhält den Methyl ester der 3-Oxycyclohexen-1-carbonsäure (Xb),  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ , Kp.<sub>13</sub> 164—166°. Durch katalyt. Hydrierung in Eisessig an Pd-Kohle u. Verseifung mit 20%ig. KOH erhält man ein nicht kristallisierendes Öl, das vermutlich die unreine 3-Oxycyclohexancarbonsäure darstellt. — 1-Cyano-cyclopenten-2 (XIII),  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ , aus 1-Chlorcyclopenten-2 u. KCN. Bei der Verseifung tritt ebenfalls Verschiebung der Doppelbindung ein u. man erhält ein Amid vom F. 210° wie aus 1-Cyano-cyclohexen-1. Die Beweglichkeit der Doppelbindung ist noch größer als bei den Cyano-cyclohexenen. Cyclopenten-2-carbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ , bisher nur in unreiner Form durch BUU-HOÏ u. CAGNIANT (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5], 12. [1945.], 981) erhalten, wurde wie oben mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkal. Medium erhalten, F. 143°, glänzende dünne Plättchen, lösl. in Wasser. 1-Cyan-2,3-epoxycyclopentan,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}$ , aus XIII u. Benzoesäure in  $\text{CHCl}_3$ , Kp.<sub>16</sub> 95—97°;  $D_{25}^{25} = 1,064$ ;  $n_D^{25} = 1,4752$ . — Chlorcyano-cyclohexane. Bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf VI werden beträchtliche Mengen Cl-haltiger Verb. erhalten. Nach Entfernen von IV läßt sich der Rückstand durch Dest. in 2 Hauptfraktionen zerlegen, die beide das gleiche Amid von F. 128° (VII) bilden. 3 Chlorcyano-cyclohexane kommen in Betracht: cis- u. trans-1-Chlor-2-cyano-cyclohexan (XIX) u. 1-Chlor-1-cyano-cyclohexan. Die Anlagerung von HCl an IV u. V liefert die gleiche Chlorverb. XIX, die ein Amid vom F. 161—162 bildet. 1-Chlor-1-cyano-cyclohexan tritt nicht auf, da dessen Amid vom F. 115—116° nicht nachgewiesen werden konnte. — Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf 2-Cyano-cyclohexanol (VI), F. 46°. Man behandelt VI in wasserfreiem Bzl. bei 0° mit  $\text{PCl}_5$  während 2 Stdn., läßt über Nacht stehen u. zers. mit Eis. Nach 45 Min. Erhitzen wird mit Bzl. extrahiert u. der Rückstand an einer sehr gut arbeitenden Kolonne destilliert. Nach 10facher Rektifikation werden 3 Fraktionen erhalten: 1. 1-Cyano-cyclohexen-1, Kp.<sub>14</sub> 79—81°;  $D_{25}^{25} = 0,945$ ;  $n_D^{25} = 1,4723$ , 2. Kp.<sub>14</sub> 110 bis 112°;  $D_{25}^{25} = 1,118$ ;  $n_D^{25} = 1,4790$ ; F. -5 bis -6°, 3. Kp.<sub>13</sub> 129—131°;  $D_{25}^{25} = 1,123$ ;  $n_D^{25} = 1,4870$ ; F. 21—22°. Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf 1-Cyano-cyclohexanol gibt 1-Cyano-cyclohexen-1 u. 1-Chlor-1-cyano-cyclohexan, das ein Amid vom F. 115° bildet. Einw. von HCl auf 1-Cyano-cyclohexen-1 u. 1-Cyano-cyclohexen-2 führt in äther. Lsg. oder Lösungsmittel frei unter Eiskühlung zu rohem 1-Chlor-2-cyano-cyclohexan (Kp.<sub>15</sub> 110—135°), dessen Behandlung mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%ig. Lauge in Ggw. von Aceton das 2-Chlor-cyclohexancarbonsäureamid,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ONCl}$ , bildet; F. 161—162° aus Methanol. — Chlorcyano-cyclohexane (mit Robert Jacquier). 1-Cyan-2-chlorcyclohexen-2 (XX),  $\text{C}_7\text{H}_8\text{NCl}$ ,

2-Chlorcyclohexanon u.  $\text{PCl}_5$  liefern 1,2-Dichlorcyclohexen-2, das in absol. A. mit der 3fachen theoret. Menge KCN in W. in XX übergeht,  $K_{15}$  127°;  $D_{25}^{25} = 1,182$ ;  $n_D^{25} = 1,4875$ . Die Einw. von Methyl-MgJ auf XX liefert trotz heftiger Rk. das Ausgangsprod. zurück.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkal. Medium bildet in quantitativer Ausbeute 2-Chlorcyclohexen-(2)-carbonsäureamid,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ONCl}$ , F. 130—132° aus Benzol. Die Verseifung von XX liefert unter Verschiebung der Doppelbindung die 2-Chlorcyclohexen-1-carbonsäure (XXI),  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , F. 105—106° aus Benzol.—1-Cyan-2-chlorcyclohexen-1 (XXII),  $\text{C}_7\text{H}_8\text{NCl}$ , aus dem entsprechenden Amid u.  $\text{PBr}_5$ ,  $Kp_{15}$  125—126°;  $D_{25}^{25} = 1,180$ ;  $n_D^{25} = 1,4872$ . XXII läßt sich mit Methyl-MgJ zu 1-Acetyl-2-chlorcyclohexen-2 (XXIII),  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OCl}$ , umsetzen,  $Kp_{15}$  110°;  $D_{25}^{25} = 1,098$ ;  $n_D^{25} = 1,4900$ ; Semicarbazon F. 211°. Die Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf XXII gibt quantitativ ursprüngliches Amid vom F. 182—183° zurück. Darüber hinaus wurde die Umsetzung von 2-Cyancyclohexanon mit  $\text{PCl}_5$  studiert. Man arbeitet in wasserfreiem Ae. bei Siedetemp. u. zers. mit Eis. Neben bedeutendem harzigem Rückstand wird ein Nitril vom  $Kp_{15}$  125—128° erhalten, das eine aus ungefähr gleichen Teilen bestehende Mischung von XX u. XXII darstellt. (Bull. Soc. chim. France, *Mém.* [6] 15. 79—84. Jan./Febr. 1948. Montpellier, Chem. Inst.) 409.1969

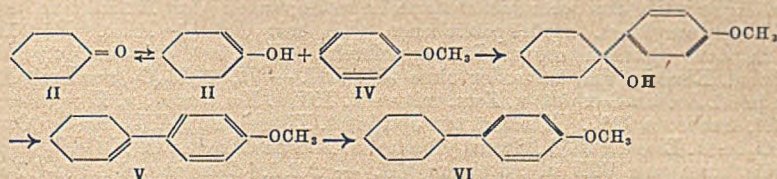
Stanley J. Cristol und H. L. Haller, Die Isolierung von 1,1-Dichlor-2-(o-chlorphenyl)-2-(p-chlorphenyl)-äthan aus technischem TDE. (Vgl. auch C.1948. II. 487.) Die kürzlich beobachtete Wirksamkeit von 1,1-Dichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan (p.p'-TDE) gegen Anopheleslarven machte die Isolierung von reinem 1,1-Dichlor-2-(o-chlorphenyl)-2-(p-chlorphenyl)-äthan (o.p'-TDE) wünschenswert.—Techn. TDE lieferte bei der Kristallisation aus 95% A. reines p.p'-TDE; aus der Mutterlauge wurde durch Abdampfen ein Öl erhalten, das in 95%ig. A. bei genau 20° (30 Min.) mit der berechneten Menge n. alkohol. NaOH behandelt eine Mischung eines durch HCl-Abspaltung aus p.p'-TDE erhaltenen Olefins mit unverändertem o.p'-TDE liefert. Nach der Zugabe von verd.  $\text{HNO}_3$  zu der Rk.-Mischung, Abdest. des A. u. Extrahieren mit Ae. ein Öl, in dem in Eisessig das Olefin zu p.p'-Dichlorbenzophenon oxidiert wurde. Die Trennung durch Adsorption aus PAe. an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. Eluieren mit PAe. liefert reines o.p'-TDE, aus 95%ig. A., F. 75,8—76,8°, Ausbeute 7,4% vom techn. TDE.—Dinitro-o.p'-TDE,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus o.p'-TDE mit rauchender  $\text{HNO}_3$  bei 50°, aus 95%ig. A., F. 134 bis 135,5°.—Tetrinitro-o.p'-TDE,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$  mit rauchender  $\text{HNO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbad aus Aceton + A., F. 183—185°.—o.p'-TDE-Olefin, aus o.p'-TDE in sd. alkohol. KOH, nach dem Extrahieren mit Ae. als Öl,  $Kp_{15}$  160°; kryst. auch nach einjährigem Stehen bei Zimmertemp. nicht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1323—24. April 1948. Boulder, Colo., Univ., Dep. of Chem. and U.S. Dep. of Agric., Res. Administration, Bureau of Entomology and Plant Quarantine.) 179.2390

Roger Cantarel, Die Unbeständigkeit der N-substituierten Benzhydrylamine. Die N-substituierten Benzhydrylamine  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH-NH-R}$  werden im allg. als beständig angesehen, obgleich Isomerisation im Falle von N-Phenylbenzhydrylamin zu p-Aminotriphenylmethan bekannt ist (vgl. BUSCH u. RINK, Ber. dtseh. chem. Ges. 38. [1905.] 1767), die auf eine Iminbindung hindeuten. Ihr Vorhandensein konnte nun auch durch Spaltung der C-N-Bindung unter Abspaltung von prim. Amin R-NH<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Hierzu werden die Benzhydrylamine unter Luftausschluß im Vakuum mit W. erhitzt, wobei Zusatz von etwas HCl die Rk. stark beschleunigt. Mit N-Arylbenzhydrylaminen verläuft die Rk. schneller als mit N-Alkylbenzhydrylaminen. Die Spaltung der letzteren erfolgt ohne Nebenrk., aus  $\beta$ -Phenyläthylbenzhydrylamin bildet sich z. B. nur Benzhydryl u.  $\beta$ -Phenyläthylamin nach folgendem Rk.-Schema:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=CHOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ . Bei der Spaltung von Arylbenzhydrylaminen findet man dagegen niemals Benzhydryl, sondern Verb., die offenbar durch sek. Rkk. mit Arylaminen entstanden sind. So liefert z. B. N-Phenylbenzhydrylamin außer Anilin noch p-Aminotriphenylmethan, F. 177,5°, u. N-Dibenzhydryl-p-aminotriphenylmethan. Bei N-Naphthylbenzhydrylaminen tritt eine andere Nebenrk. ein: quantitative Hydrolyse des entstandenen Naphthylamins in Naphthol u. NH<sub>3</sub>, selbst bei  $\beta$ -Naphthylamin, wo dies bisher noch nicht beobachtet wurde. Die Neigung der N-substituierten Benzhydryle zur Isomerisation u. die leichte Spaltbarkeit der C-N-Bindung erinnern an eine Struktur, die der der N-arylierten Diphenylketimine analog ist:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=N-Aryl}$ . (Vgl. auch C. 1949. I. 290.) (C. R. heb'd. Séances Acad. Sci. 226. 931—32. 15/3. 1948.) 121.2443

C. Mentzer, D. Molho und Dat Xung, Untersuchungen über die Kondensation von Ketonen mit Phenoläthern. Während Aldehyde in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{AlCl}_3$  leicht mit Aromaten kondensieren, unterliegen Ketone bei gleichen Bedingungen leicht Auto-kondensationen. Sie lassen sich jedoch zur Rk. bringen, wenn die aromat. Verb. als



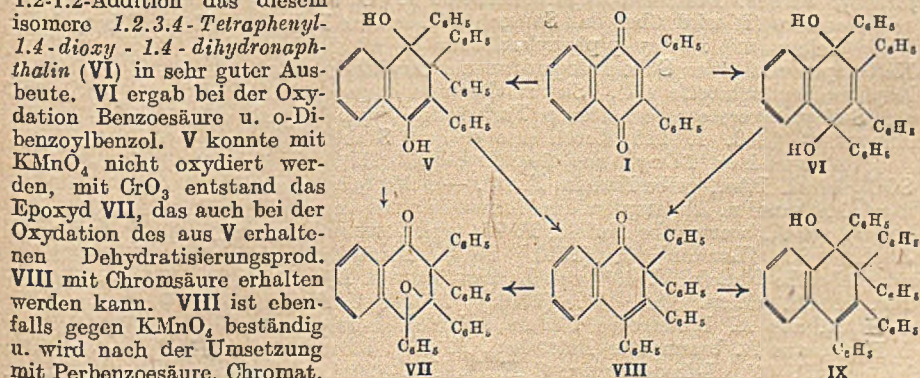
Phenol oder Phenoläther vorliegt. Vff. untersuchen die Rk.-Fähigkeit verschied. Ketone u. finden, daß diese stark enolisiert sein müssen, um zu reagieren. *Cyclopentanon* (I), *Cyclohexanon* (II) u. *Tetralon* (III) treten leicht in Rk., wogegen das nicht enolisierbare *6-Methoxytetralon* sich nicht mit *Anisol* (IV) kondensieren läßt. Allgemein reagiert ein enolisierbares Keton wie folgt:



Man erhält aber nicht das Cyclohexonderiv. V, sondern sofort VI, was auf die ionisierende Wrkg. des  $\text{AlCl}_3$  zurückgeführt wird. Im vorliegenden Falle dient II als  $\text{H}_2$ -Lieferant, wobei es in ungesättigte leicht polymerisierbare Verb. übergeht.

Versuche: Die Kondensation von Ketonen (1 Mol) u. Phenoläthern (3 Mol) erfolgt durch Zugabe von 1 Mol  $\text{AlCl}_3$  in kleinen Portionen. Man überläßt die Rk. 48 Stdn. bei Zimmertemp. sich selbst. — *p-Cyclohexylanisol* (VI),  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ , aus II u. IV,  $\text{Kp.}_{12}$  150 bis 160°; F. 58°. — *p-Cyclopentylanisol* (VII),  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ , aus I u. IV,  $\text{Kp.}_{12}$  140—145°. — *p-Cyclohexylphenetol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ , aus II u. *Phenetol*,  $\text{Kp.}_{12}$  170°, F. 39°. — *1-(p-Methoxyphenyl)-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$ , aus II u. III,  $\text{Kp.}_{12}$  210—212°, F. 69°. — *Cyclohexyl-o-kresylmethyläther*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ , aus *o-Kresolmethyläther* u. II,  $\text{Kp.}_{12}$  150—168°. — *Cyclohexyl-m-kresylmethyläther*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ , aus *m-Kresolmethyläther* u. II,  $\text{Kp.}_{12}$  170 bis 175°. — *p-Cyclohexylphenol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ , aus VI u. 40% ig. HBr in Essigsäureanhydrid. Man erhitzt 2 Stdn. zum Sieden u. reinigt das erhaltene Phenol durch Dest. im Vakuum, aus A. F. 129°. — *p-Cyclopentylphenol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ , aus VII wie vorst.,  $\text{Kp.}_{12}$  155°, F. 63°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 263—68. März/April 1948. Lyon, Fac. des Sci., Labor. de Chim. biol.; Paris, Établ. Roussel, Labor. de Recherches.) 409.2494

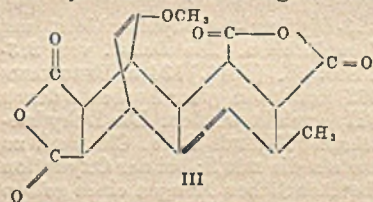
H. Marjorie Crawford, *Die Darstellung von 2.3-Diphenyl-1.4-naphthochinon und seine Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid und Phenyllithium*. Die Darst. von *2.3-Diphenyl-1.4-naphthochinon* (I) (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 134 u. BERGMANN u. SZMUSZKOVIC, J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 1662) konnte in guter Ausbeute durch Oxydation von *2.3-Diphenyl-1.2-dihydronaphthalin* (II) erreicht werden. Die Dehydrierung von *2.3-Diphenyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* (III) mit Se u. Chloranil zu *2.3-Diphenyl-1-naphthol* (IV) liefert bessere Ergebnisse als die mit  $\text{S}_2$ ; bei der Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  ging IV neben einem höhermol. Prod. u. beträchtlichen Mengen eines gelben Öles zu 30—60% in I über. — Die Umsetzung von I mit Phenyl-MgBr (vgl. hierzu die Rkk. von  $\text{CH}_3$ -substituierten Naphthochinonen, C. 1941. II. 2818) liefert in einer gemischten 1.2-1.4-Addition von 2 Moll. der GREIGNARD-Verb. neben Biphenyl das *1.2.2.3-Tetraphenyl-1.4-dioxy-1.2-dihydronaphthalin* (V) u. mit Phenyllithium unter 1.2-1.2-Addition das diesem



isomere *1.2.3.4-Tetraphenyl-1.4-dioxy-1.4-dihydronaphthalin* (VI) in sehr guter Ausbeute. VI ergab bei der Oxydation Benzoesäure u. *o*-Dibenzoylbenzol. V konnte mit  $\text{KMnO}_4$  nicht oxydiert werden, mit  $\text{CrO}_3$  entstand das Epoxyd VII, das auch bei der Oxydation des aus V erhaltenen Dehydratisierungsprod. VIII mit Chromsäure erhalten werden kann. VIII ist ebenfalls gegen  $\text{KMnO}_4$  beständig u. wird nach der Umsetzung mit Perbenzoesäure, Chromat, alkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. 2.4-Dinitrophenylhydrazin unverändert wiedergewonnen. VIII addiert 1 Mol. Phenyllithium unter Bldg. eines Prod., für das die Konst. IX angenommen wird; mit Phenyl-MgBr entsteht aus VIII eine Mischung nicht näher identifizierter Produkte. VIII ist gleichfalls eine inerte Verb.; ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon konnte nicht erhalten werden.

Versuche: I, durch Oxydation von 2.3-Diphenylnaphthalin (X) mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig (56%); die Oxydation von IV liefert 30–60% u. die von II 67% I, aus A., F. 138–140°. 20% IV aus III mit Se bei 290° u. Extrahieren der Schmelze mit Ac. neben einem schwarzen Teer, oder aus III mit Chloranil in sd. Xylol in mäßiger Ausbeute. 70% X entstehen mit Chloranil aus II. — 13% V, C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, durch Umsetzen von I mit Phenyl-MgBr nach den verschiedensten Methoden; nach der Extraktion des nach der Wasserdampfdest. zurückgebliebenen Öles mit Bzl. + PAe., F. 208–210°, lösl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln. V liefert bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in sd. Eisessig VII, mit oder ohne Jod VIII. — VI, C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, aus I mit Phenyllithium in sd. Ae. (im Soxhlet) u. Zers. mit verd. HCl u. Eis, aus A. u. Essigester, F. 231 bis 233°, Ausbeute 92%. VI liefert mit Jod in sd. Eisessig 90% VIII, bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in sd. Eisessig 38% Dibenzoylbenzol u. Benzoesäure u. mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig eine Mischung von VIII u. unreinem VII. — 2.2.3.4-Tetraphenyl-1-keto-1.2-dihydronaphthalin (VIII), C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O, in 90–100%ig. Ausbeute aus V oder VI in sd. Eisessig (mit einer Spur Jod), Lsg. verd. mit W., Krystalle aus A. oder Essigester, F. 208–210°. VIII liefert mit Phenyllithium in sd. Ae. 98% IX u. bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in sd. Eisessig Benzophenon, Benzoesäure u. 46% VII. — 2.2.3.4-Tetraphenyl-1-keto-3.4-epoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin (VII), C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation von V u. VIII, F. 186–187°; VII liefert mit Phenyllithium ein Prod. vom F. 260°, das nicht näher identifiziert wurde. — 1.2.2.3.4-Pentaphenyl-1-oxy-1.2-dihydronaphthalin (IX), C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O, in 98%ig. Ausbeute bei der Umsetzung von VIII mit Phenyllithium, F. 196,5–197,5°. Die CrO<sub>3</sub>-Oxydation von IX liefert ein rosafarbenes Öl, aus dem geringe Mengen Benzophenon isoliert werden konnten. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1081–84. März 1948. Poughkeepsie, N. Y., Vassar Coll., Sanders Labor. of Chem.) 179.2685

V. Bruckner und J. Kovács, Addition von Maleinsäureanhydrid an Anethol. Die Rk. von Anethol (I) mit Maleinsäureanhydrid (II) führt gewöhnlich in der Hauptsache zu einem heteropolymeren Prod. (vgl. C. 1944, I. 858; vgl. auch HUDSON u. ROBINSON, C. 1942, II. 1343; u. TAMAYO u. AYESTARAN, C. 1943, I. 1881.) Wird jedoch die Rk. in Ggw. von wenig Dimethylanilin durchgeführt, so erhält man in

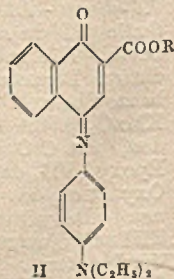


guter Ausbeute das monomere Additionsprod. III aus 2 Moll. II u. 1 Mol. I. Vff. haben durch alkal. Hydrolyse von III zu einem Tetracarbonsäurelacton u. Unters. der Eigg. dieser Verb., durch Auswertung des UV-Spektr. von III u. durch seine Zers. mit S bei 300°, die zu 3-Methyl-7-methoxynaphthalin-1.2-dicarbonsäure führt, den ster. Bau von III bestimmt. Bei der Rk. wird der aromat. Charakter eines einkernigen Syst. zum

ersten Male beweisbar durch Diensynth. zerstört. (Nature [London] 161, 651. 24/4. 1948. Szeged, Univ.) 218.2726

M. Pianka und H. C. Barany, Ester der 1-Oxy-2-naphthoesäure und Naphtholblaufarbstoffe daraus. Die aus  $\alpha$ -Naphtholnatrium u. CO<sub>2</sub> bei 80–140° erhaltene 1-Oxy-2-naphthoesäure (I) wird über das Säurechlorid in eine Reihe von Estern übergeführt. Diese liefern mit Diäthyl-p-phenyldiamin in alkal. Lsg. mit Kaliumpersulfat oder Silberhalogeniden als Oxydationsmittel  $\alpha$ -Naphtholblaufarbstoffe (II). Sie zeichnen sich gegenüber den aus Salicylsäureestern erhaltenen Farbstoffen (vgl. VITTM u. BROWN, C. 1948, I. 219) durch eine größere Stabilität aus.

Versuche: 1-Oxy-2-naphthoesäurechlorid (III), aus I mit SOCl<sub>2</sub> in sd. PAe., gelbe Nadeln, F. 84°. — I-Methylester, aus III in sd. Methanol u. Abdampfen des Methanols unter vermindertem Druck, aus A. braungelbe Nadeln, F. 76° (vgl. COHEN u. DUDLEY, J. chem. Soc. [London] 97, [1910.] 1747). I-Äthylester, aus A. schwachgelbe Nadeln, F. 46° (vgl. LASSAR-COHN u. LÖWENSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, [1908.] 3365). I-Propylester, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus A. braungelbe Nadeln, F. 63°. I-Isopropylester, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus A. braungelbe Blättchen, F. 51°. I-Butylester, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 40°. I-Isobutylester, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>45</sub> 208°, gelbe Nadeln aus A., F. 62°. I-Benzylester, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus A. Nadeln, F. 72°. I-Hexylester, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus I u. Hexanolnatrium in Bzl. in der Kälte, später am Rückfluß, aus A. Nadeln, F. 43°. — I-Phenylester, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus I, POCl<sub>3</sub> u. Phenol bei 110° nach einer modifizierten Meth. von JUSA u. VON JANOVITCH (C. 1938, I. 3620), F. 91°. — Aus den I-Estern in A. mit Diäthyl-p-phenyldiaminchlorhydrat mit wss. Kaliumpersulfat u. 3nNaOH u. Fallen mit W.:



II,  $R = CH_3$ ,  $C_{22}H_{22}O_3N_2$ , aus verd. Methanol dunkelblaue Krystalle, F. 157—158°,  $\lambda_{max} = 6200 \text{ \AA}$  (in Aceton). II,  $R = C_2H_5$ ,  $C_{23}H_{24}O_3N_2$ , aus Toluol + PAe. orange Krystalle, F. 141—142°,  $\lambda_{max} = 6260 \text{ \AA}$ . II,  $R = C_3H_7$ ,  $C_{24}H_{26}O_3N_2$ , aus Toluol + PAe. dunkelbraune Nadeln, F. 149—150°,  $\lambda_{max} = 6310 \text{ \AA}$ . II,  $R = C_4H_9$ ,  $C_{25}H_{28}O_3N_2$ , aus Methanol dunkelblaue Krystalle, F. 79—80°,  $\lambda_{max} = 6340 \text{ \AA}$ . II,  $R = C_6H_5$ ,  $C_{27}H_{24}O_3N_2$ , aus verd. A. schwarze Krystalle, F. 109—110°,  $\lambda_{max} = 6300 \text{ \AA}$ . II,  $R = C_6H_5 \cdot CH_2$ ,  $C_{28}H_{26}O_3N_2$ , aus verd. A. dunkelblaugrüne Krystalle, F. 67—68°,  $\lambda_{max} = 6430 \text{ \AA}$ . — Eine die I-Ester enthaltende Halogensilber-Gelatinenschicht wird exponiert u. mit einer alkal. Diäthyl-p-phenyldiaminlg. entwickelt; nach dem Entfernen von Ag u. AgCl bleibt ein blaugrünes Bild. (J. chem. Soc. [London] 1948. 309—10. März. Elstree, Herts., Dufay-Chromex, Ltd., Res. Labor.) 179.2736

Walter Wilson, *Mit Amidon verwandte Tetrahydrofurane*. Das von SCHULTZ, ROBB u. SPRAGUE (C. 1948. II. 1294. II. 1294) u. *Propylenoxyd* u. *Diphenylmethylecyanid* bei Ggw. von tert. Kaliumbutylat gewonnene *2-Imino-3.3-diphenyl-5-methyltetrahydrofuran* läßt sich auch mit Hilfe von  $NaNH_2$  darstellen (vgl. EASTON, GARDNER u. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2941). Die Iminoverb. liefert mit Acetanhydrid in Pyridin ein N-Acetylderiv. u. bei der sauren Hydrolyse  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\gamma$ -valerolacton. Das Lacton konnte auch durch saure Hydrolyse von *1-Cyan-1.1-diphenylbuten-(2)* gewonnen werden. Bei der alkal. Hydrolyse des Cyanids bildet sich *1.1-Diphenylbuten-(3)-carbonsäure-(1)-amid* [im Original steht: *2.2-Diphenylpenten-(4)-carbonsäure-(1) amid*]. Durch Ansäuern einer Lsg. des Lactons in Alkallilauge erhält man eine unbeständige Säure, die schon beim Trocknen das Lacton zurückliefert. Die Umsetzung des Ketons mit  $C_2H_5MgBr$  führt zu *2-Oxy-3.3-diphenyl-5-methyl-2-äthyltetrahydrofuran*, das beim Kochen mit methyl- oder äthylalkohol. HCl (ohne Bldg. von 2-Alkoxytetrahydrofuran) *3.3-Diphenyl-5-methyl-2-äthylidontetrahydrofuran* ergibt.

Versuche: *2-Imino-3.3-diphenyl-5-methyltetrahydrofuran*, durch tropfenweise Zugabe einer Lsg. von *Propylenoxyd* in Bzl. zu einem auf 40—50° erwärmten Gemisch von *Diphenylmethylecyanid* u.  $NaNH_2$  in Bzl. u. nachfolgendes Erwärmen bis zum Verschwinden der tiefgrünen Farbe, Prismen, F. 116,5—118°;  $Kp_{0,3} 155$  bis 160°; Ausbeute 86%. — *2-Acetimino-3.3-diphenyl-5-methyltetrahydrofuran*,  $C_{19}H_{19}O_2N$ , aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100°, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 114,5—116,5°. — *1-Cyan-1.1-diphenylbuten-(2)*,  $C_{17}H_{17}N$ , durch tropfenweise Zugabe einer Lsg. von Allylbromid in Bzl. zu einer auf 40° erwärmten Mischung von *Diphenylmethylecyanid* u.  $NaNH_2$  u. nachfolgendes Erwärmen auf 90°, F. 25°,  $Kp_{1,5} 162$ °. — *1.1-Diphenylbuten-(3)-carbonsäure-(1)-amid*,  $C_{17}H_{17}ON$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss. KOH u. Äthylenglykol, Flocken aus Bzl. + PAe., F. 163—164°. —  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\gamma$ -valerolacton, beim Erhitzen des Nitrils mit 80%ig.  $H_2SO_4$  auf 185°, Krystalle aus PAe., F. 112,5—115°. Liefert beim Kochen mit wss.-alkohol. KOH eine aus Äthylacetat + PAe. in Nadeln krystallisierende Säure vom F. 95—95,6°, die bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Trocknen im Exsikkator das Lacton zurückliefert. — *2-Oxy-3.3-diphenyl-5-methyl-2-äthyltetrahydrofuran*,  $C_{19}H_{22}O_2$ , aus vorst. Verb. u.  $C_2H_5MgBr$  in sd. Ae., Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 124,5—125°. Ist gegen wss.-alkohol. NaOH beständig. — *2-Acetoxy-3.3-diphenyl-5-methyl-2-äthyltetrahydrofuran*,  $C_{21}H_{24}O_3$ , aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Pyridin auf 100°, Nadeln aus PAe., F. 111—112,5°. — *3.3-Diphenyl-5-methyl-2-äthylidontetrahydrofuran*,  $C_{18}H_{20}O$ , aus vorst. Oxyverb., beim Kochen mit methyl- oder äthylalkohol. HCl, Prismen aus verd. Methanol, F. 90—91°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1993—94. Nov. Nottingham, Messrs. Boots Pure Drug Co. Ltd., Res. Laborr.) 117.2855

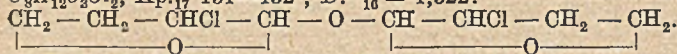
Henri Normant, *Chlorierung von Tetrahydrofuran*. Die Einw. von  $Cl_2$  auf *Tetrahydrofuran* in Ggw. einer Spur Jod gibt bei 0°  $C_4H_8OCl_2$ ; in streng wasserfreiem Medium beträgt die Ausbeute 90%. Ein Monochlorderiv. konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Eins der beiden Cl-Atome ist reaktionsfähiger als das andre u. gibt bes. leicht die GRIGNARD-Rk., wobei die organ. Gruppe in  $\alpha$ -Stellung gebunden wird. In den erhaltenen Monochlorverb. ist das Cl-Atom sehr fest gebunden, u. zwar in  $\beta$ -Stellung, wie aus der Rk. mit Na hervorgeht, bei der prim.  $\beta$ -Äthylenalkohole entstehen. Das Dichlorderiv. stellt demnach *2.3-Dichlortetrahydrofuran*,  $CH_2 - CH_2 - CHCl - CHCl$ ,  
 $\begin{array}{c} | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{---} \text{O} \text{---} \end{array}$

dar. Es ist eine farblose Fl. vom  $Kp_{20} 62$ —63°,  $D_{16}^{12} = 1,336$ , die sich in der Kälte mit Na-Alkoholaten oder Na-Phenolat zu 2-Alkoxy- oder 2-Phenoxy-3-chlortetrahydrofuranen mit 80% Ausbeute umsetzt:  $CH_2 - CH_2 - CHCl - CH - O - R$ .  
 $\begin{array}{c} | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{---} \text{O} \text{---} \end{array}$

Für  $R = CH_3$  ( $C_6H_9O_2Cl$ ) ist  $Kp_{760} 150$ —152°,  $D_{16}^{15} = 1,174$ ; für  $R = C_2H_5$  ( $C_6H_{11}O_2Cl$ )  $Kp_{12} 63$ °,  $D_{16}^{18} = 1,133$ ; für  $R = C_6H_5$  ( $C_{10}H_{11}O_2Cl$ )  $Kp_{16} 143$ —145°,  $D_{16}^{15} = 1,230$ .

Die Kondensation des Dichlorids mit wasserfreiem K-Acetat in Eisessig liefert mit 90% Ausbeute 2-Acetoxy-3-chlortetrahydrofuran, Kp.<sub>18</sub> 105—106°, D.<sub>17</sub><sub>16</sub> = 1,255. Diese Verb. hydrolysiert sich leicht, zersetzt sich bei Dest. unter n. Druck u. gibt mit Methanol + HCl 2-Methoxy-3-chlortetrahydrofuran. Bei der obenbeschriebenen GRIGNARD-Rk. wurden folgende 2-Alkyl- u. 2-Aryl-3-chlortetrahydrofurane erhalten: *Methylderiv.*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OCl, Kp.<sub>14</sub> 42°, D.<sub>20</sub><sub>16</sub> = 1,107; *Athylderiv.*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>OCl, Kp.<sub>17</sub> 61—62°, D.<sub>20</sub><sub>16</sub> = 1,074; *Phenylderiv.*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>OCl, Kp.<sub>14</sub> 129—130°, D.<sub>20</sub><sub>16</sub> = 1,153. Die Cl-Atome dieser Verbb. sind so fest gebunden, daß 3tägiges Erhitzen auf 160° mit überschüssigem Diäthylamin nur Spuren von Chlorhydrat liefert. — Amine vermögen nicht aus 2,3-Dichlortetrahydrofuran HCl abzuspalten, es addiert tert. Amine, sowie Pyridin u. Chinolin zu Prodd., die sich beim Erwärmen zersetzen. Mit Diäthylamin entsteht eine Verb. CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CHCl—CH—N—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 80—84°; Chlorhydrat, F. 220°. —

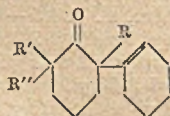
Die Hydrolyse des 2,3-Dichlortetrahydrofurans gibt je nach den Rk.-Bedingungen verschiedene Prodd.; in wasserhaltigem Ae. entsteht z. B. mit CaCO<sub>3</sub> oder Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2-Oxy-3-chlortetrahydrofuran, Kp.<sub>15</sub> 96°, D.<sub>18</sub><sub>16</sub> = 1,319. Die Hydrolyse mit einer wss. Suspension von Pb(OH)<sub>2</sub> führt dagegen mit 70% Ausbeute zu einem *symm. Acetal* C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>17</sub> 151—152°, D.<sub>18</sub><sub>16</sub> = 1,322:



(C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 226. 185—87. 12/1. 1948.)

121.2855

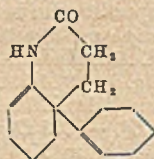
Herman A. Bruson und Thomas W. Riener, *Die Chemie des Acrylonitrils*. VII. Mitt. *Cyanäthylierung von Ketonen und Sulfonen*. (Vgl. auch C. 1945. II. 1592). Bei der Monocyanäthylierung von 2-Cyclohexenylcyclohexanon (I) mit 1 Mol. Acrylnitril bildet sich in ca. 50%ig. Ausbeute 2-[β-Cyanäthyl]-2-cyclohexenylcyclohexanon (II), das mit Benzaldehyd ein kristallines Monobenzylidenderiv. liefert. Bei der Umsetzung von II mit 2 weiteren Moll. Acrylnitril resultiert 2,2,6-Tris-[β-cyanäthyl]-6-cyclohexenylcyclohexanon (III). II u. III liefern bei der alkal. Hydrolyse die entsprechenden Säuren IV u. V. Bei der Einw. von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf II erhält man statt des erwarteten Amids VI ein Dehydratationsprod. (VII oder VIII). Mit 2-Acetylthiophen u. 2-Propionylthiophen gelang die Darst. der erwarteten Tri- u. Di-cyanäthylierungsprodd. (IX u. X). Analoge Prodd. wurden aus 2-Acetyl-, 2-Propionyl- u. 2-Butyrylfuran erhalten. IX u. X wurden zu den Säuren XI u. XII verseift. Phenylbenzylsulfon gibt mit 2 Moll. des Nitrils γ-Phenyl-γ-benzolsulfonylpimelinsäuredinitril (XIII). Der früher (C. 1945. I. 765) bei der Cyanäthylierung von α-Toluolsulfonamid erhaltenen u. als γ-Sulfonamino-γ-phenylpimelinsäuredinitril (XIV) beschriebenen Verb. kommt nach neueren Unters. die Konst. eines α-Toluolsulfonsäure-N-[bis-(β-cyanäthyl)]-amids (XV) zu, bewiesen durch Synth. aus Benzylsulfonylchlorid u. Bis-[cyanäthyl]-amin sowie durch die Bldg. von β-Benzylsulfonaminopropionsäure beim Kochen mit NaOH.



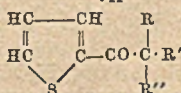
I R = R' = R'' = H

II R = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN;  
R' = R'' = HIII R = R' = R'' =  
CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CNIV R = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H;  
R' = R'' = HV R = R' = R'' =  
CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>HVI R = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>;  
R' = R'' = HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C·SO<sub>2</sub>·N(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN),

XV



VII



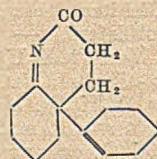
IX R = R' = R'' =

CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN

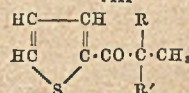
XI R = R' = R'' =

CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C·SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN

XIII



VIII



X R = R' =

CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN

XII R = R' =

CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C·SO<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>,CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN

XIV

Versuche: 2-[β-Cyanäthyl]-2-cyclohexenylcyclohexanon (II), C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ON, aus I u. Acrylnitril in mit Trimethylbenzylammoniumhydroxyd („Triton B'“) versetztem tert. Butylalkohol bei 25—30°, Krystalle aus PAe., F. 61—62°. 6-Benzyliden-

2-[ $\beta$ -cyanäthyl]-2-cyclohexenylcyclohexanon,  $C_{22}H_{25}ON$ , Krystalle aus Methanol oder A., F. 169—170°. 2.2.6-Tris-[ $\beta$ -cyanäthyl]-6-cyclohexenylcyclohexanon (III),  $C_{21}H_{27}ON$ , aus II mit 2 Moll. Acrylsäurenitril bei 40—45°, Krystalle aus Methanol, F. 111°. — 2-[ $\beta$ -carboxyäthyl]-2-cyclohexenylcyclohexanon (IV),  $C_{16}H_{22}O_3$ , Krystalle aus PAe., F. 60—61°, Kp.<sub>0.2</sub> 175—180°. — 2.2.6-Tris-[ $\beta$ -carboxyäthyl]-6-cyclohexenylcyclohexanon (V),  $C_{21}H_{30}O_7$ , Krystalle aus Nitroäthan, F. 158—159°. — 10-Cyclohexenyl-1.2.3.4.5.6.7.10-octahydrochinolon-(2) (VII) oder 10-Cyclohexenyl-2.3.4.5.6.7.8.10-octahydrochinolon-(2) (VIII),  $C_{15}H_{21}ON$ , aus II mit verd.  $H_2SO_4$  in Äthylendichlorid bei 30—40°, Nadeln aus Nitromethan, F. 213—214°. — [Tris-( $\beta$ -cyanäthyl)-methyl]-thienyl-(2)-keton (IX),  $C_{15}H_{15}ON_3S$ , Krystalle aus A., F. 146—147°. —  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -thienoyl-(2)-pimelinsäuredinitril (X),  $C_{13}H_{14}ON_2S$ , Krystalle aus A., F. 81—82°. — [Tris-( $\beta$ -cyanäthyl)-methyl]-furyl-(2)-keton,  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ , Krystalle aus A., F. 121—122°. —  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -furfuroyl-(2)-pimelinsäuredinitril,  $C_{13}H_{14}O_2N_2$ , Krystalle aus A., F. 490. —  $\gamma$ -Äthyl- $\gamma$ -furfuroyl-(2)-pimelinsäuredinitril,  $C_{14}H_{16}O_2N_2$ , Prismen aus A., F. 102°. — [Tris-( $\beta$ -carboxyäthyl)-methyl]-thienyl-(2)-keton (XI),  $C_{15}H_{15}O_7S$ , Krystalle aus Nitromethan, F. 183—184°. —  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -thienoylpimelinsäure (XII),  $C_{13}H_{16}O_5S$ , Krystalle aus Nitromethan, F. 137 bis 138°. —  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -benzolsulfonylpimelinsäuredinitril (XIII),  $C_{15}H_{15}O_2N_2S$ , Krystalle aus A., F. 180°. —  $\alpha$ -Toluolsulfonsäure-N-[bis-( $\beta$ -cyanäthyl)]-amid (XV),  $C_{13}H_{15}O_2N_3S$ , Krystalle aus A., F. 103°. —  $\beta$ -Benzylsulfonaminopropionsäure,  $C_{10}H_{13}O_4NS$ , Krystalle aus W., F. 151—152°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 214—17. Jan. 1948. Philadelphia, Pa.)

117.2910

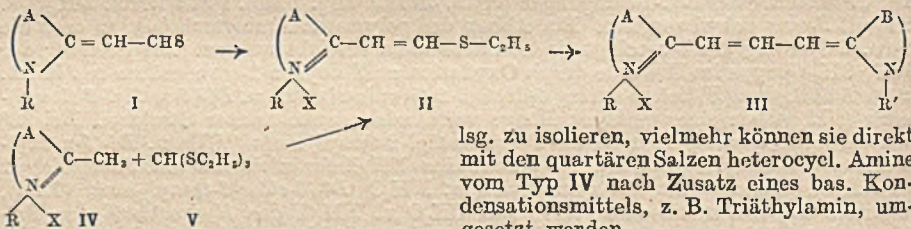
Howard D. Hartough, Sigmund J. Lukasiewicz und Everett H. Murray jr., Die Aminomethylierung von Thiophen. I. Mitt. Die Reaktion von Thiophen mit Formaldehyd und Ammoniumsalzen. (Vgl. auch C. 1948. I. 813). Die Umsetzung von Thiophen (I) mit Formaldehyd u.  $NH_4Cl$  führt nach Art der MANNICH-Rk. neben einem polymeren Amingemisch unbekannter Struktur zu 2-Thenylamin (2-Aminomethylthiophen; II) u. Di-(2-thenyl)-amin (III). Die gleichen Rk.-Prodd. können auch mit Hexamethylentetramin u. konz. HCl erhalten werden; Tri-(2-thenyl)-amin (IV) konnte nicht isoliert werden. Die Ermittlung der Rk.-Bedingungen ergab, daß im allg. 1 Mol. I mit 1 Mol.  $NH_4Cl$  u. 2 Moll. Formaldehyd reagiert. Ein Abbau des polymeren Amingemisches, in dem die 2- u. 5-Stellung des I beteiligt sind, konnte nicht erreicht werden. Die Stellung der  $NH_2$ - $CH_2$ -Gruppe im II wurde durch Oxydation zu Thiophen-2-carbonsäure bestimmt. 2-Methylthiophen (V) liefert analog 5-Methyl-2-thenylamin (VI) u. Di-(5-methyl-2-thenyl)-amin (VII) neben einer geringen Menge von Aminen unbekannter Struktur. Bei 85° werden nennenswerte Mengen an Tri-(5-methyl-2-thenyl)-amin (VIII) u. Di-(5-methyl-2-thenyl)-methan (IX) gebildet. 2-Chlorthiophen (XII) liefert nicht mit wss. Formaldehyd u.  $NH_4Cl$ , sondern mit Trioxymethylen u.  $NH_4Cl$  Di-(5-chlor-2-thenyl)-amin (XIII), während 2-tert.-Butylthiophen (XIV) mit  $CH_2O$  u.  $NH_4Cl$  das Hydrochlorid des Tri-(5-tert.-butyl-2-thenyl)-amins (XV) gibt. V reagiert mit Formaldehyd in Ggw. von Dimethylaminchlorhydrat unter Bldg. von 45% IX u. höherpolymeren Produkten. Mit Harnstoff, Äthylendiamin u. Anilin werden in Ggw. von  $NH_4Cl$  Harze erhalten; Thioharnstoff liefert instabile Öle. Morpholinchlorhydrat zeigt keine Kondensationsreaktion: Die wirksamen Ammoniumsalze  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$  (u.  $NH_4J$ ) können durch Acetate, Phosphate u. Sulfate nicht ersetzt werden.

Versuche: II,  $C_6H_7NS$ , u. III,  $C_{10}H_{11}NS_2$ , durch Kochen einer Lsg. von I,  $NH_4Cl$  u. 37%ig.  $CH_2O$  am Rückfluß (1 Std.), Abdest. des unverbrauchten I u. Extrahieren des alkal. gestellten, eingeeigneten Filtrats; II, Kp.<sub>17</sub> 82°,  $n_D^{20} = 1,5615$ , Ausbeute 42% (berechnet auf umgesetztes I); Chlorhydrat,  $C_6H_7NClS$ , F. 188—189°; III, Kp.<sub>3</sub> 134 bis 135°,  $n_D^{20} = 1,6032$ , Ausbeute 18,2%; Chlorhydrat,  $C_{10}H_{12}NClS_2$ , aus W., F. 252 bis 253°. In dem Harzanteil schwankt das N:S-Verhältnis zwischen 2:3 u. 1:1. II reagiert mit  $CO_2$ , liefert leicht einen Carbamat(?) - Film. Thiophen-2-carbonsäure, aus II mit  $KMnO_4$ , F. 129,5—130°. N-(2-Thenyl)-N'-phenylthioharnstoff,  $C_{12}H_{12}N_2S_2$ , aus II mit Phenylisothiocyanat, aus W. u. A., F. 123,5—124° (vgl. v. BRAUN u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 445. [1923.] 218). III reagiert nicht mit Phenylisothiocyanat. N-(2-Thenyl)-benzamid,  $C_{12}H_{11}ONS$ , F. 121—122°. N-(2-Thenyl)-stearinsäureamid,  $C_{23}H_{41}ONS$ , aus II u. Stearinsäure in sd. Xylol, aus Bzl., F. 92,5—93°, Ausbeute 67%. — N-(2-Thenyl)-phthalimid (X),  $C_9H_9O_2NS$ , u. N,N'-Di-(2-thenyl)-phthalimid (XI),  $C_{18}H_{16}O_2N_2S_2$ , aus II u. Phthalsäureanhydrid in sd. Xylol; beim Abkühlen scheidet sich das schwerer lösl. XI ab, aus Bzl., F. 169—169,5°; X, aus A., F. 126—127°. N-(2-Thenyl)-harnstoff,  $C_6H_8ON_2S$ , aus W., F. 129,5—130,5°; u. N,N'-Di-(2-thenyl)-harnstoff,  $C_{11}H_{12}ON_2S_2$ , aus A., F. 164—165°, durch Kochen einer Mischung von II u. Harnstoff in wss. HCl am Rückfluß. — II u. III entstehen ebenfalls neben reichlichen Harzmengen aus I, Hexamethylentetramin u. 36%ig. HCl bei 70—80° oder bei der Umsetzung von I mit  $NH_4Cl$  u. 36%ig.  $CH_2O$  bei 72° u. Kühlen nach dem Einsetzen der Reaktion.

I liefert mit Harnstoff, CH<sub>2</sub>O u. wss. HCl am Rückfluß oder mit Äthylendiamindichlorhydrat u. CH<sub>2</sub>O bei 75° Harzc. — VI, VII u. VIII: V, NH<sub>4</sub>Cl u. 36%ig. CH<sub>2</sub>O liefern nach dem Anheizen auf 40° in exothermer Rk. ein Rk.-Prod., aus dem durch Neutralisieren u. Extrahieren mit Bzl. VI, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NS, Kp.<sub>4</sub> 68—69°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5518, *N*-(5-Methyl-2-phenyl)-*N'*-phenylthioharnstoff, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 133—134°, IX, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 135—136°, VII, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 161—162°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5832, u. VIII, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 207—214°, F. 81—81,5°, erhalten werden konnten. Bei einer ähnlichen Rk. bei 60—70° wurde ein Nd. isoliert, der nach dem Waschen mit Bzl. u. Krystallisieren aus W. 56% VII-Chlorhydrat, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NCIS<sub>2</sub>, F. 216—217° Zers., enthielt; aus dem Filtrat wurden noch wenig IX u. VI, ein Harz u. nur Spuren von VIII gewonnen. — XIII, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NCl<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, aus XII, Paraformaldehyd u. NH<sub>4</sub>Cl in Essigsäure bei 85—90°, F. 240—242° Zers., neben einem im sauren Filtrat verbleibenden viscosen Öl, das nach dem Neutralisieren mit Bzl. extrahiert werden konnte. — XV-Chlorhydrat, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>NS<sub>3</sub>·HCl, aus XIV, NH<sub>4</sub>Cl u. 36%ig. CH<sub>2</sub>O bei 85—90°, aus A. F. 204—206° Zers., u. aus dem Filtrat mit verd. Lauge u. Extrahieren mit Bzl. ein hellgelbes Öl. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1146—49. März 1948. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum, Laborr.) 179.2911

J. D. Kendall und J. R. Majer, *Die Darstellung von unsymmetrischen Carbocyaninen.*

Nach KUMETAT u. RIESTER (vgl. z. B. A. P. 2 354 524) können, wenn auch in geringen Ausbeuten, unsymm. Carbocyanine (III) aus den Thioaldehyden I über die Alkylthiovinylverb. II erhalten werden. Auf Grund der Bedeutung der II für die Darst. der III wird auf ein Verf. von KIMURA (C. 1937. II. 4187) zurückgegriffen, nach dem symm. Carbocyanine u. Neocyanine aus quartären Salzen heterocycl. Basen mit akt. α-ständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen, z. B. IV, durch Umsetzung mit Trithioorthoameisensäureester (V) entstehen, eine Rk., deren Mechanismus die Bldg. von II möglich erscheinen ließ. Während die Anwendung von Jodmethylaten IV (X = J) bei der von KIMURA (l. c.) beschriebenen Rk. im wesentlichen zu Farbstoffen vom Neocyanintypus führt, tritt die Bldg. der II bei der Verwendung der Toluolsulfomethylate, frei von Farbstoffen, in den Vordergrund. Zur Gewinnung der III ist es nicht nötig, die II aus der Reaktions-

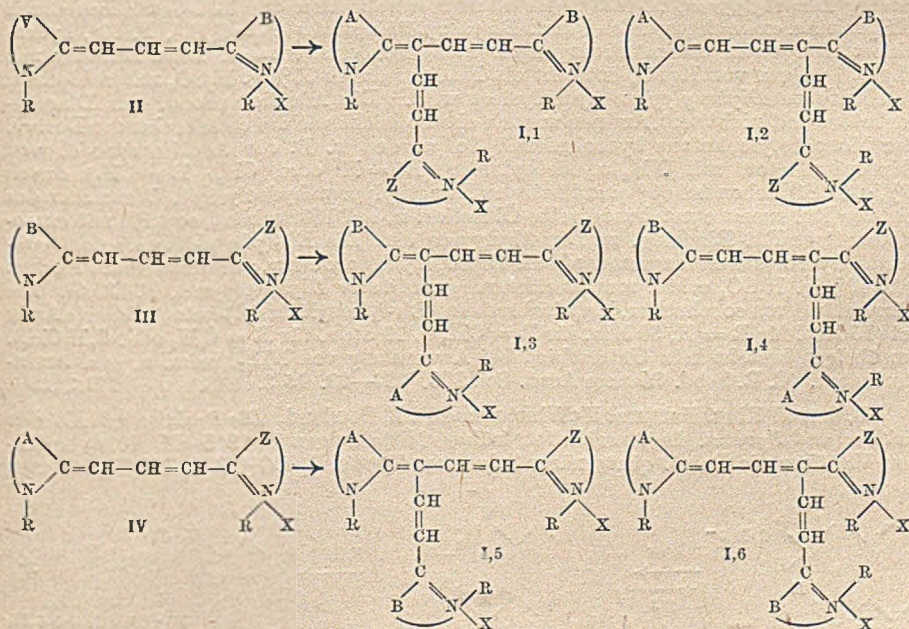


lsg. zu isolieren, vielmehr können sie direkt mit den quartären Salzen heterocycl. Amine vom Typ IV nach Zusatz eines bas. Kondensationsmittels, z. B. Triäthylamin, umgesetzt werden.

Versuche: V, nach HOLMBERG (Ber. dtsh. chem. Ges. 40. [1907.] 1740). — 2,2'-Äthylthiovinylchinolin-p-toluolsulfomethylat, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS, durch Schmelzen von Chinaldin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester (100%) u. Umsetzen der Schmelze mit V in sd. Essigsäureanhydrid, aus Methanol + Ac. gelbe Nadeln, F. 102°. — 2,2'-Äthylthiovinylbenzthiazol-p-toluolsulfomethylat, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>3</sub>, aus Ae. + A. strohgelbe Nadeln, F. 171° Zers. — 2,2'-Äthylthio-1'-methylvinylbenzthiazoljodmethylat, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NJS<sub>2</sub>, analog aus 2-Äthylbenzthiazol, p-Toluolsulfonsäuremethylester u. V u. Eingießen der Essigsäureanhydridlsg. in heiße 20%ig. KJ-Lsg., aus Methanol dunkelbraune Krystalle, F. 168° Zers. — 2,2'-Äthylthiovinylbenzthiazoljodmethylat, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NJS<sub>2</sub> (VI), aus Methanol stahlblaue Nadeln, F. 194° Zers. — 2,2'-Äthylthiovinylchinolinjodmethylat, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NJS, aus Methanol braune Krystalle, F. 178°. — 2,2'-Äthylthiovinylbenzoxazoljodmethylat, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ONJS, aus Methanol metall. braune Nadeln, F. 193° Zers. — 2,2'-Äthylthiovinylbenzthiazoljodäthylat, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NJS<sub>2</sub>, aus Methanol braune Krystalle, F. 195° Zers. — Trithioorthoameisensäurebenzylester, in 97%ig. Ausbeute durch Sättigen einer Mischung von Ameisensäureäthylester u. Benzylthiol mit HCl, F. 103°. — 2,2'-Benzylthiovinylbenzthiazoljodmethylat, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>NJS<sub>2</sub>, aus Methanol braune Krystalle, F. 163°. — Trithioorthoameisensäuremethylester, aus Ameisensäureäthylester u. Methylthiol mit HCl, Kp.<sub>10</sub> 106—108°. — 2,2'-Methylthiovinylbenzthiazoljodmethylat, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NJS<sub>2</sub>, aus A. dunkelbraune Krystalle, F. 190° Zers. — 1,1'-Diäthyl-2,4'-carbocyaninjodid [(1-Äthyl-2-chinolin)-(1-äthyl-4-chinolin)-trimethincyaninjodid], C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J, aus der Thiovinylverb. aus Chinaldin, p-Toluolsulfonsäureäthylester u. V in Essigsäureanhydrid mit Lepidinjodmethylat in Ggw. von Triäthylamin, aus Methanol grasgrüne Nadeln, F. 255°. — 3,3'.8-Trimethylthiacarbocyanin [Bis-(3-methylbenzthiazol)-α-methyltrimethincyaninjodid], C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Umsetzung von 2-Äthylbenzthiazol-p-toluolsulfomethylat mit VI in sd. Pyridin, aus Methanol grüne goldglänzende Krystalle, F. 258°. — 3,3'-Diäthyl-

oxaselenacarbocyaninjodid [(3-Äthylbenzoxazol)-(3-äthylbenzselenazol)-trimethincyaninjodid], C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>JSe, aus Methanol purpurfarbene Nadeln mit metall. Glanz, F. 240°. — 3.6'-Dimethyl-1-äthylthiachino-2.2'-carbocyaninjodid [(3-Methylbenzthiazol)-(6-methyl-1-äthyl-2-chinolin)-trimethincyaninjodid], C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>JS, aus Methanol grüne Krystalle, F. 278° Zers. — 3'-Methyl-3-äthylloxathiocarboyaninjodid [(3-Äthylbenzoxazol)-(3-methylbenzthiazol)-trimethincyaninjodid], C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>JS, aus Methanol purpurfarbene Krystalle, F. 242° Zers. — 3.3'-Diäthylloxathiocarboyaninjodid [(3-Äthylbenzoxazol)-(3-äthylbenzthiazol)-trimethincyaninjodid], C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>JS, dunkelblaue Nadeln, F. 243° Zers. — 3.3'-Dimethylloxathiocarboyaninjodid [(3-Methylbenzoxazol)-(3-methylbenzthiazol)-trimethincyaninjodid], C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>JS, aus Methanol rote Nadeln, F. 254° Zers. — 3.3'-Dimethylthiazolincarboyaninjodid [(3-Methylthiazolin)-(3-methylbenzthiazol)-trimethincyaninjodid], C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>JS<sub>2</sub>, aus Methanol dunkelrote Krystalle mit grünem Glanz, F. 278° Zers. — 1-Phenyl-3.1'.3'.3'-tetramethyl-2'-äthylidenindolylden-5-pyrazolon, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>, aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. 1.3.3-Trimethyl-2.2'-äthylthiovinylindoleniumjodid in sd. Pyridin, rote Nadeln, F. 183°. — 2-Keto-4-thio-3'-methyl-3-äthyl-5.2'-äthylidenbenzthiazolyldentetrahydrothiazol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, rote Nadeln, F. 280°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 687—90. Mai. Ilford, Ilford Ltd., Rodenside Organ. 179.3144)

J. D. Kendall und J. R. Majer, Die Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer Neocyanine: Die Struktur der Neocyanine. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Kondensation von symm. u. unsymm. Carbocyaninfarbstoffen mit Trithioameisensäureester u. den Jodäthylaten oder p-Toluolsulfoäthylaten heterocycl. Basen (vgl. vorst. Ref.) wird eine Reihe Neocyaninfarbstoffe der Konst. I (vgl. KÖNIG, Z. wiss. Photogr., Physik Photochem. 34. [1935.] 15) dargestellt. — Die genaue Formulierung eines Neocyaninfarbstoffs mit 3 verschied. heterocycl. Kernen ist durch ein einfaches Vertauschen der Kerne in den Reaktionsteilnehmern möglich. Hierzu ist es nötig, die 3 möglichen Carbocyaninfarbstoffe II—IV mit dem fehlenden Heterocyclus umzusetzen. Unter den möglichen Neocyaninfarbstoffen I sind dann die Paare I u. 5, 2 u. 3 u. 4 u. 6 identisch. Ist nun z. B. das Reaktionsprod. aus II mit dem aus III ident., dann muß der erhaltene Neocyaninfarbstoff dem Typ I(2) entsprechen. Derselbe Vgl. läßt sich mit den übrigen Reaktionsprod. durchführen. Nur in dem Fall, daß die Reaktionsprod. aus II—IV alle verschieden sind, versagt diese Methode.

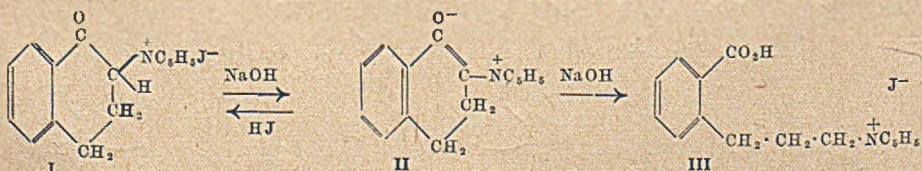


Versuche: [Bis-2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ-2'-(3-äthylbenzthiazol)]-penta methincyanindijodid, C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Umsetzung der aus 2-Methylbenzthiazol u. p-Toluolsulfonsäureäthylester bei 140—150° erhaltenen Schmelze mit Trithioorthoameisensäureäthylester u. 3.3'-Diäthylthiacarbocyanin-p-toluolsulfonat (V) in sd. Essigsäure-

anhydrid u. Eingießen der Reaktionslg. in heiße wss. KJ-Lsg.; aus Methanol bronze-grüne Krystalle, F. 241° Zers. — [Bis-2-(3-äthylbenzoxazol)]-[γ-2'-(3-äthylbenzoxazol)]-pentamethincyanindijodid, C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>J<sub>2</sub>, aus 3,3'-Diäthylloxacarbo-cyaninjodid (VI) u. 2-Methylbenzoxazoljodäthylat (VII) in Ggw. von Trithioorthoameisensäureäthylester in sd. Essigsäureanhydrid, aus Methanol goldglänzende grüne Krystalle, F. 233° Zers. — [2-(3-Äthylbenzthiazol)]-[2'-(3-methylbenzthiazol)]-[γ-2'-(3-äthylbenzthiazol)]-pentamethincyanindijodid, C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch analoge Umsetzung von 3,3'-Diäthylthiacarbo-cyaninjodid (VIII) u. 2-Methylbenzthiazoljodmethylat, grüne Krystalle, F. 220° Zers. — [2-(3-Äthylbenzthiazol)]-[2'-(1,6-dimethylchinolin)]-[γ-2'-(3-äthylbenzthiazol)]-pentamethincyanindijodid, C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus VIII u. p-Toluchinaldinjodmethylat, bronze-glänzende dunkelgrüne Krystalle, F. 221°. — [2-(3-Äthylbenz-selenazol)]-[2'-(1-äthylchinolin)]-[γ-2'-(3-äthylbenz-selenazol)]-pentamethincyanindijodid, C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>J<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, aus 3,3'-Diäthyl-selenacarbo-cyaninjodid u. Chinolinjodäthylat, metall. glänzende grüne Nadeln, F. 218°. — [2-(3-Äthylbenzthiazol)]-[2'-(3-methylbenz-selenazol)]-[γ-2'-(3-äthylbenzthiazol)]-penta-methincyanindijodid, C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>J<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, aus 2-Methylselenazol-p-toluolsulfomethylat u. V, aus A. grüne Nadeln, F. 225°. — [2-(3-Äthylbenzthiazol)]-[2'-(3-äthylbenzoxazol)]-[γ-2'-(3-äthylbenzthiazol)]-pentamethincyanindijodid, C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>ON<sub>3</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus VIII u. VII, grasgrüne Nadeln, F. 222°. — [Bis-2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ-2'-(3-äthylbenzoxazol)]-penta-methincyanindijodid, C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>ON<sub>3</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus 3,3'-Diäthylloxathiacarbo-cyaninjodid (IX) u. 2-Methylbenzthiazoljodäthylat (X), braungrüne Nadeln, F. 235°. — [2-(3-Äthylbenz-oxazol)]-[2'-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ-2'-(3-äthylbenzoxazol)]-penta-methincyanindijodid, C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>J<sub>2</sub>S, aus IX u. 2-Methylbenzoxazoljodäthylat oder VI u. X, dunkelgrüne Oktaeder, F. 190° Zers. — [2-(3-Äthylbenzoxazol)]-[2'-(6-methyl-1-äthylchinolin)]-[γ-2'-(3-methylbenzthiazol)]-pentamethincyanindijodid (oder ein Isomeres), C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub>J<sub>2</sub>S, aus 3,6'-Dimethyl-1-äthylthiachinocarbo-cyaninjodid u. 2-Methylbenzoxazoljodmethylat, braune Nadeln, F. 237° Zers. (J. chem. Soc. [London] 1948. 690—95. Mai. Ilford, Ilford Ltd. Rodenside Organ. Labor.) 179.3144

Janine Chauvelier, *Eine neue Pyronsynthese*. Analog zu der vom Vf. entdeckten Umwandlung von Diacetylenketonen R<sub>1</sub>-C≡C-CO-C≡C-R<sub>2</sub> in Pyridone (vgl. C. 1947. 871) durch Addition von NH<sub>3</sub> oder prim. Aminen lassen sich durch Hydratation der Diacetylenketone die entsprechenden Pyrone herstellen. So entsteht z. B. durch einst. Kochen von Dipropinylketon (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>), F. 81°, mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quantitativ Dimethylpyron, F. 133°, das nach Neutralisation des Rk.-Gemisches durch NH<sub>3</sub> mit Ae. extrahiert werden kann. Bisphenyläthinyketon (R<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), F. 69°, hydratisiert sich unter diesen Bedingungen nicht, sondern verharzt. Beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von HgSO<sub>4</sub> entsteht ein Nd., der durch 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit schlechter Ausbeute zu Diphenylpyron hydrolysiert wird. Die Additionsprodd. der Diacetylenketone mit nicht tert. Aminen werden ebenso leicht wie die entsprechenden Deriv. der Monoacetylenketone hydrolysiert. So werden z. B. die Additionsprodd. von Dipropinylketon mit NH<sub>3</sub> u. Methylamin (R' = H oder CH<sub>3</sub>, R = CH<sub>3</sub>) durch 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schon bei 60° quantitativ zu Dimethylpyron hydrolysiert. Wenn man das bei der Rk. zuerst entstehende gelbe Öl isoliert u. auf 180° erhitzt, so tritt mit explosionsartiger Rk. Ringbldg. zu Dimethylpyron ein. Die Bis-(phenyläthiny)-Additionsprodd. hydrolysieren langsamer als die Dipropinylketonderiv.; nach längerem Kochen mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man annähernd quantitativ Diphenylpyron, F. 139,5°. Die Rk. verläuft um so schneller, je einfacher das an Bis-(phenyläthiny)-keton addierte Amin ist (15 Min. für R = H, 30 Min. für R = CH<sub>3</sub> u. 19 Stdn. für R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), im übrigen besteht kein Unterschied bei Anwendung von NH<sub>3</sub>, prim. u. sek. Amin-derivaten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 927—29. 15/3. 1948.) 121.3222

L. Carroll King, Margaret McWhirter und R. L. Rowland, *Die Reaktion von Ketonen mit Jod und Pyridin*. Im Anschluß an frühere Mitteilungen (C. 1945. II. 1016) berichten Vff. über die Darst. quaternärer Salze vom Typus R<sub>1</sub>-CO-CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, in denen



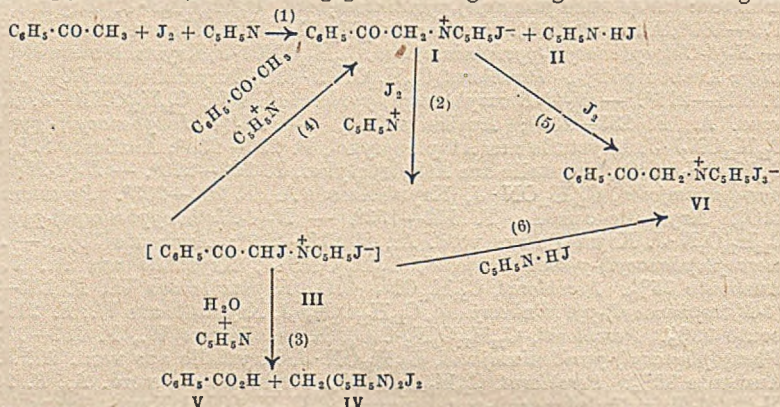
R<sub>1</sub> eine substituierte C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe, 2- oder 3-Phenanthryl- oder Thienylgruppe ist. Ferner werden quaternäre Salze beschrieben, die aus Dibenzoylmethan u. α-Tetralon mit Jod u. Pyridin erhalten wurden. Das aus α-Tetralon gewonnene 1-[1-Oxo-1.2.3.4-



tetrahydronaphthyl-(2)]-pyridiniumjodid (I) gibt mit kalter Alkalilauge ein orangefarbenes Betain II, das beim längeren Erwärmen mit verd. NaOH u. wenig KJ in *N*-[ $\gamma$ -(2-Carboxyphenyl)-propyl]-pyridiniumjodid (III) überführt werden konnte. Durch alkal. Hydrolyse lassen sich die quaternären Salze in Benzoesäure, substituierte Benzoesäuren, Phenanthryl-(2- oder 3)-carbonsäuren oder Thienylcarbonsäure umwandeln. — 4-Methylmercaptoacetophenon, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>OS, aus Methylphenylsulfid u. CH<sub>3</sub>·COCl bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>, Krystalle aus Skellysolve C, F. 79—80°; Ausbeute 70%. 2,4-Dinitrophenylglydraxon, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, Krystalle aus Chlf., F. 231—232°. — Folgende quaternäre Salze wurden aus den entsprechenden Ketonen mit Jod in überschüssigem Pyridin erhalten: *N*-(4-Fluorphenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONF·J, Krystalle aus W., F. 179—180°; Ausbeute 20%. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONF·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus W., F. 125—126°. — *N*-(4-Chlorphenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONCl·J, Krystalle aus verd. A., F. 217 bis 218°; Ausbeute 72%. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONCl·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus W. + Äthylenglykol, F. 211—212°. — *N*-(4-Bromphenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONBr·J, Krystalle aus verd. A., F. 233—235°; Ausbeute 73%. — *N*-(4-Jodphenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONJ·J, Krystalle aus Äthylenglykol, F. 237—238°; Ausbeute 82%. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONJ·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus Äthylenglykol, F. 269—270°. — *N*-(4-Methylphenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON·J, Krystalle aus A., F. 200—203°. Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus A., F. 152—153°. — *N*-(4-Methoxyphenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N·J, Krystalle aus verd. A., F. 218—219°; Ausbeute 71%. — *N*-(4-Methylmercaptoacetophenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ONS·J, Krystalle aus A., F. 185—186°; Ausbeute 75%. Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ONS·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus W., F. 181—182°. — *N*-(4-Nitrophenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·J, Krystalle aus W., F. 211—212°; Ausbeute 78%. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus W., F. 183—185°. — *N*-(4-Phenylphenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON·J, Krystalle aus verd. A., F. 204—205°; Ausbeute 80%. Perchlorat, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 241—242°. — *N*-(2,4,6-Trimethylphenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON·J, Krystalle aus A. + Äthylenglykol, F. 267—268°; Ausbeute 87%. Perchlorat, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus A. + Äthylenglykol, F. 276—277°. — *N*-[Phenanthryl-(2)-formylmethyl]-pyridiniumjodid, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ON·J, Krystalle aus Äthylenglykolmonomethyläther, F. 223—224°; Ausbeute 30%. Perchlorat, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ON·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus W. + Äthylenglykol, F. 240—242°. — *N*-[Phenanthryl-(3)-formylmethyl]-pyridiniumjodid, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ON·J, Krystalle aus W., F. 219—220°; Ausbeute 20%. Perchlorat, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ON·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus A. + Äthylenglykol, F. 257—258°. — *N*-[Thienyl-(x)-formylmethyl]-pyridiniumjodid, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ONS·J, Krystalle aus verd. A., F. 210—212°; Ausbeute 76%. Perchlorat, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ONS·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 215—217°. — *N*-( $\alpha$ -Benzoylpropyl)-pyridiniumjodid, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON·J, Krystalle aus W., F. 152—153°; Ausbeute 70%. Perchlorat, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus W., F. 133—134°. — *N*-( $\alpha$ -Benzoyl-*n*-butyl)-pyridiniumjodid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON·J, Krystalle aus Aceton + Ae., die bei Zimmertemp. glasartige Form annehmen; Ausbeute 80%. — *N*-( $\alpha$ -Benzoyl-*n*-amyl)-pyridiniumjodid, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ON·J, Krystalle aus Aceton + Ae., F. 123—125°; Ausbeute 30%. — *N*-( $\alpha$ -Phenylphenacyl)-pyridiniumjodid, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON·J, Krystalle aus verd. A., F. 158—162°; Ausbeute 80%. Perchlorat, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON·ClO<sub>4</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 175—176°. — *N*-[( $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzoyl)-äthyl]-pyridiniumjodid, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON·J, viscoses Glas, nicht rein erhalten. — 4-Fluorbenzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>F, F. 181—182°. — 4-Chlorbenzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl, F. 242—243°. — 4-Brombenzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 249—250°. — 4-Jodbenzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>J, F. 268—269°. — *p*-Tolylsäure, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, F. 176—179°. — 4-Methoxybenzoesäure, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, F. 183—184°. — 4-Methylmercaptobenzoensäure, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S, F. 190—191°. — 4-Nitrobenzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N, F. 239 bis 240°. — Diphenylcarbonsäure-(4), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, F. 221—222°. — Phenanthrencarbonsäure-(2), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, F. 258—259°. — Phenanthrencarbonsäure-(3), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, F. 269 bis 270°. — Thienylcarbonsäure-(x), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S, F. 127—128°. — *N*-Phenacylpyridiniumjodid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON·J, aus Dibenzoylmethan, Pyridin u. Jod unter Ausschluß von Feuchtigkeit, Krystalle, F. 213°. — *N*-[1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl-(2)]-pyridiniumjodid (I), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON·J, Krystalle aus verd. A., F. 218—220°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Phthalsäure. Perchlorat, F. 180—181°. — Betain C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON (II), aus vorst. Verb. mit kalter NaOH, goldrotes Öl; färbt sich beim Aufbewahren u. Erwärmen auf ca. 65° dunkel. — *N*-[ $\gamma$ -(2-Carboxyphenyl)-propyl]-pyridiniumjodid (III), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N·J, aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit verd. NaOH u. wenig KJ, aus absol. A. + Ae., F. 180—182°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 239—42. Jan. 1948. Evanston, Ill.). 117.3339

L. Carrol King, Die Reaktion von Ketonen mit Jod, Pyridin und Wasser. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Umsetzung von Acetophenon mit J<sub>2</sub>, Pyridin u. W. entsteht ein Gemisch aus Phenacylpyridiniumjodid (I), Pyridinhydrojodid (II), Methylendipyridiniumjodid (IV), Phenacylpyridiniumtrijodid (VI) u. Benzoesäure (V). Die Bldg. dieser Prodd. ist das Ergebnis einer Reihe gleichzeitig ablaufender Rkk. u. wird durch die Annahme des Ent-

stehens von  $\alpha$ -Jodphenacylpyridiniumjodid (III) als Zwischenprod. erklärt. Das zuerst gebildete Salz I (Rk. 1) reagiert mit J<sub>2</sub> u. Pyridin unter Entstehung des hypothet. Zwischenprod. III (Rk. 2), aus dem mit Pyridin u. W. in nicht umkehrbarer Rk. IV u. V (Rk. 3) resultieren oder aus dem mit unverändertem Keton u. Pyridin (Rk. 4) I regeneriert wird. In sehr verd. oder homogener Lsg., selbst bei Anwendung von überschüssigem Keton, ist Rk. 3 begünstigt, während in heterogenen Reaktionsgemischen oder bei hoher Ketonkonzentration der Reaktionsablauf vornehmlich nach Rk. 4 erfolgt. VI entsteht in überwiegender Menge in heterogenen Gemischen bei Anwendung von überschüssigem J<sub>2</sub> (Rkk. 5 u. 6), IV u. V hingegen in homogener Lsg. mit überschüssigem

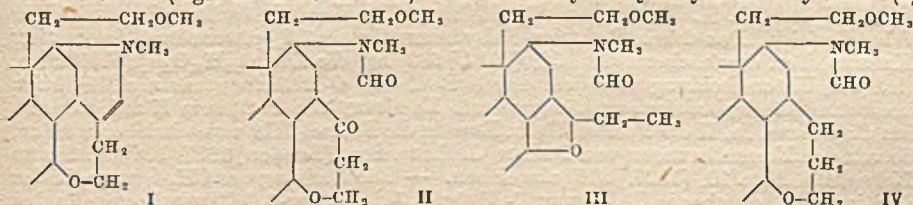


J<sub>2</sub> (Rk. 3). I gibt mit J<sub>2</sub>, Pyridin u. W. IV u. V in besserer Ausbeute, als wenn vom Keton ausgegangen wird; mit begrenzter Menge H<sub>2</sub>O wurde auch die Bldg. von VI beobachtet. Daß V im Vergleich zu IV in überwiegender Menge gebildet wird, kann auf Schwierigkeiten bei der Isolierung beruhen oder mag die Folge der Oxydation von I durch J<sub>2</sub> sein. Verss., III aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, verliefen negativ. An Stelle des erwarteten III führt die Umsetzung von I mit KJ + J<sub>2</sub> in heißem verd. A. zur Bldg. von VI in fast quantitativer Ausbeute.  $\alpha$ -Bromphenacylpyridiniumbromid (VII) gibt mit Acetophenon u. danach mit Pyridin Phenacylpyridiniumbromid (analog Rk. 4), mit Pyridinhydrojodid entsteht VI (analog Rk. 6) u. mit W. u. Pyridin Methylendipyridiniumdibromid (KROENKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 66. [1933.] 1386). VI bildet sich in fast quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung von I mit J<sub>2</sub> in Essigsäure u. liefert mit Pyridin u. Acetophenon I u. II. Aus der Beobachtung, daß bei der letztgenannten Rk. I (neben II) im Verhältnis zu der als Ausgangsmenge verwendeten Menge in fast doppelten Mol.-Verhältnis entsteht, wird gefolgert, daß J<sub>2</sub> mit Acetophenon u. Pyridin entsprechend folgendem Schema reagiert haben muß:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{J}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{J}^- + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ}$ . Folgende Prodd. wurden erhalten beim Erhitzen von 0,025 Mol Acetophenon mit 0,05 Mol J<sub>2</sub> in 20 cem Pyridin u. 2,5 Mol W. auf dem Wasserbad: Benzoesäure (V) 55%, Phenacylpyridiniumtrijodid (VI) (25 mg), Phenacylpyridiniumjodid (I), Methylendipyridiniumdijodid (IV) u. eine nicht bestimmte Menge II. Beim Erhitzen von 0,1 Mol Acetophenon mit 0,1 Mol J<sub>2</sub> in 20 cem Pyridin u. 2,5 Mol W. entstehen 57% von I, beträchtliche Mengen II u. eine Spur von IV. Ein Ansatz mit 0,025 Mol Acetophenon, 0,025 Mol J<sub>2</sub> in 20 cem Pyridin u. 2,5 Mol W. ergab 14% von IV, II, geringe Mengen I u. V, während ein Ansatz mit 0,041 Mol Acetophenon, 100 cem Pyridin, 300 cem W. u. 0,004 Mol J<sub>2</sub> II, V u. 36% IV lieferte. Beim Erhitzen von 0,025 Mol I mit 0,025 Mol J<sub>2</sub> in 10 cem Pyridin u. 50 cem W. auf dem Wasserbad bildeten sich 42% IV u. V. —  $\alpha$ -Bromphenacylpyridiniumbromid (VII), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONBr·Br, Krystalle aus Essigsäure, F. 219°, gibt mit Acetophenon u. Pyridin auf dem Wasserbad Phenacylpyridiniumbromid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON·Br + H<sub>2</sub>O; Perchlorat, F. 189°. — Phenacylpyridiniumtrijodid (VI), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON·J<sub>3</sub> + J<sub>2</sub>, aus I, KJ u. J<sub>2</sub> in heißem verd. A. oder aus VII u. II in sd. Eisessig oder aus I u. J<sub>2</sub> in sd. Eisessig, Krystalle aus absol. A., F. 114—115°. Färbt Stärke in W. blau. Gibt mit Acetophenon u. Pyridin auf dem Wasserbad I. — Methylendipyridiniumdijodid (IV), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·J<sub>2</sub>, aus Methylenjodid u. Pyridin auf dem Wasserbad, Krystalle aus verd. A., F. 223—224°, unlösl. in absol. A., leichtlösl. in W.; Perchlorat, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, F. 232—235°; Pikrat, F. 245—249°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 242—44. Jan. 1948. Evanston, Ill.)

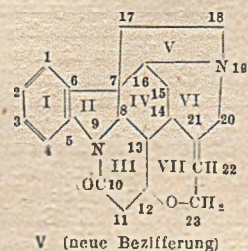
W. T. Haskins, Raymond M. Hann und C. S. Hudson, *Über die Einwirkung von Kupfersulfat auf die Phenylsazone der Zucker*. VI. Mitt. *Gentiobiosephenylsotriazol*. (V. vgl. C. 1948. I. 1012.) Vff. haben nach früher beschriebenem Verf. *Gentiobiosephenylsotriazol* (I) dargestellt. Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Phenylsotriazolen kryst. I mit 1 Mol. A., das bei gewöhnlicher Temp. sehr fest gehalten wird. Das Heptaacetat von I. Heptabenzoat von I sind gut kristallisierende Verbindungen. — I, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, aus Gentiobiosephenylsazon in W. mit heißer CuSO<sub>4</sub>-Lsg., aus A. F. 91—93°, [α] = -34,3° (W.; c = 0,83). I spaltet sich beim Erhitzen mit 0,5n HCl in *D-Glucosephenylsotriazol* u. *D-Glucose*. — Heptaacetat von I, C<sub>32</sub>H<sub>39</sub>O<sub>16</sub>N<sub>3</sub>, aus I mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, Nadeln aus A., F. 144—146°, [α] = -23,1° (Chlf.; c = 0,84). Heptabenzoat von I, C<sub>67</sub>H<sub>53</sub>O<sub>16</sub>N<sub>3</sub>, aus I in Pyridin mit Benzoylchlorid, Nadeln aus A., F. 122—123°, [α] = +1,5° (Chlf.; c = 0,88). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2288—89. Juni 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) 218,948

J. Chapadoux, G. Champetier und E. Savostianoff, *Das Allylamidon*. Die aus Amylose (lineares Hocholepteres mit 3000 Glucosemoll. u. Mol.-Gew. 10000 bis 60000) u. Amylopektin (Mol.-Gew. 300000 bis 1000000, verzweigt) bestehende natürliche Stärke läßt auf Grund der 3 OH-Gruppen des Glucosemoll. die Bldg. von Triestern u. Triäthern erwarten. Von ersteren kennt man die Acetate, Nitrate u. Phosphate, von letzteren vor allem die *CH<sub>3</sub>-Amidone* (Darst. durch Einw. von CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O oder von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaOH in Aceton- oder CCl<sub>4</sub>-Lsg.). Höhere Äther sind ebenfalls bekannt. Vff. stellen den *Allyläther* durch Kochen von Kartoffelstärke (100 g), 50%ig. KOH (400 g), Allylbromid (600 cm<sup>3</sup>) u. Methyläthylketon (500 cm<sup>3</sup>) während 50 Stdn. unter Rückfluß her. Das Prod. entspricht annähernd einem Diäther. Die Rk.-Zeit kann auf weniger als 20 Stdn. verkürzt werden, wenn die KOH durch NaOH ersetzt wird; auf 10 Stdn., wenn 65—70%ig. KOH benutzt wird. Die obere Schicht des Rk.-Prod. wird mit Wasserdampf von flüchtigen Anteilen befreit, worauf das *Allylamidon* ausfällt. Es wird durch Lösen in Aceton u. Ausfällen mit W. gereinigt. Der Grad der Allylierung kann durch Anlagerung von J an die CH<sub>2</sub>-Doppelbindung ermittelt werden. Allylamidon ist ein biegsames, nicht klebendes Harz, lösl. in organ. Lösungsmitteln mit Ausnahme von aliphat. KW-stoffen. Die n-Butanol-Lsg. ist wenig viscos (ca. 1 P der 60%ig. Lsg. bei 35°). In Ggw. von Co-Naphtenat (0,2%ig.) werden die Lsgg. viscoser u. gehen an der Luft in ein Gel über, das in allen organ. Lösungsmitteln unlösl. ist. Allylamidon polymerisiert durch Autokatalyse, bes. aber durch Ultrarot- u. UV-Bestrahlung oder durch Katalysatoren. Es ähnelt in seinem ganzen Verh. sehr den trocknenden Ölen. Der Rk.-Mechanismus des Trocknens der Filme ist noch ungeklärt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 185—90. Jan./Febr. 1948. Bellevue, Labor. de Chimie macromoléculaire.) 407,976

R. B. Woodward und Warren J. Brehm, *Die Struktur von Strychnin*. Formulierung der Neobasen. (Vgl. C. 1948. I. 908.) Für Methoxymethylidihydroneostrychnin (I)



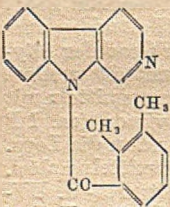
konnte bisher keine befriedigende Formel aufgestellt werden, da die mit seiner Vinylaminstruktur (vgl. BRIGGS, OPENSHAW u. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1946. 903) im Einklang stehende Formulierung des Methoxymethylchanodihydrostrychnons (II) als N-Formylverb. nicht mit der Beobachtung zu vereinbaren war, daß dieses unter den Bedingungen der CLEMENSEN-Red. u. bei der Behandlung mit methanol. Ba(OH)<sub>2</sub> keine Ameisensäure abspaltet; ferner war die Ggw. einer C-CH<sub>3</sub>-Gruppe im Methoxymethylchanodihydrostrychnan (III), dem CLEMENSEN-Reduktionsprod. von II, nicht zu deuten. Vff. führen II in das Diäthylmercaptalüber u. reduzierten dieses zu einem mit III isomeren *Desoxomethoxymethylchanodihydrostrychnon* (IV), das im Gegensatz zu III keine C-CH<sub>3</sub>-Gruppe besitzt. Demnach muß die Bldg. von III aus II mit einer Umlagerung verknüpft sein, indem die Ätherbindung reaktiv aufgespalten, die CO-Gruppe zu CHOH red. wird u. zwischen den beiden neugebildeten OH-Gruppen Ätherbldg. erfolgt. Die



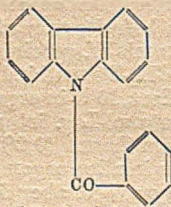
Anwesenheit einer C-CH<sub>3</sub>-Gruppe in III ist damit erklärt. Bei der Hydrolyse mit 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spalten III, IV u. der II entsprechende sek. Alkohol *Methoxymethylchano-dihydrostrychnol* genau 1 Mol. HCOOH ab; die hierbei aus III erhaltliche Deformylverb. läßt sich durch Formylierung wieder in III verwandeln. Durch den Nachw. einer N-CHO-Gruppe in II, III u. IV ist die Konst. von I gesichert. Sie steht in voller Übereinstimmung mit der Strychninformel V von ROBINSON (l. c.), die nunmehr als endgültig anzusehen ist, wie an Hand des vorliegenden experimentellen Materials bewiesen wird.

Versuche: *Methoxymethylchano-dihydrostrychnonsemicarbazon*, C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, F. 242—244° Zers. — *Methoxymethylchano-dihydrostrychnol*, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus II durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in A., F. 225,5—226,5°. — *Methoxymethylchano-dihydrostrychnon-diäthylmercaptal*, C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus II u. Äthylmercaptan in Eisessig + konz. HCl, F. 183—184,5°. — *Desoxomethoxymethylchano-dihydrostrychnon* (IV), C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Kochen mit RANEY-Ni in A., F. 136—139°. — *Deformylmethoxymethylchano-dihydrostrychnan*, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus III durch 5 std. Rückflußkochen mit 3nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Reinigung über das Pikrat, in geringer Menge auch als Nebenprod. bei der CLEMENSEN Red. von II, F. 86—86,6°; *Perchlorat*, F. 244,5—245,5°; liefert beim Rückflußkochen mit wasserfreier HCOOH + Acetanhydrid III. — *Eino Meth. zur N-Formylbest.* wird beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 70, 2107—15. Juni 1948. 28/1. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) 169.3700

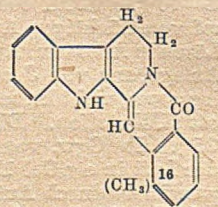
Raymond-Hamet, *Über das Ketoyobyrin*. Durch vergleichende UV-Messungen konnte nachgewiesen werden, daß dem *Ketoyobyrin* I, erhalten durch Dehydrierung von Yobimbin mit Selen nach MENDLIK u. WIBAUT, nicht die von WITKOP vorgeschlagene, dem N-Benzoylcarbazol ähnliche Struktur zukommt, sondern daß es mit dem bereits bekannten *Rutaecarpin*, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>, nahe verwandt sein muß. Da durch Alkali-



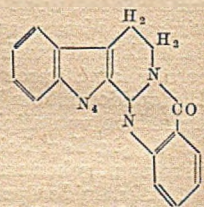
I nach WITKOP  
C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>



N-Benzoylcarbazol  
C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON



I nach RAYMOND-HAMET  
C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>



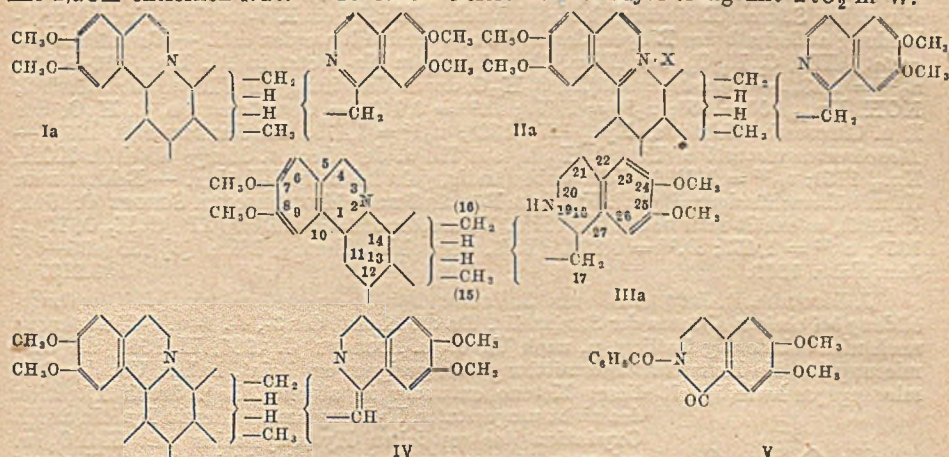
Rutaecarpin  
C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>

schmelze aus I 2,3-Dimethylbenzoesäure gewonnen werden kann, steht vermutlich am C<sub>16</sub>-Atom eine Methylgruppe, an derselben Stelle, an der sich im Yobimbin eine Carbo-methoxygruppe befindet. Pharmakol. ist I ohne Wirkung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1379—81. 26/4. 1948.) 282.3700

P. Karrer, O. H. Eugster und O. Rüttner, *Zur Kenntnis des Emetins und seiner Nebennalkaloide*. Das durch Red. von Dehydroemetinsalz (II) gewonnene „Isoemetin“ (KARRER, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, [1917.] 582) hat die Zus. C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 134°, u. wird zur Unterscheidung von dem durch Red. von *O-Methylpsychotrin* erhaltlichen Isoemetin *Tetrahydrodehydroemetin* genannt. Es nimmt mit PtO<sub>2</sub> kein H auf, weshalb ihm die Formel Ia, II die Formel IIa u. Emetin die Formel IIIa zugeschrieben werden, die von den Formulierungen von PYMAN (J. chem. Soc. [London] 1927, 1067) u. STAUB (Helv chim. Acta 10, [1927.] 816) abweichen. — Die Stellung der CH<sub>2</sub>-Gruppe 17 des Emetins wird durch die Bldg. von 1-Methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin bei der Zn-Staub-Dehydrierung des aus N-Acetylemetin durch HOFMANN'SCHEN Abbau erhaltenen Neutralstoffes (AHL u. REICHSTEIN, C. 1945. II. 23) bewiesen. — *Emetamin* sollte sich von Ia nur durch verschiedene Konfiguration an C<sub>1</sub> unterscheiden, womit aber die Tatsache nicht vereinbar ist, daß es bei der Dehydrierung ein von II verschiedenes Dehydroemetin liefert. — Die von PYMAN angenommene Lage der Doppelbindung im *O-Methylpsychotrin* (IV) zwischen C<sub>17</sub> u. C<sub>18</sub> wird durch Abbau des N-Benzoyl-O-methylpsychotrins durch Phthalpersäure zu *N-Benzoylcorydaldin* (V) bewiesen. — Die KUHN-ROTH-Best. ergibt die Anwesenheit einer C-CH<sub>3</sub>-Gruppe im Emetin.

Versuche: *Tetrahydrodehydroemetin*, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Dehydroemetinbromid durch Red. mit Zn-Staub in Essigsäure-Schwefelsäure, F. 134°; *Jodmethylat*, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J, F. 165°. — 1-Methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolinipikrat, aus dem Neutralstoff (AHL u. REICHSTEIN, l. c.) durch Dest. mit Zn-Staub u. Umsetzung der bas. Fraktion mit Pikrinsäure, F. 209—210°. — 1-Äthyl-6,7-dimethoxyisochinolin, F. 64—65°. — *Dehydroemetinbromidjodmethylat*, rot, F. 185—187°. — *Isolierung von Emetamin*: Nach Entfernung der phenol. Anteile mit NaOH wird das Nebennalkaloidgemisch des Emetins in A. mit alkohol. Oxalsäure behandelt, aus dem Nd. die Hauptmenge des IV-Oxalats

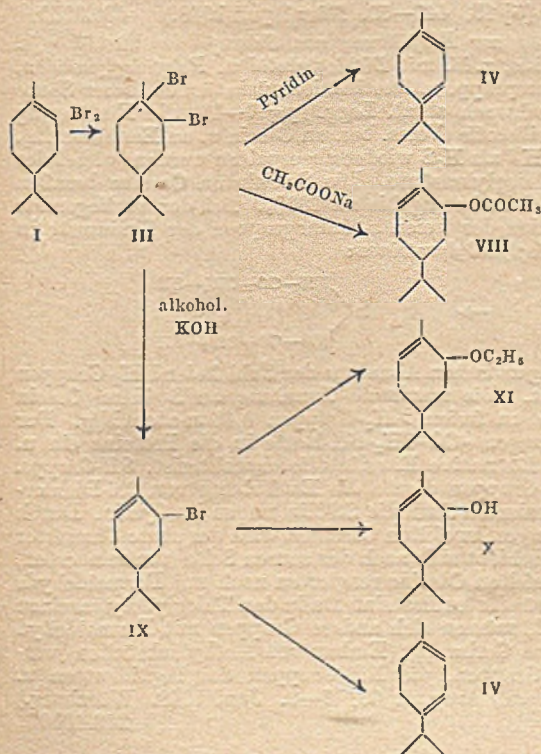
mit  $H_2SO_4$  ausgezogen u. der Rest wieder in die Oxalate verwandelt. Die mit  $NaOH$  freigesetzten Basen werden in Ae. aufgenommen, dessen Rückstand in Pyridin mit Bernsteinsäureanhydrid gekocht u. die unveränderten Basen nochmals in gleicher Weise behandelt, wobei alles IV in das saure Succinylderiv. übergeführt wird, das sich mit  $NaOH$  entfernen läßt. — IV-Oxalat liefert bei der Hydrierung mit  $PtO_2$  in W.



unter Aufnahme von 1 H<sub>2</sub> *Isoemetinoxalat*, F. 175—180°,  $[\alpha]_D = +11,0^\circ$  (W.); *Isoemetin*, F. 96°. — *N-Benzoylcorydaldin* (V), C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, aus *N-Benzoyl-O-methylpsychotrin* u. Perphthalsäure in Dioxan, F. 195—196°; entsteht in geringer Menge auch beim Abbau mit Ozon. (Helv. chim. Acta 31. 1219—28. 2/8. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 169.3700

G. Dupont, R. Dulou und G. Bulteau, *Über die Bromderivate des inaktiven Carvomenthens*. Vff. untersuchen die Bromierung des *Carvomenthens* (I) mit *Pyridindibromid-Bromhydrat* (II) bei tiefen Temp. u. können ein fl. Dibromid in 50%ig. Ausbeute isolieren. Nach den folgenden Rkk. scheint es das *1,2-Dibrommenthan* (III) zu sein: Mit überschüssigem Pyridin in der Wärme erhält man ein  $\alpha$ -Terpinen (IV) reiches KW-stoff-Gemisch (96%).  $\alpha$ -Phellandren (V), normalerweise zu erwarten, kann nicht nachgewiesen werden, nur wenig  $\gamma$ -Terpinen (VI) u. *p-Cymol* (VII). Na-Acetat bewirkt Bldg. des *Carvotanacetolacetats* (VIII). Alkohol. KOH führt unter schonenden Bedingungen zu *Monobromcarvomenthen* (IX), ein Überschuß an KOH in Siedehitze zu einem Gemisch von IV, VII, *Carvotanacetol* (X) u. dessen *Äthyläther* (XI). V wird nicht gefunden.

Versuche: *Carvomenthen* (I), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, durch Hydrierung von *Dipenten* an RANEY-Ni, Kp. 174°;  $n_D^{15} = 1,458$ . — *Dibromcarvomenthen* (1,2-Dibrommenthan) (III), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>, aus I u. II unter Kühlung. Man entfernt das Pyridin u. dest. die braune 90\*



Lsg. im Vakuum, 20% I (Kp.<sub>12</sub> 65—70°); 30% Monobromcarvomenthen (IX), C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Br, (Kp.<sub>12</sub> 110—120°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5080) u. 50% III, Kp.<sub>12</sub> 135—137°, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,523. — Erhitzt man III mit überschüssigem Pyridin 3 Stdn., so erhält man ein KW-stoff-Gemisch vom Kp.<sub>12</sub> 66°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,477, das nach dem RAMAN-Spektr. aus 96% IV, der Rest aus VI u. VII besteht, wenn man das Pyridin mit einer starken Säure (HCl) neutralisiert. Mit schwachen Säuren (Essigsäure) bildet sich neben IV u. VI ein KW-stoff mit einer Doppelbindung außerhalb des Ringes, dessen Konst. ermittelt werden soll. — Carvotanacetolacetat (VIII), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus III u. überschüssigem Na-Acetat in A., Kp.<sub>12</sub> 110—120°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,482. — Carvotanacetol (X), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, durch Verseifung von VIII mit 5 n. alkohol. KOH, Kp.<sub>15</sub> 100—105°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,477; D.<sup>20</sup> = 0,940. — Carvotanaceton, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, aus X u. Chromschwefelsäure, Kp.<sub>15</sub> 128—130°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,479; Somicarbazon F. 176°. — Monobromcarvomenthen (IX), C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Br, aus III u. der theoret. Menge alkohol. KOH, Kp.<sub>15</sub> 115°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5080. Sehr unbeständig, geht leicht in VII über. — Erhitzt man III mit überschüssiger alkohol. KOH am Rückfluß nach HENDERSON u. SCHOTZ (C. 1913. I. 1022), so erhält man neben IV, VII u. X Carvotanacetoläthyläther (XI), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O, Kp.<sub>15</sub> 105°, n<sub>D</sub><sup>13</sup> = 1,457; D.<sup>15</sup> = 0,877. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 195—97. Jan./Febr. 1948.) 409.2137

J. Décombe, R. Jacquemain und J. Rabinoyitch, *Über die Geschwindigkeit der Oximierung bei einigen Ketonen der Sterinreihe*. Da die Konst. des 3-, 4-, 6- u. 7-Cholestanons noch nicht eindeutig festliegt u. nach VAYON u. ANZIANI (C. 1937. II. 1567) die Oximierung für die Konstitutionsermittlung bes. geeignet erscheint, haben Vff. die Oximierungsgeschwindigkeit dieser Ketone entweder in alkohol. Lsg. durch Titration des nicht umgesetzten Hydroxylamins oder in Pyridin durch Oxydation des restlichen Hydroxylamins mit KMnO<sub>4</sub> u. volumetr. Messung des freiwerdenden N<sub>2</sub> bestimmt (JACQUEMAIN, Ann. Chimie [12] 1. [1946.] 267). Die Oximierungsgeschwindigkeiten liegen in der Reihe V<sub>3</sub> > V<sub>4</sub> > V<sub>5</sub> > V<sub>7</sub>, ihre Abweichungen sind kleiner als bei verschiedenen substituierten Cyclohexanonon u. ihr Gesamtverh. ist mit der bisherigen Cholestanformel (I) nicht im Widerspruch. Aus den mit 7-Cholestanon erhaltenen Resultaten

schließen Vff., daß dieses Keton nicht einheitlich u. ein Gemisch von 2 Bestandteilen ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 447—50. März/April 1948.) 430.3950

A. Schöberl, *Eine neue Methode zur Einführung von Schwefel in Eiweißstoffe*. Mit der Substanzklasse der Thiolactide, z. B. mit Dithioglykolid u. Polythioglykoliden, die auch in gealterten Thioglykolsäurepräpp. u. Destillationsrückständen dieser Säure anwesend sein können, gelingt in schwach alkal. Lsgg. (pH 7—11) die Einführung beträchtlicher Mengen von S in Eiweißstoffe (Vers. bes. an Casein u. an Eieralbumin). Der eingeführte S konnte mit konz. HJ als H<sub>2</sub>S wieder abgespalten werden, u. bei der Hydrolyse mit Alkalien entstand Thioglykolsäure. Die S-reichsten Caseine besaßen über 2% S, u. die Zunahme des S-Geh. betrug bis zu 180%. Bei der vorliegenden Meth. kommt es zu einer Substitution der freien ε-Aminogruppen der Lysinreste in den Proteinen unter Bldg. von Thioglykolyproteinen:

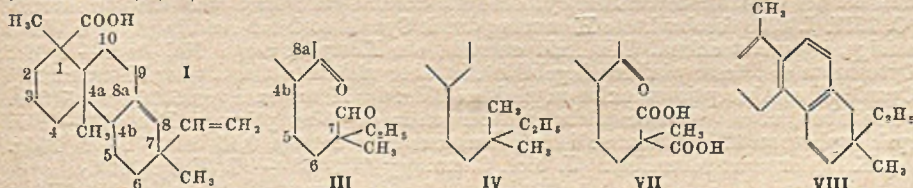


Es wurde ein direkter Zusammenhang zwischen Abnahme der Zahl freier NH<sub>2</sub>-Gruppen u. Zunahme des S-Geh. festgestellt. Die maximale Zunahme an S beim Casein betrug 0,44 m-atom/g, die Einbuße an freien NH<sub>2</sub>-Gruppen 0,46 m-atom N/g. Der Reaktionstyp baut wie bei Acylierungen -CO-CH<sub>2</sub>-SH-Reste in die Proteine ein u. gestattet somit die Einführung der für native Eiweißstoffe charakterist. SH-Gruppe. Zur quantitativen Best. dieser SH-Gruppen diente die Entfärbung von 2,6-Dichlorphenolindophenol bei pH 7. Sie reduzierten auch die SS-Bindungen im Cystin. Durch die Blockierung bas. Gruppen in den geschwefelten Caseinen wird der saure Charakter verstärkt, u. ihr isoelekt. Punkt verschiebt sich nach der sauren Seite (um mindesten, 0,5—0,6 pH-Einheit). Die geschwefelten Caseine reagierten noch mit Formaldehyd jedoch nicht so weitgehend wie unverändertes Protein. Da in den Thioglykolycaseinen die freien NH<sub>2</sub>-Gruppen besetzt sind, müssen sich andere Gruppen mit Formaldehyd umsetzen u. es kann keine eigentliche Gerbwirkg. (Einbau von Methylenebrücken) vorliegen. Es dürften acylierte NH<sub>2</sub>-Gruppen, die NH-Gruppen der Peptidketten u. SH-Gruppen reagieren. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 7—9. Jan. 1948. Würzburg.) 248.4010

George C. Harris und Thomas F. Sanderson, *Harzsäuren*. III. Mitt. *Isolierung der Dextropimarsäure und einer neuen Pimarsäure, Isodextropimarsäure*. (II. vgl. C. 1948, II. 86.) Gegenüber älteren Methoden haben Vff. *Dextropimarsäure* (I) u. verwandte Säuren dadurch isoliert, daß sie die dienhaltigen Abietinsäuren mit Maleinsäureanhydrid (II) reagieren ließen u. I dadurch abschieden, daß sie das pH der alkal. Lsg. auf 6,2 brachten. Diese Harzsäuren gaben in Aceton mit 2-Amino-2-methylpropanol-(1) (V) schwer lösl. Salze, aus denen eine neue Pimarsäure, die *Isodextropimarsäure* (III), freigesetzt wurde. Aus den rückständigen Salzen wurde I gewonnen. Die Absorptionsspektren von I u. III sind ident. u. zeigen kein Maximum, was die Abwesenheit konjugierter Doppelbindungen anzeigt. Die Ausbeute an I war 8%, von III 4% der gesamten *Oleoresinsäuren* (IV) aus *Pinus palustris*.

Versuche: Die Isolierung der Harzsäuren aus IV geschieht nach HARRIS (II. Mitt., l. c.). Dabei kann oberhalb 50° u. mit 10%ig. HCl statt Borsäure gearbeitet werden. — Je 200 g II u. IV wurden in 1000 ccm Bzl. mit HCl gesätt. u. 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bzl. wurde durch Wasserdampfdest. u. II durch heißes W. entfernt. Der mit 67 g NaOH in wenig W. gelöste Rückstand wurde auf 6 Liter verd. u. auf pH 6,2 gebracht. Die ausgeschiedenen Harzsäuren wurden nochmals mit II behandelt. Ausbeute 48 g. Sie wurden in Aceton gelöst u. mit 14,7 g V in Aceton vermischt. Die Salze kryst. man 3 mal aus Methylacetat bis zur konstanten Drehung  $[\alpha]_D^{24} = 0^\circ$  um, wobei verdampfende Base durch einige Tropfen V ersetzt wurde. Die Suspension der Salze in Ae. wurde mit HCl zerlegt u. die Säure aus ihrer Acetonlsg. durch W. abgeschieden. Plättchen, die bei langem Stehen in der Lsg. in Nadeln übergehen, F. 162—164°. III, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>,  $[\alpha]_D^{24} = 0^\circ$ ; *Methylester*, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, aus III in Ae. mit Diazomethan, F. 61,5—62°. — Bei der Zers. des *Ozonids* von III entstand *Formaldehyd*. Durch Dehydrierung von III mit Pd-Kohle bei 330—350° wurde *Pimanthren* (1,7-Dimethylphenanthren) gebildet. — Nach Eindampfen der Acetonmutterlaugen der III-V-Salze wurde der Rückstand in Ae. aufgenommen u. mit HCl zerlegt; 33 g Harzsäuren, die in 30 ccm Aceton gelöst wurden. Bei -20° schied sich I aus. Nach Umlösen aus Eisessig 8 g I, F. 217—219°,  $[\alpha]_D^{24} = +79^\circ$ . — 1000 g Holz- oder Gummiharz wurden über eine Kolonne mit 10 Böden bei 1 mm dest. u. die Fraktion vom Kp. 136—200° herausgenommen (120 g). Deren Lsg. in Ae. wurde mit Lauge ausgezogen. Aus dieser (+HCl) löste man die Harzsäuren mit Ae. heraus u. verarbeitet sie wie oben mit V; 39 g III u. 20 g I. (J. Amer. chem. Soc. 70, 2079—81. Juni 1948. Wilmington 99, Del., Hercules Powder Co.) 402.4050

George C. Harris und Thomas F. Sanderson, *Harzsäuren*. IV. Mitt. *Die Lage der Ringdoppelbindung in Dextropimarsäure und die Konstitution der Isodextropimarsäure*. (III. vgl. vorst. Ref.) Es war umstritten, ob der *Dextropimarsäure* (I) die Formel I zukäme oder ob die Vinylgruppe an 8a gebunden wäre u. die Ringdoppelbindung bei 7,8 säße. Vff. konnten die Richtigkeit von I beweisen. Sie hydrierten katalyt. die Vinylgruppe u. unterwarfen die *Dihydro-I* (II) dem Ozonabbau. Der erhaltene *Ketoaldehyd* III wurde nach WOLFF-KISINER zu IV reduziert. Dies wurde dann zu einem in 1 u. 5 substituierten *Naphthalinderiv.* C<sub>18</sub>H<sub>24</sub> (V) dehydriert, wobei die 1-Carboxyl- u. die 4a-Methylgruppe von IV abgespalten wurden. Das Absorptionsspekt. von V war dem des 1,5-Dimethylnaphthalins sehr ähnlich. — Die gleichen Bkk. wurden mit *Isodextropimarsäure* (VI) ausgeführt u. dabei die gleichen Umwandlungsprodd. erhalten. Hieraus ist zu schließen, daß I u. VI sich nur durch die Konfiguration der Vinyl- u. Methylgruppe an 7 unterscheiden. Dann müßte die Zerstörung der Asymmetrie in 7 bei I u. VI zum gleichen Prod. führen. V, in dem die Asymmetrie beseitigt ist, konnte nicht kryst. erhalten werden; aber der Ozonabbau von I u. VI führte zu derselben *Tricarbon-säure* VII. Durch partielle Dehydrierung von I u. VI wurde VIII gewonnen; es hat also dabei Racemisierung bei C 7 stattgefunden. VIII zeigte das Absorptionsspekt. eines trialkylierten Naphthalins u. ging bei weiterer Dehydrierung in 1,7-Dimethylphenanthren (IX) über.



Versuche: I wurde in A. mit Pd-Kohle (X) bis zur Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> hydriert. Durch W. fielen 98% II aus, F. 243—245°,  $[\alpha]_D^{24} = +19^\circ$ . — Bei gleicher Be-

handlung von VI entstand die isomere II (XI),  $C_{20}H_{32}O_2$ , F. 173—175°,  $[\alpha]_D^{24} = 0^\circ$ . — II oder XI wurde in  $CCl_4$  unter eventueller Kühlung bis  $-20^\circ$  ozonisiert. Nach Evakuieren des  $CCl_4$  wurde der Rückstand in wenig Ae. aufgenommen u. nach Suspension in W. u. Zugabe von Zn-Staub 4 Stdn. gekocht. — Aufarbeitung mit Äther. 77% III,  $C_{20}H_{32}O_4$ . — III wurde in alkohol. Semicarbazidacetatlg. mit einigen Tropfen Pyridin 2 Tage stehen gelassen u. dann in W. gegossen. Der Ae.-Extrakt wurde verdampft u. der Rückstand in Na-Äthylat enthaltendem A. aufgenommen. Dann wurde 8 Stdn. unter  $N_2$  (ca. 127 atü) auf  $200^\circ$  erhitzt, nach Eingießen in W. u. Ansäuern in Ae. aufgenommen. 50% rohes IV. — Dies Procl. wurde mit X gemischt u. im  $CO_2$ -Strom 4 Stdn. auf  $300-325^\circ$  erhitzt, der Rückstand des Ae.-Auszuges in A. gelöst u. mit gesätt. Trinitrobenzol(XII)-Lsg. vermischt. V-XII-Verb.,  $C_{24}H_{27}O_6N_3$ , hellgelbe Nadeln, F. 113—116° (aus Alkohol). — Eine Bzl.-Lsg. dieser Verb. wurde durch eine  $Al_2O_3$ -Säule filtriert u. mit Bzl. nachgewaschen. XII blieb an  $Al_2O_3$  adsorbiert. V,  $C_{18}H_{21}$ , kristallisierte nicht. — Eine auf  $-60^\circ$  gekühlte Lsg. von I in Äthylechlorid (XIII) wurde ozonisiert. Nach Verdampfen des XIII im Vakuum wurde in wenig Ae. gelöst, in W. mit Zn-Staub suspendiert u. 4 Stdn. gekocht. Der Ae.-Extrakt wurde in 5%ig. NaOH u. etwas  $H_2O_2$  (zur Oxydation der Aldehydgruppen) gelöst. Dann säuerte man an u. ätherte aus. Der Ae. wurde mit  $NaHCO_3$ -Lsg. ausgezogen u. diese nach Ansäuern mit Ae. extrahiert. VII,  $C_{18}H_{28}O_7$ , kristallisierte nicht; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 185—188°; Semicarbazon, F. 223—225°. — I (oder VI) wurde mit X dehydriert (4 Stdn.,  $300$  bis  $330^\circ$ ). Der Ae.-Auszug wurde eingedampft, in Hexan (XIV) gelöst u. an Silicagel chromatographiert. Es wurde mit XIV entwickelt u. die Schicht herausgeschnitten, die der im UV blau fluoreszierenden XI-Schicht vorherging. Der KW-stoff VIII wurde in seine XII-Verb. übergeführt;  $C_{24}H_{25}O_6N_3$ , F. 122—123°. — Die XII-Verb. von VIII wurde ebenso wie die von V zerlegt. VIII,  $C_{18}H_{22}$ , in A. oder Bzl. keine Drehung. — Durch Dehydrierung von VIII wurde IX erhalten. IX-XII-Verb., F. 158—160°. (J. Amer. chem. Soc. 70, 2081—85. Juni 1948.) 402.4050

Karl August Bruhn, Versuche zur Darstellung von echten monomeren Kohlenstoffbiradikalen. (41 Bl.) 4° (Maschinenschr.) Frankfurt a. M., Naturwiss. Diss. vom 5/8. 1947.

E. H. Huntress, Organic Chlorine Compounds. The Preparation, Properties, Chemical Behaviour, and Identification. New York: John Wiley; London: Chapman & Hall. 1948. (1443 S.) \$ 27,50.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

P. Bernfeld und Maria Fuld, *Über die amylolytischen Enzyme*. IV. Mitt. *Bestimmung der Wirksamkeit der  $\alpha$ -Amylase*. (III. vgl. NOELTING u. BERNFELD, C. 1948. I. 1416.) Bei der neu vorgeschlagenen Arbeitsweise läßt man die Enzymlg. 3 Min. auf eine 1%ig. Lsg. von ZULKOWSKI-Stärke einwirken, unterbricht durch Zusatz von  $nCH_3COOH$ , setzt J-KJ-Lsg. zu u. vergleicht die Färbung mit 15 aus verschied. Farbstoffen hergestellten Vergleichsfarben. (Helv. chim. Acta 31, 1420—23. 2/8. 1948.) 256.4210

P. Bernfeld und Maria Fuld, *Über die amylolytischen Enzyme*. V. Mitt. *Vergleich der enzymatischen Wirkung der  $\alpha$ -Amylase verschiedener Herkunft*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Mit der in der vorst. Mitt. vorgeschlagenen Meth. wird die Dextrinierungswrkg. (I) gemessen. Die verzuckernde Wrkg. (II) wird nach 3 Min. Einw. gemessen an der von Maltose mit Dinitrosalicylsäure gebildeten Färbung, die im photoelektr. Colorimeter nach KLETT-SUMMERSON mit Grünfilter Nr. 54 verglichen wird. Das Verhältnis II/I ist für alle untersuchten  $\alpha$ -Amylasen (kryst. aus Schweinepankreas; menschliches Pankreas; menschlicher Speichel; Bacillus subtilis; gereinigte  $\alpha$ -Malzamyase) gleich. (Helv. chim. Acta 31, 1423—27. 2/8. 1948.) 256.4210

B. L. Horecker und J. N. Stannard, *Der Cytochrom c-Azid-Komplex*. Die Annahme, daß bei der Oxydation von Ferricytochrom c durch Cytochromoxydase die von KEILIN (C. 1937. I. 4958) beobachtete Hemmung durch Cyanid u. durch Azid in gleicher Weise erfolgt, ist unzutreffend. Mit Azid entsteht ein Komplex aus 1 Mol. Azid + 1 Mol. Cytochrom c. Dieser wird rasch gebildet, ist aber viel instabiler als der Komplex mit Cyanid. Das Absorptionsmaximum wird bei Bldg. des Komplexes von 5300 nach 5400 Å verschoben, u. es treten deutliche Änderungen in der Absorption im Rot auf. — Die spektrophotometr. bestimmte Dissoziationskonstante beträgt 0,15 bei  $25^\circ$ . Die Bldg. des Komplexes ist reversibel. (J. biol. Chemistry 172, 589—97. Febr. 1948.) 256.4210

J. N. Stannard und B. L. Horecker, *Die in-vitro-Hemmung von Cytochromoxydase durch Azid und Cyanid*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der spektrophotometr. verfolgten Oxy-



dation von Ferrocyclochrom c durch *Cytochromoxydase* (Rattenherz, Rattenhirn, Froschmuskel) bewirkt die Ggw. von Cyanid u. von Azid eine vollständige Hemmung. Im Gegensatz zu Ferricytochrom, Ferrihämoglobin oder Ferrimyoglobin, wo die Ionen reagieren, reagieren hier die undissoziierten Säuren  $\text{HN}_3$  bzw.  $\text{HCN}$ . Die Dissoziationskonstanten wurden zu  $7 \cdot 10^{-7}$  bzw.  $5 \cdot 10^{-7}$  gefunden. Die Einw. von Azid auf die  $\text{O}_2$ -Aufnahme des Froschmuskels ist vom  $\text{pH}$  in gleicher Weise abhängig wie die Oxydation von Ferrocyclochrom c in einem zellfreien Homogenat. (J. biol. Chemistry 172, 599—608. Febr. 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) 256.4210

Eugene P. Kennedy und Albert L. Lehninger, *Intracelluläre Strukturen und das Fettsäureoxydasesystem der Rattenleber*. Nach LEHNINGER (J. biol. Chemistry 161, [1945.] 437) erfolgt die enzymat. Oxydation von Octanoat durch wss. Suspensionen des aus Leberhomogenat durch Zentrifugieren abgetrennten Rückstandes nur in Ggw. von Adenosintriphosphat u.  $\text{Mg}^{++}$ . Ferner wurde festgestellt (unveröffentlicht), daß außerdem Ggw. von Cytochrom c, anorgan. Phosphat, Neutralsalzen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) oder von Nichteletrolyten wie Saccharose, sowie katalyt. Mengen von Malat oder Oxalacetat benötigt werden. Es zeigt sich jetzt, daß die gesamte Aktivität sich in den morpholog. intakten Mitochondrien des 30%ig. Saccharosehomogenates der Leber befindet. Die anderen Fraktionen sind wirkungslos. (J. biol. Chemistry 172, 847—48. Febr. 1948. Chicago, Univ.) 256.4210

George A. Young jr. und Norman R. Underdahl, *Phosphataseaktivität bei saugenden Schweinen*. Die Werte für alkal. Serumphosphatase sind gleich nach der Geburt hoch, fallen am 5. Tage auf etwa die Hälfte u. erreichen am 28. Tage etwa den Normalwert. (J. biol. Chemistry 172, 759—61. Febr. 1948. Austin, Univ. of Minnesota.) 256.4210

E. O'F. Walsh und G. Walsh, *Hemmung von Hexosediphosphatase durch Sulphydrylreagenzien und durch Ascorbinsäure*. Hexosediphosphatase (I) wird durch geringere Mengen von Chinon inaktiviert als die anderen Phosphatasen. Dies führte zu der Frage, ob I im Gegensatz zu den anderen Phosphatasen auch gegen Reagenzien empfindlich ist, welche mit SH-Gruppen reagieren. Es ergab sich Hemmung der I durch Jodacetat, Phenylquecksilbernitrat u. Alloxan. — Ascorbinsäure, von der wegen ihrer reduzierenden Wrkg. eine Aktivierung erwartet wurde, erwies sich ebenfalls als starker Hemmkörper. (Nature [London] 161, 976—77. 19/6. 1948. London, Univ.) 256.4210

Wolfgang Laves, *Histologische Untersuchungen über die Wirkung der Hyaluronidase auf Knorpel*. Es wird eine von den bisherigen Methoden abweichende Arbeitsweise zur Best. von Hyaluronidase (I) vorgeschlagen. Knorpelgewebe ist wegen seines Geh. an Chondroitinschwefelsäure stark basophil. Behandelt man Gefrierschnitte frischen Knorpels mit  $\frac{1}{200}$  mol. Lsgg. von Methyleneblau in Puffergemischen, so daß sie sich untereinander nur durch ihre  $\text{pH}$  unterscheiden, so nimmt die Farbadorption der Territorialsbstanz in  $1-2\text{nHCl}$ , die der Interterritorien in  $0,5-1,5\text{nHCl}$  u. die der Knorpelzellen zwischen  $\text{pH}$  2,2—3,3 rasch ab. Die Lage der isoelekt. Punkte erfährt nach LAVES u. SCHADENDORFF bei enzymat. Vorgängen eine Änderung. Bei Einw. von I auf Knorpel ergibt sich eine Verschiebung der nach obigen gemessenen Umladepunkte nach der alkal. Seite auf über  $\text{pH}$  7 u. das Auftreten reduzierender Substanzen (Zuckerbest. nach HAGEDORN-JENSEN). Knorpel verliert also unter Einw. von I seine Basophilie. (Klin. Wschr. 26, 534—36. 1/9. 1948. München, Univ.) 256.4210

Albert Dorfman und Melvin L. Ott, *Eine Methode der Trübungsmessung zur Bestimmung der Hyaluronidase*. Man läßt das aus Stierhoden gewonnene Enzym bei  $38^\circ$  45 Min. auf eine Lsg. von Hyaluronsäure (I) einwirken, fügt eine auf  $\text{pH}$  3,75 eingestellte Lsg. von Albumin zu u. mißt die Trübung im Spektrophotometer bei 600  $\text{m}\mu$ . Die Trübung ist der Konz. der I direkt proportional. — Benötigt werde folgende Reagenzien. Lsg. von I: Menschliche Nabelschnur wird mit W. gewaschen, im Fleischwolf zerkleinert u. mittels Aceton getrocknet. Das erhaltene Pulver wird in W. gelöst u. die I mit Aceton ausgefällt. Von der abfiltrierten, mit Aceton, dann mit A. u. Ae. gewaschenen u. schließlich über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten I werden 3,0 mg pro ml in 0,3 mol. Phosphatpuffer von  $\text{pH}$  5,5 gelöst. Vor Gebrauch wird durch ein SEITZ-Filter filtriert u. 2:3 verdünnt. — Für die Albuminlsg. dient kryst. Pferdeserumalbumin nach KECKWICK (Biochemie. J. 32, [1938.] 553). 1 g wird in 1000 ml 0,1 mol. Acetatpuffer bei  $\text{pH}$  4,1 gelöst u. mit  $4\text{nHCl}$  auf  $\text{pH}$  3,5 eingestellt. Aufbewahren bei  $4^\circ$ . — Enzymlsg. aus Stierhoden nach HAHN (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 19, [1944.] Nr. 33.). (J. biol. Chemistry 172, 367—75. Febr. 1948.) 256.4210

Albert Dorfman, *Die Kinetik der enzymatischen Hydrolyse von Hyaluronsäure*. Beim Studium der Kinetik der Spaltung von Hyaluronsäure durch Stierhoden mittels

einer viscosimetr. Meth. der Trübungs-messung (vgl. vorst. Ref.) ergab sich das Vorliegen einer Rk. erster Ordnung. Für die theoret. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Zeit 0 wird eine Formel abgeleitet, welche den experimentellen Daten entspricht. — Die Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS beträgt etwa 20 000. (J. biol. Chemistry 172. 377—87. Febr. 1948. Washington, Army Medical Res. Dep. and Graduate School.) 256.4210

Daniel A. Sherber, Charles H. Birnberg und Raphael Kurzrok, *Viscosimetrische Bestimmung des Gehaltes an Hyaluronidase der Spermatozoen*. Es wird die Einw. von Hyaluronidase auf Hyaluronsäure an der Viscositätsänderung im OSTWALD-Viscosimeter gemessen. Die Konz. an Enzym ist im menschlichen Samen der Konz. der Spermatozoen proportional. Nur bei zwei Proben von abnorm hoher Viscosität traf diese Beziehung nicht zu. (Endocrinology 42. 20—25. Jan. 1948.) 256.4210

P. L. Perlman, S. L. Leonard und R. Kurzrok, *Einige Faktoren, welche die Freilegung von Hyaluronidase aus dem Testeshomogenat und aus Spermatozoen der Ratte beeinflussen*. (Vgl. vorst. Ref.) Wird Sperma aus dem Uterus der Ratte wieder entfernt u. bei 37° gehalten, so nimmt die Wrkg. der Hyaluronidase mit der Zeit zu. Gleichzeitig verliert das Sperma an Beweglichkeit. Bei Homogenat aus Rattentestes oder bei Suspensionen von Sperma kann man die Wrkg. des Enzyms erhöhen, indem man die Zellen einer nachteiligen Behandlung (z. B. Gefrieren, Inkubation oder mit Toluol, nicht aber mit Säure) aussetzt. (Endocrinology 42. 26. Jan. 1948. Brooklyn, N. Y., Jewish Hosp.) 256.4210

D. E. Green, W. F. Loomis und V. H. Auerbach, *Studien über das Cyclophorasesystem*. I. Mitt. *Die vollständige Oxydation von Brenztraubensäure zu Kohlendioxyd und Wasser*. Als Cyclophorasesyst. wird der Komplex von Enzymen bezeichnet, welcher die vollständige Oxydation von Brenztraubensäure (I) mittels des Citronensäurecyclus nach KREBS katalysiert. Dieses Syst. ist weit verbreitet in Säugetiergeweben, in bes. hoher Konz. in Leber u. Niere. Hier wurde Enzym aus Kaninchenniere verwendet. Bei Einw. auf  $\alpha$ -Ketoglutar Säure entsteht neben CO<sub>2</sub> in einer Stufe Bernsteinsäure, die isoliert wurde. Succinat wird in einer Stufe zu Fumarat oxydiert. Diese Rk. kann für sich untersucht werden, wenn das Enzympräp. 15 Min. bei 38° geschüttelt wird, wodurch die oxydierenden Enzyme außer Bernsteinsäurecoxydase zerstört werden. l-Malat wird bei p<sub>H</sub> 9 zu I + CO<sub>2</sub> oxydiert. Umwandlung von Oxalacetat zu Citrat wird nach WIELAND u. ROSENTHAL in Ggw. von Ba<sup>++</sup> u. O<sub>2</sub> untersucht. Isocitrat oder Citrat oder cis-Aconitat werden bei p<sub>H</sub> 9 zu Ketoglutar Säure oxydiert. — I wird ausschließlich auf dem Wege des Citronensäurecyclus oxydiert. Das von STUMPF (J. biol. Chemistry 167. [1947.] 817) nachgewiesene Enzym, welches I zu Acetessigsäure oxydiert, ist in dem Cyclophorasesyst. nicht vorhanden. (J. biol. Chemistry 172. 389—403. Febr. 1948. New York, Columbia Univ.) 256.4210

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

Emanuel Suter, *Über die antagonistische Wirkung von Serum und Serumalbumin auf Tuberkulostatica*. In Wachstumsverss. mit Tuberkel- u. Smegmabacillen wurde der Einfl. von Serum u. Serumalbumin auf tuberkulostat. wirksame Substanzen untersucht: Zahlreiche Hemmsubstanzen verlieren ihre Wirksamkeit auf Tuberkelbacillen u. nicht pathogene säurefeste Stäbchen in Ggw. von Serum oder Albumin, was durch Bindung an das Protein erklärt wird. Wird das Eiweiß durch pept. Spaltung zerstört, so gehen sowohl Bindungsvermögen als auch antagonist. Wrkg. verloren. Die bakterio-stat. Wrkg. von Penicillin K, das an Serumalbumin adsorbiert wird, ist abhängig von der Albuminmenge, obwohl die Tuberkelbacillen infolge der Anwesenheit von Tween in einem empfindlichen Zustande vorhanden sind. Es wird deshalb angenommen, daß der Wirkungsverlust vieler Bakteriostatica in Ggw. von Serum oder Serumalbumin auf eine Bindung der Körper an das Eiweiß zurückzuführen ist. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 773—82. Dez. 1948. Basel, Univ., Hygien. Inst.) 457.4320

M. Stacey und M. Webb, *Einige Komponenten des lytischen Systems grampositiver Mikroorganismen*. Die Zellaufsg. bei der bakteriellen Autolyse der meisten grampositiven Mikroorganismen kann in 2 Stadien geteilt werden: 1. Die Umwandlung der grampositiven in die gramnegative Form u. 2. die darauffolgende Auflösung der gramnegativen Zellen. Für jede Bakterienart gibt es ein p<sub>H</sub>-Optimum für die bakterielle Autolyse, das von p<sub>H</sub> 5 für bestimmte Sarcinae bis p<sub>H</sub> 8 für Clostridia u. einige Staphylokokken variiert. Die Enzyme von *Cl. welchii* u. von *Staph. citreus* spalten beide freie Ribonucleinsäure (I), aber beide sind art- u. auch stammspezif. gegenüber durch Hitze abgetöteten grampositiven Zellen. Für die erste Phase der Autolyse der grampositiven Zellen nehmen die Vff. ein spezif. Enzym an, das die verhältnismäßig labilen Bindungen



Koagulation in II ein, während bei bakteriostat. Hemmungen II klar bleibt. Koagulation trat mit 3,12 bzw. 1,56  $\gamma$  Streptomycin pro 1 cem II (Verdünnung  $\frac{1}{32}$  bzw.  $\frac{1}{64}$ ) ein. Im Gegensatz zur Best. von Penicillin mit Staphylococcus zeigte Serum bei dieser Meth. keine bakteriostat. Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142, 340—42. März 1948.) 362.4340

R. E. F. Matthews, *Pflanzenvirusprotein und Antigen-Antikörper-Reaktion.* (Vgl. auch C. 1948. I. 477.) Pflanzenviren sind wegen ihrer guten antigenen Eig. sehr geeignet, um die Antigen-Antikörper-Rk. zu studieren. Die Meth. von BOYD (J. exp. Medicine 74, [1941.] 369) wurde angewandt, um das Gelbe Mosaikvirus der Rübe (Turnip yellow mosaic virus) zu studieren. Das Antiserum (AS), das durch Injektion von 0,1 mg des Virus an Kaninchen erzeugt wurde, hatte einen niedrigeren Titer mit ausgesprochener Unterdrückung des Präcipitates im Gebiet des Antikörperüberschusses. Mit steigender Antigenosis wurde ein AS mit höherem Titer u. weniger ausgeprägter Hinderung im Gebiet des AS-Überschusses erzeugt. Wird das starke AS mit n. Serum verd., so erhält man wieder eine starke Hinderung wie bei schwachem Serum. Es wird angenommen, daß diese Hinderung auf unspezif. Bestandteile des Serums zurückzuführen ist. Dieser Effekt muß bei der theoret. Betrachtung über den Mechanismus der Präcipitink. in Betracht gezogen werden. Wird gleichzeitig gegen das kugelförmige Turnip yellow mosaic virus u. das stäbchenförmige Tabakmosaikvirus immunisiert u. das erhaltene AS gegen beide Antigene geprüft, so zeigt sich, daß die Präcipitation beider Antigene unabhängig voneinander erfolgt. Nur bei hoher Viruskonz. ist eine gegenseitige Beeinflussung, wahrscheinlich durch mechan. Einschüsse, bemerkbar. (Nature [London] 161, 611—12. 17/4. 1948. Cambridge, Molteno Inst., Plant Virus Res. Unit.) 321.4374

Gaston Ramon, Rémy Richou, Jean-Pierre Thiery und Alexandre Lucas, *Über die Wirkung einiger komplexer Antagonisten auf Maul- und Klauenseuchenvirus.* Folgende Vers. worden angestellt: 2 g Aphthen infizierter Meerschweinchen werden fein zermahlen, in 40 cem bei pH 7,0 gepuffertes physiol. Kochsalzlg. aufgenommen, zentrifugiert u. die Fl. durch eine CHAMBERLAND-Filter filtriert. Die so erhaltene Viruslg. wird in vitro mit einem gleichen Vol. von Kulturfiltraten des *B. subtilis* (I) u. *Actinomyces griseus* (II) verd. u. durch 24 Stdn. bei 26 oder 15° stehen gelassen. Die Virusaktivität wird hierauf nach Injektion der so behandelten Viruslg. an den Pfoten der Meerschweinchen durch den Krankheitsverlauf untersucht u. mit Tieren, die mit gleicher Menge reiner Viruslg. gleich behandelt wurden, verglichen. Es zeigt sich hierbei, daß I in vitro die Aktivität des Virus hemmt; die Wrkg. ist bes. stark bei Lsgg., die bei 26° stehen geblieben sind, hingegen ist die Wrkg. der bei 15° behandelten Lsg. nur partiell. Filtrate von II üben keinen Aktivitätsverlust aus. Die Wrkg. von I ist vermutlich durch ein Enzym zu erklären. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 1651—53. 24/5. 1948.) 321.4374

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

R. C. Burrell und Forrest G. Houston, *Isolierung eines Saponins aus den Blättern von Solidago Canadensis L.* Extraktion der Trockensubstanz mit Aceton, dann mit Ac., schließlich zweimal mit 95%ig. A. Fällung der vereinigten stark eingeeengten A.-Auszüge mit dem 5fachen Vol. Äther. Wiederholtes Umfällen des Präcipitates aus heißem Methanol mit Aceton liefert ein weißes amorphes, sehr hygroskop. Präparat. Durch Hydrolyse mit 10%ig. HCl erhält man daraus das Saponin, das, aus kochendem Methanol umkryst., Nadeln vom F. 310—315° Zers. bildet. Ausbeute 0,22% der getrockneten Blätter. (J. Amer. chem. Soc. 70, 862. Febr. 1948. Columbus, O., Univ., Dep. of Agric. Chem.) 343.4420

Otto Treitel, *Elastizität, Plastizität und Zusammendrückbarkeit von zylindrischen Pflanzengewebe und Feinbau ihrer Zellwände.* An einer Reihe von gummiähnlichen, elast. zylindr. Pflanzengewebe wurden Kompressionsunteras. angestellt. Dabei ergab sich durchweg ein sehr kleiner Wert für den transversalen Kompressionsmodul von etwa  $0,1 \cdot 10^5$  g/qcm, was auf das Vorhandensein der gleichen schwachen VAN DER WAALSschen Bindungskräfte zwischen den einzelnen Celluloseketten in den einzelnen Proben zurückgeführt wird. Elastizität, wie Plastizität, werden bei diesen Geweben von der gleichen Elastizitäts-Plastizitätsgleichung  $\sigma \cdot E/\mu = m$  beherrscht u. stehen in enger Beziehung zur submikroskop. Durchschnittsstruktur der sek. Zellwände. Hierin bedeutet E den longitudinalen YOUNGsehen Elastizitätsmodul,  $\mu$  den transversalen Elastizitätsmodul,  $\sigma$  den transversalen Plastizitätskoeff. u.  $m = 0,00002$  qcm/g. In den sek. Zellwänden der Gewebe höherer Pflanzen treten wechselnd kristalline u. amorphe Celluloseschichten auf. Die Lebensbedingungen sind vor allem an die letzteren, welche eine mol. Netz-

werkstruktur haben, geknüpft, u. das Anteilverhältnis der ersteren nimmt mit steigendem Alter des Gewebes zu. Bei zu hohen kristallinen Anteilen tritt Gewebetod ein. Dieses Verhältnis der kristallinen zu den amorphen Anteilen steht in naher Beziehung zum Elastizitätsverhältnis  $E/\mu$ . Im Falle des Wurzelstockgewebes des Schachtelhalmes *Equisetum fluviatile* trat Tod bei Elastizitätsverhältnissen von  $E/\mu > 6,2$  mit entsprechend höheren Anteilen an kristalliner Cellulose ein. (J. Colloid Sci. 3. 263—71. Juni 1948. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Botan. Labor.) 300.4450

A. S. Holt und C. S. French, *Sauerstoffentwicklung bei Belichtung von Chloroplasten in Oxydationslösungen*. Die Chloroplasten wurden aus zerriebenen Blättern von *Spinacea oleracea* isoliert. Wurden sie in Lsgg. von Chromat oder Oxydoreduktionsindikatoren (*Phenolindophenol*; 2,6-Dichlorphenolindophenol; o-Kresolindophenol) suspendiert u. belichtet, so trat lebhaftes  $O_2$ -Entw. ein. Ohne Belichtung oder nach Erhitzen der Chloroplasten (15 Min. auf 50°) erfolgte die Rk. nicht. In Chromatlgg. erreichte die gemessene  $O_2$ -Menge nur 45—75% des für die Red. von Cr<sup>VI</sup> zu Cr<sup>III</sup> berechneten Wertes, dabei war die anfängliche Gäsentsw. bei p<sub>H</sub> 7,3 am stärksten. Die Oxydoreduktionsindikatoren wurden bei Luftzutritt von den Chloroplasten red., u. zwar im Falle *Phenolindophenol* im stöchiometr. Verhältnis: 2 Mol. red. Farbstoff pro Mol.  $O_2$ -Entwicklung. (Arch. Biochemistry 19. 368—78. Dez. 1948. Minneapolis, Minn., Univ., Dep. of Bot.) 273.4460

A. S. Holt und C. S. French, *Isotopenanalyse des Sauerstoffs, der bei Belichtung von Chloroplasten in normalem und <sup>18</sup>O-haltigem Wasser entwickelt wird*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. wiesen nach, daß der durch die belichteten Chloroplasten entwickelte  $O_2$  ursprünglich aus dem Lösungswasser stammt. Die stöchiometr. Beziehungen bei der Rk. mit *Chinon* oder *Phenolindophenol* machen es überdies wahrscheinlich, daß die Spaltung des W. ein photochem. Vorgang ist. (Arch. Biochemistry 19. 429—35. Dez. 1948. Minneapolis, Minn., Univ.) 273.4460

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

H. Nottbohm, *Versuche zur Auslösung einer künstlichen Lactation*. Vf. berichtet über Verss. an Sterken, Kühen u. einer Ziege zur Herbeiführung einer künstlichen Lactation mittels *Hormonbehandlung* (Einführung von *Cyren A* in Form von Präslingen unter die Haut). Sie gelang zwar bei Sterken, doch waren die Ergebnisse hinsichtlich der Milchleistung unbefriedigend, wenn auch (wahrscheinlich durch die geringe Milchmenge bedingt) der Fettgeh. solcher Milch relativ hoch (bis 9,4%) war. Keine sicheren Erfolge wurden bei Kühen erzielt. Bes. erreichte man dieses Ziel nicht bei Kühen, die infolge von Veränderungen an den Eierstöcken unfruchtbar. Also gerade in Fällen, wo es für die Praxis von Wert sein könnte, versagt dieses Verfahren. Unfruchtbare Tiere sind daher weiterhin vom Tierarzt mit den bisher üblichen Methoden zu behandeln. Zu beachten ist die Möglichkeit eines Abortus bei tragenden Kühen wie auch anderer unerwünschter Folgen durch die Hormoneinpflanzung. (Molkerei-Ztg. 2. 397. 9/10. 1948. Kiel, Inst. für Milchhygiene der Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwiss.) 449.4559

H. Rosenmund, *Zur biologischen Bestimmung der östrogenen Hormone*. I. Mitt. *Schutzstoffwirkung bei der Hydrolyse der gebundenen Östrogene*. Die Resultate von Gesamtöstrogenbestimmungen sind vom Geh. des Untersuchungsmaterials an Inaktivierungsschutzstoffen abhängig. *Östron*, *Östradiol* u. *Östriol* werden beim Erhitzen in salzsaurer, wss. Lsg. inaktiviert. Oxydationsmittel beschleunigen die Inaktivierung starke Reduktionsmittel, wie Ascorbinsäure oder Pyrogallol, verhindern sie weitgehend. Im Urin läßt sich eine natürliche Schutzwrkg. gegenüber den Inaktivierungseinfl. bei der Hydrolyse nachweisen. Die Schutzstoffverhältnisse sind im Urin meistens jedoch nicht immer, optimal. Es wird deshalb vorgeschlagen, dem Urin vor der Hydrolyse 1%<sub>100</sub> *Ascorbinsäure* zuzusetzen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 349—54. Sept. 1948. Zürich, Univ., Med. Klinik.) 457.4559

H. Rosenmund, *Zur biologischen Bestimmung der östrogenen Hormone*. II. Mitt. *Extraktion und Austestierung der Gesamtöstrogene*. (I. vgl. vorst. Ref.) Schwangerenurinderivate besitzen eine stärkere östrogene Wirksamkeit als ihre öligen Extrakte. Die Ursache für diesen Wirkungsunterschied ist im wesentlichen auf den verschied. Injektionsmodus bei der Austestierung bzw. auf das in diesem Untersuchungsmaterial reichlich vorhandene *Östriol* zurückzuführen. Während mit der 6maligen Unterteilung einer Dosis über 48 Stdn. (Injektionsmodus für Hydrolysate) prakt. im Wirkungsoptimum sowohl des *Östrons* (I) als auch des *Östradiols* (II) u. *Östriols* (III) austestiert wird, findet bei 2maliger Injektion im Abstand von 24 Stdn. (Injektionsmodus für ölige

Extrakte) ein starkes Absinken der III-Wirksamkeit statt. Nach dem ersten Modus austestiert, ist III ebenso gut wirksam wie I. Die verbreitete Meinung, daß III etwa 10mal geringere Wirksamkeit besitze als I, beruht insofern auf einem Irrtum, als die betreffende Wertbest. nicht im Wirkungsoptimum des III ausgeführt worden ist. Daraus ergibt sich die Forderung, Wirkstoffgemische, die neben I u. II auch III enthalten, in mindestens 6maliger Unterteilung der Dosis entweder in W. oder in einem anderen leicht resorbierbaren Lösungsm. gelöst auszutestieren; Öl erscheint ungeeignet. Als zweckdienliche Vehikelfl. für Urinextrakte wurden an Stelle des fetten Öles 1.2-Propandiol u. 1.3-Butandiol eingeführt. Beide ergeben homogene Extrakte, die durch große Haltbarkeit ausgezeichnet sind. Die mit W. verd. Lsgg. werden rasch resorbiert. Damit sind alle Voraussetzungen für einwandfreie Austestierung III-haltiger Extrakte erfüllt. Da die Wirksamkeit dieser Extrakte genau derjenigen der Hydrolysate entspricht, können Resultate, die durch Austestierung von Hydrolysaten u. Extrakten gewonnen wurden, direkt miteinander verglichen werden. Die Reaktionslage der kastrierten Ratte kann jahreszeitlichen Schwankungen unterliegen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 355—70. Sept. 1948. Zürich, Univ., Med. Klinik.) 457.4559

J. A. Cohen und Dorothy M. Needham, *Die Wirkung von Adrenalininjektionen auf die Glucoseverwertung durch Muskel.* (Vgl. C. 1948. I. 1133.) Die Frage, ob die durch Adrenalingaben hervorgerufene Hyperglykämie wenigstens teilweise auf einer Abnahme der peripheren Glucose (I)-Verwertung beruht, ist unstritten. Von einem der Vff. konnte gezeigt werden, daß Adrenalininjektionen bei Ratten zu einer teilweisen Hemmung der anaeroben Glykolyse im Diaphragma führen. Verss. mit Extrakten aus frischen Rattenmuskeln, denen I u. Adenosin-triphosphat (II) zugefügt waren, ergaben, daß Muskelextrakte von Tieren, denen 45 Min. vor der Tötung 1 mg/kg Adrenalin injiziert wurde, etwa 29% weniger I verwerteten als Muskelextrakte von unvorbehandelten Tieren. Auch in den nur kurzen (10 Min.) Verss., bei denen I in 0,05%ig. u. II in 0,005 mol. Lsg. angewandt wurden, wurde die gleiche Hemmung der I-Ausnutzung beobachtet. Wird die Adenosin-triphosphatase durch Fluorid (0,06 mol.) gehemmt, so bleibt die II-Menge annähernd konstant. Unter diesen Umständen ist die I-Verwertung ein Maß für die Aktivität der Hexokinase. Nach Fluoridgaben wurden nur 13% Hemmung der I-Verwertung beobachtet. Die Hemmung in den Verss. ohne Fluoridgabe muß also zu einem Teil auf einer Wrkg. auf die Hexokinase beruhen. Eine direkte Adrenalinwrkg. auf Muskelextrakte konnte nicht gezeigt werden. Es ist deshalb eine indirekte Wrkg. anzunehmen. Entweder wird durch Adrenalininjektion ein Reiz für die Sekretion anderer Hormone (z. B. der Hypophyse oder der Nebennierenrinde) ausgeübt oder Adrenalinabbauprod. werden wirksam. Dem Abbauprod. Adrenochrom kommt eine solche Wrkg. nicht zu. (Biochemic. J. 42. Proc. XXI. 1948. Cambridge, Univ., School of Biochem.) 485.4561

J. Mentha, W. Vöggtli und F. Verzá, *Der Einfluß von Desoxyzorticosteron auf den Glykogenstoffwechsel bei Arbeit des isolierten Diaphragmas normaler und adrenaletomierter Ratten.* Der Glykogengeh. des Diaphragmas von adrenaletomierten Ratten ist um etwa 40% geringer als der von normalen. Der Glykogenaufbau in der Ruhe nach Adrenaletomie (64 Tiere) ist zwar vorhanden, aber ebenfalls geringer als bei n. (139 Tiere). Ebenso sind der Glykogenverbrauch bei Arbeit u. die Arbeitsleistung des Diaphragmas beim adrenaletomierten Tier deutlich vermindert. Desoxyzorticosteron hemmt den Glykogenauf- u. -abbau des überlebenden Diaphragmas nicht nur am ruhenden Organ, sondern auch bei Arbeit, ohne daß (bei 5 mg% Dosen) die Arbeitsleistung vermindert wird. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 853—62. Dez. 1948. Basel, Univ., Physiol. Inst.) 457.4561

Sabine Filitti-Wurmser, Yvette Jacquot-Armand und René Wurmser, *Die Bindungsenergie von Isohämagglutinin zu den roten Blutkörperchen.* Die Umkehrbarkeit des Vorgangs der Isohämagglutination konnte früher schon beschrieben werden. Man kann von diesem Vorgang den Temp.-Koeff. der Gleichgewichtskonstante bestimmen. Wenn man annimmt, daß auf der Oberfläche jedes Blutkörperchens (I) m Gruppen vorhanden sind, die in reversibler Weise mit dem Agglutinin (II) A reagieren können, so muß eine Anordnung der Blutkörperchen  $HA_n$  vorhanden sein, die eine Anzahl n Agglutininmoll. bindet, wobei n von 0—m variiert. Diese Moll. sind verschiedenartig zu den Agglutininen gerichtet, so daß Blutkörperchen  $HA_{n_1}$ — $HA_{n_2}$  usw. vorhanden sind. Jede Reihe  $HA_{n_1}$  steht mit I in Verb., die (n—1), (n—2) Moll. II festhalten. Betrachtet man die Gesamtheit der I, so wird der Wert für II durch die Gleichung

$$\tau = [1 + K(A)]^{-ni} \sum_{n=1}^{n=m} \frac{m!}{n!(m-n)!} [K(A)]^n$$

ausgedrückt, worin die Konstante K experi-

mentell zu 3,5 ( $\pm$  0,2) bestimmt wurde. Bei der Annahme, daß die Bindung zwischen I u. II durch H-Valenzen gebildet wird, entspricht der gefundene Wert der Energie 3—4 Bindungen pro Mol. II. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 844—46. 8/3. 1948.) 160.4572

**Marianne Bock und Marie-Agnes Freiin von Finck**, *Erfahrungen auf dem Gebiete der Rh-Faktor-Bestimmung*. Nach kurzer Besprechung der in den letzten Jahren in der angelsächs. Literatur niedergelegten Fortschritte der Forschung über den Rh-Faktor, seine Untergruppen u. deren Typisierung u. den Nachw. derselben berichten Vff. über eigene Erfahrungen, die durch die Errichtung einer Rh-Blutgruppenuntersuchungsstelle durch die FARBENFABRIKEN BAYER ermöglicht wurden. Sie bestätigen die Nützlichkeit der Berücksichtigung des Rh-Merkmals bei Bluttransfusionen. Wenn gruppen gleiches Blut nicht rechtzeitig zur Verfügung steht, sollte wenigstens nur Rh-negatives Blut übertragen werden. Die Heilung von 2 Fällen hämolyt. Erkrankungen von Neugeborenen durch Transfusion von Rh-negativem Blut wird beschrieben. Unter 20 000 Geburten der Landesfrauenklinik ließen sich 20 Familien ermitteln, deren Kinder an Morbus haemolyticus neonatorum erkrankten. (Aerztl. Wschr. 3. 513—19. 15/9. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Farbenfabriken Bayer, Blutgruppenuntersuchungsstelle u. Landesfrauenklinik.) 120.4572

**Helmut von Bidder und Erik Undritz**, *Der Einfluß von Alter und Geschlecht auf Hämoglobin, Erythrocyten und den Eisengehalt der Leber bei der normal ernährten weißen Laboratoriumsratte*. Bei über 1000 jungen, gegen 40 Tage alten Ratten ist in Bestätigung der Feststellung anderer Autoren eine Anämie vorhanden, die aber nicht als eine physiol. aufzufassen ist; sie ist eine alimentäre Eisenmangelanämie. Das geht daraus hervor, daß die Hämoglobinwerte u. Erythrocytenzahlen bei einzelnen besser ernährten jungen Tieren großer Würfe u. den stets gut ernährten Tieren kleiner Würfe n. sind. Die Anämie ist bei jungen Männchen etwas stärker ausgesprochen als bei den Weibchen. Ob eine echte physiol. Anämie bei noch jüngeren Ratten vorkommt, wurde nicht geprüft. Bei erwachsenen Ratten ist ein Geschlechtsunterschied bzgl. der Hämoglobinwerte u. Erythrocytenzahlen nicht erkennbar, hingegen liegen die Depoteisenwerte bei den Männchen bedeutend tiefer als bei den Weibchen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 765—72. Dez. 1948. Basel, Sandoz A. G.) 457.4586

**Betty M. Watts, Da Hwei Peng und Nettie C. Esselbaugh**, *Die enzymatische Extraktion von Riboflavin aus Schweinefleisch für die fluorometrische Bestimmung*. Schweinefleisch wird bei pH 4,5 mit dem Enzympräp. *Clarase* 15—16 Std. bei 45° behandelt. Vorangehende Autodigestion bei Ggw. von  $\text{CHCl}_3$  erhöht die Ausbeute an Riboflavin. (J. biol. Chemistry 172. 707—11. Febr. 1948. Pullman, Inst. of Agric. Sci.) 256.4587

**Albert J. Sica, Sister Ann Miriam Allgeier, S. C. N., und Leopold R. Cerecedo**, *Der Einfluß von Pteroylglutaminsäure und Xanthopterin auf Fortpflanzung und Lactation bei der Ratte*. Der günstige Einfl. von *Folinsäure* auf Fortpflanzung u. Lactation wird bestätigt, doch ist sie nicht als ein „Lactationsfaktor“ zu betrachten, zumal da die beste Wrkg. nicht bei Zugabe während der Trächtigkeit oder Lactation, sondern erst nach dem Absetzen eintritt. *Xanthopterin* begünstigt die Lactation in einem gewissen Ausmaße. (Arch. Biochemistry 18. 119—25. Juli 1948. New York, Fordham Univ., Dep. of Biochem.) 329.4587

**Leopold R. Cerecedo, John R. Foy und Edward C. de Renzo**, *Eiweißaufnahme und Vitamin B<sub>6</sub>-Mangel bei der Ratte*. II. Mitt. *Die Ergänzung einer eiweißarmen pyridoxin-freien Kost durch Cystin oder Methionin*. Frühere Arbeiten verschied. Autoren haben gezeigt, daß eiweißreiche (Casein) Diäten die Folgen des Vitamin B<sub>6</sub>-Mangels bei Ratten, Mäusen u. Hunden verstärken. Die Vermutung, daß bestimmte Aminosäuren für diese ungünstigen Wrkgg. verantwortlich sein könnten, führten zu der Frage, wie sich bei caseinarmer Kostsätzen eine Ergänzung des niedrigen Cystingeh. auswirken würde. Es wurden an Gruppen von 9—14 Ratten 4 synthet. B<sub>6</sub>-freie Diäten (I—IV) gefüttert, von welchen I keine Aminosäurezulage, II 0,5% *l*-Cystin, III 0,31% *dl*-Methionin, IV 0,34% *Methioninsulfozyl*d enthielten. Die 12 I-Tiere entwickelten die Erscheinungen des B<sub>6</sub>-Mangels spätestens in durchschnittlich 57 Tagen, sie lebten mit Ausnahme von 3 Tieren länger als 100 Tage. Bei II u. III, also nach Cystin- u. Methioninzulage, traten die Mangelerscheinungen schon nach 18 u. 17, der Tod nach 56 u. 41 Tagen ein, bei IV waren die entsprechenden Zahlen 25 u. 44 Tage. Danach ist bei Vitamin B<sub>6</sub>-Mangel der Stoffwechsel von Cystin u. Methionin gestört, u. möglicherweise ist der gesamte Zustand der Epidermis vom Stoffwechsel dieser Säuren abhängig. (Arch. Biochemistry 17. 397—402. Juni 1948. New York, Fordham Univ., Dep. of Biochem.) 329.4587

G. Vollier, *B-Vitamine, mehrfach ungesättigte Fettsäuren und akute Rattenakrodynie*. II. Mitt. (I. vgl. EDLBACHER u. VOLLIER, Z. Vitaminforsch. 15. [1944.] 274.) Zur Heilung der akuten Rattenakrodynie ist Vitamin B<sub>6</sub> unerlässlich. Die BURRSchen Linolsäuremangelsymptome können hingegen nur durch Zufuhr von essentiellen Fettsäuren behoben werden. Ohne essentielle Fettsäuren u. ohne Pantothensäure ist Adermin bei der Heilung der Akrodynie unwirksam; alle drei Faktoren bewirken dagegen vollständige Heilung. Wird die Pantothensäure weggelassen, so brauchen die Ratten bei gleichen B<sub>6</sub>-Dosen bis zur völligen Heilung etwas größere Linolsäuremengen. Gibt man akrodyniekranken Ratten Adermin + Pantothensäure + Nicotinsäureamid, so werden die akuten Symptome der Akrodynie auch ohne Linolsäurezufuhr deutlich gebessert; es erfolgt aber keine Abheilung. Alle Tiere, in deren Diät die essentiellen Fettsäuren fehlen, weisen zum Schluß des Vers. die typ. Zeichen des BURRSchen Linolsäuremangels auf. Durch prophylakt. Zusatz von Adermin oder von essentiellen Fettsäuren zu einer B<sub>6</sub>- u. fettfreien Diät wird das Auftreten der Akrodynie verzögert. Vitamin B<sub>6</sub> u. essentielle Fettsäuren scheinen unter gewissen Bedingungen die Rattenakrodynie in gleicher Weise zu beeinflussen; aber alle Tiere, in deren Diät Adermin fehlt, zeigen am Schluß des Vers. das typ. Bild der B<sub>6</sub>-Mangel-Dermatitis. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 258—66. Juli 1948. Basel, Univ., Med. Klinik u. Physiol. chem. Inst.)

457.4587

L. Gschaedler und G. Vollier, *Die Zusammensetzung der Kot- und Körperfette von Ratten bei Verfütterung von Fetten mit verschiedenem Linolsäuregehalt*. III. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Ratten scheiden bei Verfütterung von gehärtetem Cocosfett u. bei fettfreier BURR-Diät (Linolsäuremangel) erhebliche Mengen von gesätt. Fettsäuren im Kot aus. Bei Zufuhr von linolsäurehaltigen Fetten (sonnenblumenöhlhaltiges Speisefett oder Sonnenblumenöl) wird die Fettsäureausscheidung etwa auf die Hälfte herabgesetzt. Ratten, die zu einem fettfreien BURR-Futter 8% vollständig hydriertes Cocosfett erhalten, können trotz des großen Angebots den Bestand an gesätt. Fettsäuren in ihrem Körperfett nicht über ein gewisses Maß steigern, während der Zusatz von 8% linolsäurehaltigem Speisefett zu einem erheblichen Ansatz von gesätt. Fettsäuren u. von Ölsäure im Körperfett führt. Die Linolsäure ist also einer der Faktoren, welche einerseits die Resorption der Fette aus dem Darm u. andererseits die Synth. der gesätt. Fettsäuren u. der Ölsäure im tier. Organismus beeinflussen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 267—76. Juli 1948.)

457.4596

Karl Bernhard und Hatice Bodur, *Über stark fetthaltige Körperergüsse beim Menschen*. Von einem männlichen Kranken in einem Zeitraum von 127 Tagen erhaltene, milchige Ergüsse aus Brust- u. Bauchhöhle (56 Pleurapunktate u. 23 Ascitesproben) wiesen einen ziemlich regelmäßigen Fettgeh. auf, der im Mittel pro 100 ccm 1,416 bzw. 1,1271 g betrug. Die isolierten Lipide hatten JZZ. von 57,2 u. 60,2 (Mittelwerte) u. bestanden zum größten Teil aus Neutralfetten; 1—2% Unverseifbares, 0,3—0,5% Phosphatid. Aus quantitativen Bestimmungen von Laurin- u. Myristinsäure in den durch Verseifung erhaltenen Fettsäuregemischen war erkennbar, daß diese beiden Säuren etwa im selben Maße vorhanden waren wie im Nahrungsbutterfett des Patienten. Niedermol., flüchtige Säuren (Butter-, Capronsäure) waren nicht auffindbar. An höher ungesätt. Säuren wurde in allen Fällen Linolsäure nachgewiesen. Nach Gaben eines mit Deuterium signierten Fettes waren die Lipide der Pleurapunktate u. die der Ascitesproben deuteriumhaltig. Die Ergußlipide stammten also aus der Nahrung. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 68—80. März 1948. Zürich, Univ., Physiol.-chem. Inst.)

457.4596

Karl Bernhard, *Zur Beeinflussung der Fettresorption durch höhere gesättigte Fettsäuren*. Die Ausnützung der Behensäure (I) durch Ratten (10 Tiere) wurde unter Verwendung von Deuterium als Indicator untersucht. Nach Fütterung einer n. Nahrung, welche bekannte Mengen Deuterio-I-äthylester oder Gemische desselben mit Olivenöl enthielt, isolierte Vf. aus den Fäces quantitativ die Fettsäuren u. bestimmte ihre D-Konz., aus der sich ihr Geh. an I berechnen ließ. I-Äthylester in Mengen von 4,98 bzw. 5,32 g pro kg pro Tag verabreicht, wurde zu 40% resorbiert. Gemische von I mit Olivenöl im Verhältnis 1,4:1,1 oder 1:1 erfuhren eine Ausnützung zu 35 u. 37%. I lag in den Fäces zu  $\frac{9}{10}$  als Seifen vor u. machte im Mittel 82,68 u. 60% der Gesamtfettsäuren aus. Es zeigte sich deutlich, daß die Beteiligung anderer Fettsäuren an den Fäceslipiden in dem Maße zunahm, als der Geh. der Nahrung an anderen Fetten größer wurde. Die Ausnützung eines Nahrungsfettes wird durch eine höhere gesätt. Fettsäure als Komponente desselben beeinflusst. Diese gelangt teilweise zur Ausscheidung u. bedingt die gleichzeitige Exkretion anderer, sonst leicht resorbierbarer Fettsäuren, was durch das Massenwirkungsgesetz erklärt wird. In 2 Verss. an Ratten wurde die Resorption der Erucasäure als Äthylester u. als Gemisch desselben mit Olivenöl untersucht; dabei enthielten die Fäces Fettsäuremengen, die im Mittel 36 u. 40% der im Futter



auf Grund der Zusätze vorhandenen Fettsäurequantitäten ausmachten. Obwohl der fl. Erucasäureäthylester gegenüber dem bei 50° schmelzenden I-Äthylester bedeutend besser resorbiert wird, findet seine Ausnützung im Darmkanal nur in mäßigem Ausmaße statt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 826—35. Dez. 1948. Zürich, Univ., Physiol.-chem. Inst.) 457.4596

A. H. Ennor und L. A. Stocken, *Die Verteilung der säurelöslichen Phosphate in der Fettleber*. Bei Unterss. über die Verteilung der säurelösl. Phosphate (I) in den Fettlebern von Meerschweinchen, die mit  $\text{CCl}_4$  behandelt wurden, wird ein Ansteigen von I festgestellt. Dieser Anstieg wird in Beziehung zu dem entsprechenden von *Adenosinpolyphosphaten* u. von *Phosphokreatin* u. hauptsächlich parallel zu dem Fettgeh. der Leber gebracht. Acylphosphate konnten in den Extrakten nicht aufgefunden werden. Für die Verss. wurden die Meerschweinchen (Gewicht 300g) mit Kleie, Kohl u. Rüben gefüttert; an aufeinanderfolgenden Tagen wurden 0,2—0,3 ccm einer Mischung gleicher Teile  $\text{CCl}_4$  u. Erdnußöl subcutan injiziert u. die Tiere 24 oder 48 Stdn. nach der letzten Injektion getötet. Die Best. des anorgan. P erfolgte nach der Meth. von BERENBLUM u. CHAIN (Biochemic. J. 32. [1938.] 295) u. die des gesamten P nach Veraschen mit  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach der gleichen Methode. Als Fett wird das mit einer Mischung von 70/30 Äthanol/Äther extrahierte Material bezeichnet. (Biochemic. J. 42. 549—57. 1948. Oxford, Univ., Dep. of Biochem. u. Wellcome Res. Fellow.) 160.4596

Theodore Winnick, Felix Friedberg und David M. Greenberg, *Studien über den Proteinstoffwechsel mit Verbindungen, die mit radioaktivem Kohlenstoff gekennzeichnet sind*. I. Mitt. *Stoffwechsel von dl-Tyrosin in der normalen und der tumortragenden Ratte*. Zur Erforschung des Stoffwechsels von Tyrosin wurden n. Ratten u. solchen mit bilateralem Lymphsarkom einmalig je 5 mg dl-Tyrosin mit  $^{14}\text{C}$  in  $\beta$ -Stellung, gelöst in 1 ccm 0,08%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., in die Jugularvene injiziert. Die  $^{14}\text{C}$ -Konz. war nach 6 Stdn. in der Intestinalmucosa am größten u. nahm in den verschied. Organen in folgender Reihenfolge ab: Niere, Plasma, Leber, Hoden, Gehirn, Muskel. In den roten Blutzellen waren selbst nach 5 Tagen nur Spuren radioakt. Substanz nachweisbar. Bemerkenswert ist der hohe Geh. der Tumorproteine an  $^{14}\text{C}$  ( $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  des gesamten, in den Körper eingeführten  $^{14}\text{C}$ , obwohl die Tumoren nur 9—11% des Gesamtgewichts der Tiere betragen). Die Ergebnisse nach 3 bzw. 5 Tagen zeigten ähnliche Verteilung des  $^{14}\text{C}$  auf die einzelnen Organe, der  $^{14}\text{C}$ -Spiegel nahm jedoch ständig ab u. strebte einer für alle Gewebe gleichen Grenzkonz. zu. Die Radioaktivität der Nebennieren- u. Schilddrüsenproteine war nur gering, ebenso zeigten die Nichtproteinfraktionen der beiden Drüsen nur sehr geringe Aktivität. Wie die Aminosäureisolierung zeigte, beruhte ziemlich die gesamte Radioaktivität der Proteine auf ihrem Geh. an Tyrosin. Geringe  $^{14}\text{C}$ -Konz. wurde in den Dicarbonsäuren gefunden.  $^{14}\text{C}$  wurde im Harn der n. u. der Sarkom tragenden Ratte ähnlich ausgeschieden u. konnte in Tyrosin, Harnstoff, Kreatinin, Hippursäure u. den Ketonkörpern des Harnes nachgewiesen werden. (J. biol. Chemistry 173. 189—97. März 1948. Berkeley, Univ., Med. School, Div. of Biochem.) 248.4596

David M. Greenberg und Theodore Winnick, *Studien über den Proteinstoffwechsel mit Verbindungen, die mit radioaktivem Kohlenstoff gekennzeichnet sind*. II. Mitt. *Der Stoffwechsel von Glykokoll in der Ratte*. (I. vgl. vorst. Ref.) Zum Stoffwechselstudium von Glykokoll wurden 25 mg Glykokoll, das mit  $^{14}\text{C}$  in der Carboxylgruppe gekennzeichnet war, in 1 ccm W. gelöst an Ratten verabreicht. Innerhalb 18 Stdn. betrug die  $^{14}\text{C}$ -Ausscheidung als Atmungs- $\text{CO}_2$  ca. 50% u. die im Harn weniger als 4% (hauptsächlich als Harnstoff, Hippursäure u. Glykokoll, wenig als Kreatinin), während in die Proteine der verschied. Organe ca. 8%  $^{14}\text{C}$  eingelagert wurden. In den meisten Organen erreichte die Radioaktivität nach 6—18 Stdn. ein Maximum u. sank danach langsam auf einen gemeinsamen niedrigeren Wert ab. Der Geh. der Organe an  $^{14}\text{C}$  nach 6 Stdn. nahm in folgender Reihenfolge ab: Intestinalmucosa, Knochenmark, Leber, Niere, Plasma, Milz, Lunge. Nur sehr geringe Radioaktivität zeigten Muskel, rote Blutzellen u. Gehirn. Ca. 60% des  $^{14}\text{C}$  im Proteinhydrolysat beruhten auf seinem Geh. an Glykokoll; daneben konnte Radioaktivität in Glutaminsäure, Asparaginsäure u. Arginin nachgewiesen werden. Tyrosin, Serin u. Prolin waren inaktiv. Die sehr geringe Radioaktivität der Ketonkörper im Harn stützt die Ansicht, daß Glykokoll nicht ketogen ist. (J. biol. Chemistry 173. 199—204. März 1948.) 248.4596

Henry Borsook, Clara L. Deasy, A. J. Haagen-Smit, Geoffrey Keighley und Peter H. Lowy,  *$\alpha$ -Aminoadipinsäure, ein Produkt des Lysinstoffwechsels*: Lysin mit  $^{14}\text{C}$  in  $\epsilon$ -Stellung wurde mit Meerschweinchenleberbrei, einem Aminosäuregemisch, das abgesehen von Lysin der Caseinzus. entsprach, u. mit  $\alpha$ -Ketoglutarsäure in isoton. Salzlsg. 6 Stdn. bei 38° in Sauerstoffatmosphäre zusammengebracht. Nach Fallen

der Proteine durch Kochen bei pH 5,0 ließ sich durch Papierchromatographie neben opt.-akt. Lysin (I) opt.-akt.  $\alpha$ -Aminoadipinsäure (II) nachweisen, die auch als Ba-Salz aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wurde. Daß die Umwandlung von I in II enzymatisch, Natur ist, wurde durch das Ausbleiben der Umwandlung nach Erhitzen des Leberbreis, die pH-Abhängigkeit der Rk. (Optimum: pH 7,5) u. die leichtere Umwandlung der l-Form von I bewiesen. Unter optimalen Bedingungen wurde 1  $\gamma$  I in 1 Stde. durch 10 mg Leberbrei in II umgewandelt. (J. biol. Chemistry 173. 423—24. März 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol. and Kerckhoff Labor. of Biolog. Sci.) 248.4596

David F. Cole, *Die von der Nierentubuli geleistete osmotische Arbeit*. Von BARLAY u. KENNEY ist eine Kennzahl für die Aktivität der Nierencapillaren abgeleitet worden. Ausgehend von einer (geringen) osmot. Druckdifferenz zwischen Serum u. Harn wird nach einem thermodynam. Berechnungsverf. die Gültigkeit der Indexzahl für Nicht-elektrolyte nachgewiesen. Dieser Wert ergibt sich so als das Verhältnis der osmot. Arbeit bei der Entfernung von W. gegen den osmot. Druck eines bestimmten Stoffes zu derjenigen bei der Entfernung von W. gegen den Druck eines gelösten Stoffes, der von den Nierencapillaren weder ausgeschieden noch neu absorbiert wird. (Nature [London] 161. 640—41. 24/4. 1948. Birmingham, Med. School.) 116.4597

B. Conner Johnson, *Methods of Vitamin Determination*. Minneapolis, Minn.: Burgess Pub. Co. 1948. (IV+109 S.) \$3,—.

Karlheinz Renker, *Die Variabilität der Leukozyten beim gesunden Menschen*. (33 gez. Bl., 1. Taf., 7 Tab.) 4°. (Maschinenschr.) Leipzig, Med. F., Diss. vom 11/5. 1948.

Ferdinand Scheminzky, *Physiologisches Praktikum*. 4. Neubearb. Aufl. Wien: Springer. 1947. (VII+271 S. m. 107 Abb.) 8°. S 86,—.

Katherine H. Coward, *Biologische Standardisierung der Vitamine* (Biological Standardisation of the Vitamins). 2. Auflage. London: Baillière, Tindall & Cox. 1947. VII+224 S., mit 98 Abbildungen und 21 Tabellen. Preis 16 s.— Auf Grund neuester Erfahrungen beschreibt das unentbehrliche Standardwerk die quantitative Best. der Vitamine A, B, C, D und E im Tierversuch. Die entscheidende Bedeutung sorgfältigster Planung und gewissenhaftester Ausführung geht aus den krit. Kapiteln über Irrtumsmöglichkeiten, Fehlergrenzen, die mathemat. Auswertung und die statist. Sicherung und Gültigkeit der Ergebnisse hervor. 329.4587

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

F. Lehner und G. Lanini, *Der Einfluß von Parpanit auf die Zellatmung der quer-gestreiften Muskulatur*. Die Wrkg. von Parpanit GREY (*Phenylcyclopentancarbonsäure-diäthylaminoäthylester*) auf die Muskelatmung wird unter Verwendung von BARCROFT-Apparaten untersucht. Große Dosen hemmen die Zellatmung stark, mittlere sind ohne Wrkg., kleine Dosen aktivieren u. ganz kleine sind wiederum wirkungslos. Die normalerweise in der Klinik verwendeten Dosen sind 75 mg. Dies entspricht, auf den ganzen Körper verteilt, etwa einer Konz. von 1 : 1 000 000. Die kleinste im Experiment auf die Zellatmung wirksame Dosis, die eine leichte Steigerung der Oxydation bewirkt, ist ca. 0,03 mg pro 3 ccm, was einer Konz. von 1 : 100 000 entspricht. Es kann deshalb angenommen werden, daß die zehnmal kleineren therapeut. Dosen ohne Wrkg. auf die Zellatmung sind. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 346—48. Sept. 1948. Lausanne, Univ., Physiol. Inst.) 457.4608

H. Fischer und R. Fröhlicher, *Über die Wirkung der Adenosintriphosphorsäure auf das elektrisch zum Kammerflimmern gebrachte isolierte Säugetierherz*. Am isolierten Säugetierherzen (Kaninchen, Katze, Hund) wird durch Adenosintriphosphorsäure (I) das elektr. herbeigeführte Kammerflimmern in fast allen Fällen aufgehoben u. die n. Schlagfolge des Herzens dauernd wiederhergestellt. Diese Wrkg. der I erfolgt über eine prim. Blockwrkg., die zu völliger Stilllegung der Kammerertätigkeit unter diastol. Erweiterung des Herzens führt. Wiederherst. der normalen Herzaktion durch I tritt am Kaninchenherzen bei Applikation von 250  $\gamma$  bis 5 mg, am Katzenherzen von 5—10 mg, am Hundeherzen von 10—50 mg ein. Adenosin u. Hefeadenylsäure können die gleiche Wrkg. entfalten. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 196—207. Juli 1948. Zürich, Univ., Pharmakol. Inst.) 457.4608

K. Fromherz und H. Spiegelberg, *Pharmakologische Wirkungen des  $\beta$ -Pyridylcarbinols (Nicotol „Roche“) und verwandter  $\beta$ -Pyridylverbindungen*.  $\beta$ -Pyridylcarbinol (I), das am Menschen ähnlich wie Nicotinsäure (II) auffallende gefäßerweiternde Wrkg. besitzt, wurde pharmakol. geprüft. Die Toxizität entspricht der von II. Unter den Allgemeinerscheinungen nach großen Dosen fällt eine kräftige Erregung der Speichelsekretion u. eine narkot. Wrkg. auf, beide Wrkgg. fehlen II. Die gefäßerweiternden Wrkgg. von I sind in Tiervers. auffallend gering, doch deutlich reproduzierbar; sie bedingen auch eine kurze Senkung des Blutdrucks. An überlebenden Organen (Froschherz u. Kaninchendarm) ist I prakt. unwirksam, wirkt aber auf den Darm in situ er-

regend. Wrkg. auf Blutdruck u. Darm entspricht in Verlaufsform einer *Acetylcholin*-wirkung. Erregung der Speichelsekretion durch I, Abschwächung der Blutdruckwrkg. u. Aufhebung der Darmwrkg. von I durch Atropin deuten auf eine parasympath. erregende Wirkungskomponente hin. Das unmittelbare Einsetzen der Wrkkg. des I auf Blutdruck u. Darm in situ, die II nicht in entsprechender Weise besitzt, zeigt, daß diese Sofortwrkkg. auf I selbst zurückzuführen sind, wobei offen bleibt, inwieweit andere u. sek. Effekte auf durch Oxydation gebildete II zurückgeführt werden müssen. Eine Anzahl Präpp., denen die  $\beta$ -Pyridylgruppe gemeinsam ist, wurde geprüft: *Acetyl- $\beta$ -pyridylcarbinol* besitzt in Analogie mit Acetylcholin ausgesprochen parasympath. erregende Wrkkg., die bei I selbst nur angedeutet sind; in 10fachen Dosen wirkt es annähernd wie Acetylcholin. Ähnlich, doch wesentlich schwächer parasympath. erregend wirken der *Propionsäure*-, *Buttersäure*- u. *Carbaminsäureester*, während *Crotonsäure*-, *Zimtsäure*-, *Dimethylcarbaminsäure*- u. *Nicotinsäureester* vorwiegend spasmolyt. wirken. Ätherartige Verb. von I u. ein  $\beta$ -Pyridylalkylen zeigen die Wrkkg. des I nur abgeschwächt. Homologe prim., sek. u. tert. Verb. von I wirken qualitativ ähnlich, doch wesentlich schwächer bei höherer allg. Toxizität.  *$\beta$ -Pyridylaldehyd*, der am Menschen bei der Inhalation des Dampfes u. beim Betupfen der Haut eine auffallend starke gefäßerweiternde Wrkg. besitzt, zeigt eine ähnliche Wrkg. im Tierversuch nur schwach.  *$\beta$ -Pyridyläthylamin* wirkt in Analogie mit Phenyläthylaminverb. ephedrinähnlich auf Gefäße, Blutdruck u. Bronchialmuskulatur u. erregt den isolierten Darm. *Homologe*, prim., sek. u. tert.  *$\beta$ -Pyridylalkylamine* zeigen ähnliche, doch abgeschwächte sympathicomimet. Wirkungen. *Di*- u. *Tripicolylamine* sowie *Picolylbenzylamin* wirken dagegen blutdrucksenkend u. auf den Darm erschlaffend. Auch andere bas. substituierte  $\beta$ -Picolylverb., bes. charakterist.  *$\beta$ -Pyridyllessigsäureamidin*, wirken auf Blutgefäße, Blutdruck u. Bronchialmuskulatur ähnlich Ephedrin u. erregen den überlebenden Darm. Sehr ähnlich wirkt auch  *$\beta$ -Pyridylimidazol* u. erheblich schwächer  *$\beta$ -Pyridylimidazol*, das die Bronchialmuskulatur erschlafft. Amide der II wirken ähnlich wie I, doch bedeutend abgeschwächt.  *$\beta$ -Picolylamide* aromat. Säuren wie *Diphenyllessigsäure- $\beta$ -picolylamid*, *Benzilsäure*- u. *Tropasäure- $\beta$ -picolylamid*, wirken überwiegend spasmolytisch. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 42—54. März 1948. Basel, Hoffmann-La Roche & Co. A. G.) 457.4608

**D. R. Wood**, *Coffein und Magensekretion*. Durch unterschwellige Coffeindosen konnte bei Katzen eine synergist. Wrkg. in Verb. mit Histamin erzielt werden, so daß es zu einer Verstärkung der Magensaftsekretion kam. Ähnlich, aber nicht in allen Fällen gleichartig verhielten sich Theobromin u. Theophyllin. Nach Besprechung der theoret. Möglichkeiten dieser Ergebnisse bzgl. der Ulcusgenese beim Menschen kommt Vf. zu dem Schluß, daß Getränke oder Speisen, die Coffein, Theobromin oder Theophyllin enthalten, von Ulcuskranken u. auch bei Hyperacidität gemieden werden sollten, da Purinderivv. eine direkte u. eventuell indirekte die Magensaftsekretion fördernde Wrkg. besitzen. (Brit. med. J. 1948. II. 283—85. 7/8. Sheffield, Univ.) 456.4608

**Sten Wiedling**, unter Mitarbeit von Ulla Wichmann und Erich Wikander, *Die lokale Reizwirkung von Metallionen und Lokalanästhetica*. Bei der prakt. Anwendung des neuen Lokalanästheticum *Xylocain* ( $\omega$ -Diäthylamino-2,6-dimethylacetanilid) (I) (Handelslsg. mit einem Adrenalingeh. von 1:80 000) traten Zwischenfälle in Form ödematöser Schwellungen auf. Es wurde angenommen, daß diese durch Metallionen entstehen, die beim Aufziehen der Injektionsfl. aus den Spritzen mit in Lsg. gehen. Am Kaninchenohr wurde die Ödemwrkg. von I, *Adrenalin* (II), *Procaïn* (III),  $\text{Cu}^{++}$  (0,05 mg/ccm),  $\text{Ni}^{++}$  (0,05 mg/ccm),  $\text{Zn}^{++}$  (0,05 mg/ccm) u. *Vasopressin* (IV) untersucht. Cu war stärker wirksam als Ni, Ni wiederum wirksamer als Zn. Ohne I u. II war die Wrkg. von Cu erheblich schwächer. I u. II waren gleich wirksam. IV war weniger wirksam; vermutlich, weil hier der vasokonstriktor. Effekt nicht so groß ist. *BAL* (2,3-Dimercaptoopropanol) war ohne Einfl. auf die Metallwrkg.,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,27 mg/ccm) verringerte die Ödemgröße u. führte zu schnellerer Abheilung. Aber auch I u. die Kombination II mit III zeigten allein diesen Effekt, wobei die Kombination II u. III die stärkere Wrkg. zeigte. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. 351—66. 1948. Södertälje, Schweden, Central Laborr. of AB. Astra.) 441.4614

**Rudolf Mancke** und **Gerhard Orzechowski**, *Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus der Sympathicomimetica*. XVI. Mitt. *Klinische Anwendung der Sensibilisierung der peripheren Sympathicusendigungen*. Intravenöse „*Novocain*“-Therapie. (Vgl. C. 1941. I. 3109.) Durch JENNING angeregt, haben Vf. an etwa 40 Patienten die Wrkg. des *Novocains* (I) auf das Asthma bronchiale untersucht. I ist nur bei echten Fällen von Asthma nervosum wirksam, bei intravenöser u. intramuskulärer Zufuhr. Die Wrkg. des I dauert längere Zeit an als die des Adrenalins u. verwandter Brenzcatechin-

derivate. Injiziertes Adrenalin wird verhältnismäßig schnell im Körper oxydiert u. unwirksam. Die anhaltende Wrkg. des I wird dadurch erklärt, daß es die Erfolgsorgane gegenüber dem körpereigenem, fortlaufend aus den Nebennieren sezernierten Adrenalin (Sympathin) sensibilisiert u. daß es außerdem noch durch Hemmung der Aminoxydase das Adrenalin vor schneller Oxydation schützt. — Auch Heuschnupfen, Serumkrankheit u. Diarrhöen wurden durch I günstig beeinflusst. Der Indicationsbereich der „Novocaintherapie“ würde sich also etwa auf Erkrankungen erstrecken, die nach EPPINGER u. HESS zu den vagoton. gerechnet werden müssen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 311—21. 1948. Kiel, Hilfskrankenhaus Nord.) 485.4615

Paul Heyden, *Über klinische und bakterielle Untersuchungen am Patienten bei der Behandlung von Pulpagangrän mit Thyroninforte nach Dr. Thöne.* Die in der Chirurgie schon abgelohnten, in der konservierenden Zahnheilkunde noch gebräuchlichen, meist wasserlös. stärksten Desinfektionsmittel (Phenol, Kresol, Kreosot u. deren Cl-Verbb., Formalin u. Polymere, Jodoform, Alkohol, Glycerin, aqua regia, metall. K-Na, 25 bis 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. ähnliche) sind nach THÖNE, SPINNER u. a. als veraltet anzusehen. Beim Zerfall gangränöser Pulpen sind die Bakterien bis weit in das Dentin hinein mit einem Schutzmantel von Fetten umgeben, der eine Tiefenwrkg. der meisten wasserlös. Medikamente verhindert. Das Thyronin forte (I) ist nach THÖNE ein fettlös. Gemisch einiger Narkotica der aliphat. Reihe. Die nach Auswaschen des Kanals mit I in Abständen von 3—6 Tagen gemachten I-Fadeneinlagen wurden bakteriolog. untersucht. Von 19 behandelten Zähnen waren die Bakterien nach der 4. Einlage in 3 Fällen vermehrt, in 4 Fällen gleichbleibend, in 11 Fällen verringert, in 1 Fall steril. Die Therapie mit fettlös. Medikamenten (wie I) kann nur bei einwurzeligen Zähnen, die keinerlei röntgenolog. Veränderungen im Sinne einer periapicalen Ostitis aufweisen, angewandt werden. Bei Zähnen mit Granulomen versagt die Behandlung. Von 20 Zähnen konnten 8 durch Wurzelfüllung u. 5 mit Hilfe der apicalen Osteotomie (z. B. Jodoformzementwurzelfüllung mit Elfenbeinstift) erhalten werden; 7 Zähne wurden extrahiert. (Zahnärztl. Welt 3. 287—91. 25/9. 1948. Düsseldorf, Med. Akad., Westdeutsche Kieferklinik.) 362.4619

D. Helbig, *Sulfonamidtherapie im Kindesalter und ihre Nebenwirkungen.* Innerhalb 3 Jahren wurden von 10 000 Kranken der Klinik etwa  $\frac{1}{5}$  mit verschied. Sulfonamiden behandelt. Die Indicationen der Sulfonamidtherapie bei 1573 verwertbaren Fällen waren 997 Darmerkrankungen, 243 Erkrankungen des Respirationstraktus u. 210 Scharlachfälle. An Nebenwrkgg. wurden beobachtet: 147mal Erbrechen, 45mal Hämaturie u. Albuminurie, 20mal Exantheme, 15mal Cyanosen u. Leukopenien, 1mal Paresen, 3mal Konjunktivitis, 2mal Gesichtserytheme. Insgesamt bei 1573 Fällen 14,9% Nebenwrkgg., die sich auf die einzelnen Sulfonamide wie folgt verteilen: *Debenal M* 190 Fälle 20,6%, *Debenal* 240 Fälle 15,4%, *Cibazol* 194 Fälle 12,9%, *Pyrimal* 642 Fälle 9,7%, *De-Ma* 77 Fälle 24,7%, *Albucid* 81 Fälle 21,0%, *Globucid* 89 Fälle 18,0%, *Euvernil* 61 Fälle 4,9% u. *Resulfon* 73 Fälle 2,7%. Als statist. gesichert werden die Differenzen zwischen *Pyrimal* u. *Debenal M*, sowie die zwischen *Resulfon* u. *Euvernil* einerseits u. *De-Ma* andererseits betrachtet. *Pyrimal M* u. *De-Ma* werden als schädlicher als die älteren Sulfonamide, bes. für die Niere betrachtet. Dabei wird neben der mechan. Schädigung auch eine allerg., vielleicht durch die augenblicklichen Verhältnisse begünstigte Schädigung bes. der Nieren angenommen. Für die Schädigungen ist mehr die Art des verwendeten Sulfonamides als die Dosierung wesentlich. (Durchschnittliche Tagesdosis = 0,1—0,4 g je kg.) Auch das Alter der Patienten spielt eine Rolle. Die Pnthogenese der einzelnen Nebenwrkgg. wird diskutiert. (Ärztl. Wschr. 3. 521—24. 15/9. 1948. Hamburg-Eppendorf, Univ., Kinderklinik.) 120.4619

E. Bruens, *Über die örtliche Sulfonamidbehandlung schwerer exogener intraokularer Infektionen.* (Vorläufige Mitteilung.) Kurze Notiz über 6 Fälle schwerer intraokularer Infektionen, die durch intensive lokale Anwendung von Sulfonamiden (*Marfanil*, *Prontalbin*, *Eleudron* u. bes. gut *Globucid*) beeinflusst wurden. Die Mittel wurden in möglichst großer Menge unter Ober- u. Unterlid eingebracht. Nach 8 Stdn. Verbandwechsel u. neuerliche Applikation. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 113. 173—74. 1948. Wiedenbrück.) 120.4619

Fritz Müller, *Beitrag zur Therapie der weiblichen Gonorrhöe.* Vf. empfiehlt die allg. Anwendung der Kombination von Sulfonamid- u. Fieberbehandlung bei der Gonorrhöe der Frau. Er selbst führt diese wie folgt durch: in der 1. Woche 2 perorale oder parenterale Sulfonamidstöße mit *Cibazol*, *Eleudron* oder *Albucid*. In den anschließenden 2 Wochen 6 „Fieberspritzen“ (*Arthigon* intravenös steigend von 1 cm

schwach bis 2 cem stark oder, weil besser u. billiger, neuerdings *einfachen* bzw. *viereckigen Typhusimpfstoff* der BEHRINGWERKE, beginnend mit 0,25 cem intravenös u. je nach Rk. jeweils um 0,25 cem gesteigert), zweckmäßig kombiniert mit intramuskulären Injektionen von *Olyptol* oder *Olobimthin*. Unter dieser Behandlung überraschend schneller Rückgang von Beschwerden u. Infiltraten, oft ohne Ausbildg. von Verwachsungen. Wünschenswert ist die Frühdiagnose der Gonorrhöe, denn veraltete Fälle reagieren erheblich schlechter. Eine gynäkolog. Unters. ist ohne Fahndung auf Gonokokken nicht als vollständig zu betrachten. (Aerztl. Wschr. 3. 530—31. 15/9. 1948. Berlin-Charlottenburg, Reichsstr. 105.) 120.4619

**Friedrich-Karl Friederiszick**, *Zur Frage der Sulfonamidbehandlung der Keuchhustenpneumonie*. Die Keuchhustenpneumoniefälle der Klinik aus den Jahren 1940 bis 1947 werden zusammengestellt u. in sulfonamidbehandelte u. nicht mit *Sulfonamiden* behandelte Fälle getrennt. Im einzelnen war die Mortalität bei 83 Fällen unter 1 Jahr 68,7%, bei 76 Fällen über 1 Jahr 22,4% unter *Sulfonamid*behandlung; ohne solche war sie bei 24 Fällen unter 1 Jahr 83,3% u. bei 11 Fällen über 1 Jahr 45,6%. Statist. Durchrechnung zeigt, daß die Differenzen nicht genügen, eine Überlegenheit der *Sulfonamid*behandlung zu beweisen. Auch das von LAGRÉZE (vgl. C. 1947. 472) beigebrachte Material reicht, selbst wenn man es mit den Würzburger Zahlen addiert, nicht zu statist. gesicherten Ergebnissen aus. Als *Sulfonamide* kamen in Anwendung: *Eubasin* 53 Fälle, *Sulfathiazol* (78), *Albucid* (1), *Globucid* (7), *Badional* (13) u. *De-Ma* (5). Dosierung wechselnd, meist 0,3 g je kg, Behandlungsdauer meist 5—6 Tage. Die Keuchhustenmortalität war bei Mädchen größer, sie zeigte Maxima im Sommer u. Winter, Minima im Frühjahr u. Herbst. Es handelte sich hier durchweg um schwere, oft noch durch weitere Komplikationen oder durch Masern, Scharlach, Varicellen, Dyspepsie, Rachitis oder Hautinfekte komplizierte Fälle. (Med. Klin. 43. 515—17. Sept. 1948. Würzburg, Univ., Kinderklinik.) 120.4619

**H. Malluche**, *Die Behandlung des Lungenabszesses. Beitrag zur Sulfonamid- und Penicillintherapie*. Vf. bespricht kurz die bisher bei der Behandlung von Lungenabszessen üblichen therapeut., medikamentösen u. chirurg. Maßnahmen. Es wird dann ein Fall geschildert, der zunächst unter der Fehldiagnose Lungentuberkulose einer Pneumothoraxbehandlung unterworfen wurde. Nach Feststellung des Lungenabszesses wurde mit 2 *Supronal*stößen (129 g in 15 Tagen u. 51 g kombiniert mit *Salvarsan* in 11 Tagen) behandelt; der 1. Stoß wirkte günstig, ohne jedoch eine entscheidende Wendung zu erreichen, beim 2. war die Wrgk. schon schwächer. Es wurde daher in 2 weiteren Stößen mit *Penicillin* behandelt (jeweils 200 000 E. in 4 Gaben zu 50 000, die erste erste in die Umgebung des Abszesses [bei der 2. Kur in den Abszeß], die übrigen intramuskulär). Zusätzlich wurde aspirierter Eiter injiziert. *Penicillin* bewirkte nur vorübergehende Besserung. Auf die Eiterinjektion (Autovaccine) wird auftretendes Fieber zurückgeführt, u. außerdem wurde durch die Punktion auch eine Pleuritis ausgelöst. Die 6 Wochen später erfolgende Spontanheilung wird mehr auf die Stärkung der Abwehrlage durch die Pleuritis u. die Eiterinjektion als auf die medikamentöse Therapie bezogen. (Med. Klin. 43. 509—12. Sept. 1948. Falkenstein, Taunus, Landesheilstätte.) 120.4619

**R. M. Fry, R. E. Jones, B. Moore, M. T. Parker und S. Thomson**, *Behandlung von Typhusbacillenträgern mit Penicillin und Sulfathiazol*. Nach Feststellung der Sensitivität der betreffenden Stämme (16) von *Salm. typhi* gegen *Penicillin* (I) u. *Sulfathiazol* (II) in vitro u. dem Nachw., daß bakteriostat. wirksame Mengen I in der Galle auftraten, wurden 17 chronische Bacillenträger nach 3 verschied., 3—21 Tage dauernden Therapie-schemen behandelt. Die Gesamtdosis betrug 28 000 000—120 000 000 E. I u. 25—90 g II, die höchste Tagesdosis 40 000 000 E. I u. 12 g II. Das Ergebnis waren 3 scheinbare Erfolge, das heißt es waren 36 bzw. 48 Wochen nach Behandlungsende bei 3 Patienten noch keine Typhusbacillen nachweisbar, während die restlichen 14 vorwiegend nach 2 Wochen wieder positiv waren. (Brit. med. J. 1948. II. 295—96. 7/8. 1948.) 456.4619

**H. M. Willenbücher**, *Zur Folsäurebehandlung der Agranulocytose*. Kurzer klin. Bericht über einen Fall schwerer Agranulocytose mit nekrotisierender Angina, der auf Behandlung mit 40 g *Tibatin* u. eine Million E. *Penicillin* nicht ansprach, durch täglich 40 mg *Folsäure* (*Folvite-Tabletten*) an 2 Tagen u. anschließend 20 mg täglich unter Weiterbehandlung mit *Penicillin* außerordentlich rasch u. gut beeinflusst wurde. Trotz der erheblichen Besserung des Blutbildes u. der Sternalpunktate erfolgte Tod an allg. Miliartuberkulose. (Aerztl. Wschr. 3. 531—32. 15/9. 1948. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenhaus.) 120.4619

**Stéphane Thieffry**, *Meningeale Infektionen durch den Coccobacillus Pfeiffer beim Kind und Streptomycin*. Die Prognose der Meningitis durch den *Coccobacillus Pfeiffer* ist durch die Therapie mit Sulfonamiden u. gleichzeitige Gabe von *Penicillin* zweifellos verbessert worden. Bei der Behandlung mit *Streptomycin* ist das Ausmaß der Heilung abhängig von der frühzeitigen Diagnose, der Intensität der Behandlung u. im gewissen Maße von ihrer Ausdehnung über die ganze notwendige Zeit bis zur völligen Sterilisation der Meningen. Ratsam ist es, die Heilung nicht eher festzustellen, bevor man sich nicht durch Encephalographie (Gas) von der freien Zirkulation der basalen Schlingengefäße überzeugt hat. — Vor der Ära der Antibiotica war die Mortalität 100%. *Streptomycin* ist *in vitro* u. *in vivo* das zur Zeit wirksamste Mittel gegen den *Coccobacillus Pfeiffer*. Bericht über 8 Fälle (5 im Alter von 17 u. 3 von 16, 19 u. 26 Monaten zur Zeit der Feststellung der Meningitis). Täglich im Mittel 50 000 E./kg, lokal u. intrachoroideal in 1 u. 2 Gaben von 25—50 000 E. u. in einigen Fällen in den Ventrikel 5—20 000 E. bei Leptomeningitis purulenta. Dabei 3 Todesfälle, davon einer mit foudroyanter Septicämie. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1480—83. 18/6. 1948. Paris.) 325.4619

**Henry Dale**, *Antihistaminsubstanzen*. Vf. entwickelt die Geschichte der Histaminforschung seit 1910 u. erörtert in diesem Zusammenhang mehrere Probleme, deren Lösung für die Beurteilung der Wrkg. u. vernünftigen Anwendung von *Antihistaminen* (I) wesentlich ist. Die Wirkungsrelativität von I bei verschied. Allergien ist anscheinend abhängig von *Histamin* (II) verschiedenartiger Herkunft, dem man die Bezeichnung „intrinsic“ bzw. „extrinsic“ gegeben hat. Eine Klärung u. Abgrenzung dieser beiden Begriffe durch entsprechende Experimente ist notwendig. Es ist ebenfalls unklar, in welcher Weise II von Geweben abgegeben wird, als freie Lsg. oder in Verb. mit größeren Molekülen. Falls die Theorie stimmt, daß II infolge einer Störung des Protoplasmakoll. frei wird, muß festgestellt werden, ob es sich dabei um einen direkten Vorgang handelt, oder ob gleichzeitig ein Enzymsyst. in Aktion tritt, wodurch II erst frei wird. Auch die Kenntnisse darüber, in welcher Form II im Blut zirkuliert, ist ungenügend. Nach den Arbeiten von CODE (J. Physiology 89. [1936.] 257. 90. [1937.] 349) scheinen die Eosinophilen vor allem die Träger des Bluthistamins zu sein. Bzgl. der analyt. Meth. muß bewiesen werden, ob das nachgewiesene II in gleicher Menge in der Originalprobe des Blutes oder anderen Materials vorhanden war, da die Möglichkeit besteht, daß II durch Eiweißhydrolyse entweder durch Enzyme oder durch Erhitzen mit Säure entsteht. Schließlich ist für die Anwendung von I die Kenntnis wichtig, welche Rolle II bei der Vasodilatation im Zusammenhang mit n. physiol. Vorgängen spielt. (Brit. med. J. 1948. II. 281—83. 7/8. 1948.) 456.4623

**H. Baumann**, *Zur intracutanen Injektionsbehandlung chronischer Gelenkerkrankungen mit hochverdünnter Schwefelsäure*. Kurzer Erfolgsbericht über homöopath. Behandlung verschied. Gelenkerkrankungen mit *Acidum sulfuricum* D 8 bis D 12. Die Injektionen, denen 0,25—0,5% *Novocainbase* zugesetzt wurde, wurden intracutan in der Gegend der erkrankten Gelenke gemacht, meist mehrere zu je 0,25 com. Arthrosen sprachen in der Regel gut an, während Infektarthritiden u. Folgezustände früher durchgemachter akut-arthritis. Prozesse, ebenso auch myalg. u. myosit. Zustände kaum reagierten. Als Nebenwrkg. wurde einmal Verstärkung der lokalen Beschwerden u. einmal ein Ekzem beobachtet. (Hippokrates 19. 246—52. Aug. 1948. Stuttgart, Robert-Bosch-Krankenhaus.) 120.4628

**A. W. Woodruff**, *Stickstofflost bei Polycythaemia vera*. Bericht über einen Fall, bei dem eine Dosis von 0,1 mg/kg Körpergewicht Methyl-bis-( $\beta$ -chloräthyl)-aminhydrochlorid am 3., 8., 19., 23., 28., 37., 43., 57. u. 64. Behandlungstage intravenös injiziert wurde. Jeder Injektion folgten Nausea u. Erbrechen. Die Erythrocyten u. Hämoglobin sanken auf n. Werte, während sich die Leukoocyten von 35 000 auf 20 000 verringerten. Die ursprünglich hohen patholog. Werte stellten sich jedoch am Ende der Behandlung wieder ein. Die bestehende Splenomegalie blieb unbeeinflußt. Das Ergebnis deckt sich mit den ebenfalls therapeut. unbefriedigenden Unters. von WILKINSON über Stickstofflost (C. 1948. I. 132). (Brit. med. J. 1948. II. 299. 7/8. 1948.) 456.4628

**Kurt Röschl**, *Über Erfahrungen mit dem flüssigen Hautreinigungsmittel „Klingal“*. *Klingal* ist ein Hautwaschmittel der Firma „BIOCHEMISCHE ERZEUGNISSE“, Wagenbühl, Allgäu; es ist eine klare gelbliche, viscosa Fl. u. besteht aus *Alkylsulfonaten* u. beigemengten *Gerbstoffen*.  $pH$  9,1, bei Verdünnung 1:10  $pH$  8,4, bei Verdünnung 1:50  $pH$  8,0. 200 Lappchenproben ergaben nur bei 3 akuten Ekzemen in bis zu 50%ig. Lsg. leichte Reizwirkungen. Als Hautreinigungsmittel bewährte sich das Präp. sowohl bei

Gesunden, wie auch bei zahlreichen Dermatosen, bes. auch bei 81 Fällen subakuter u. chron. Ekzeme. Bes. gut war es als Kopfwaschmittel geeignet. Hier beseitigt es, unverd. angewendet, Verfilzungen u. Verkrustungen, sowie auch Salbereste, ohne Glanz u. Geschmeidigkeit der Haare zu beeinträchtigen. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 481—84. 1/12. 1948. Erlangen, Univ., Hautklinik.) 120.4628

**Hans Knothe**, *Über Botulismus*. Kurzer Bericht über die Untersuchungsergebnisse bei der Nachprüfung einer Häufung von Botulismuserkrankungen im Bereich des Medizinaluntersuchungsamtes Kiel. Als Ursachen wurden Fischkonserven u. selbst eingemachte Bohnen ermittelt. Auf die Notwendigkeit der Überwachung der Konservindustrie u. der Einhaltung der notwendigen Sorgfalt bei der Konservierung von Lebensmitteln im Haushalt wird nachdrücklich hingewiesen. (Aerztl. Wschr. 3. 534—35. 15/9. 1948. Kiel, Univ., Hygien. Inst.) 120.4650

**D. C. Sinclair**, *Die klinischen Erscheinungen der Lostvorgiftung beim Menschen*. In den Tropen wurden an 438 vorwiegend durch Gasmasken geschützten Freiwilligen Verss. mit Lost (Mustard) angestellt, bei 320 mit gasförmigem, bei 118 mit fl. Lost durch direkten Kontakt. Bei den „gasförmigen“ u. „fl.“ Fällen keine tox. Symptome, wenn das Trauma lediglich in einem Hauterythem bestand oder die „verbrannte“ Hautfläche weniger als 20 qcm betrug. Im ganzen zeigten sich bei 102 ein oder mehrere tox. Symptome. Unter diesen klagten über Nausea 60(%), Kopfschmerzen 41, Mattigkeit 38, Schlaflosigkeit 30, Erbrechen 19, Anorexie 19, Leibscherzen 14, Durchfälle 11, Tremor 7, Vertigo 6, Tachypnoe 5. Allg. tox. Symptome traten auf bei 65(%) nach 24 Stdn., bei 81 nach 48 Stdn., bei 94 vor dem 6. Tag. Ein Zusammenhang zwischen der Schwere der Hautverbrennungen u. den allg. Vergiftungserscheinungen schien nicht zu bestehen. Veränderungen des Blutes bestanden im Absinken der Leukocytenzahl u. Verkürzung der Koagulationszeit. Die tox. Erscheinungen waren zweifellos auf die Resorption von Lost durch die Haut zurückzuführen. Über den eigentlichen Aktionsmodus u. die spezif.-tox. Wrkg. ist nichts bekannt. Abgesehen von lokalen Hautschäden schien Nausea, Erbrechen u. Kopfschmerz vor allem für die individuelle Aktionsunfähigkeit verantwortlich. (Brit. med. J. 1948. II. 290—94. 7/8. 1948. Oxford, Univ.) 456.4650

M. Digby Leigh and M. Kathleen Belfon, *Pediatric Anesthesia*. New York: Macmillan Co. 1948. (240 S. m. 84 Abb.) \$5,50.

Schoen, *Indikationen zur Röntgen- und Radlumbbehandlung*. Bad Wörlishofen: E. Banaschewski. 1948. (120 S.) DM 7,50.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**E. Mühle**, *Krankheitserscheinungen und Schadbilder an weiteren Lippenblütlern und ihre Erreger*. (Vgl. C. 1949. I. 322.) Behandelt werden *Salvia*, *Thymus* u. *Valeriana*. (Pharmazie 3. 83—84. Febr. 1948. Leipzig.) 306.4782

**Ralf A. Mayer**, *Sarothamnus scoparius W. (Spartium scoparium L.), Besenginster, und seine Beziehungen zum Herzkreislaufsystem*. Übersichtsbericht über Botanik, Inhaltsstoffe u. pharmakol. Wirkung. (Pharmazie 3. 75—81. Febr. 1948. Mühlhausen; Thür.) 306.4782

**J. Klosa**, *Über den Wert von Destillatwässern*. Bei der Gewinnung von äther. Ölen durch Wasserdampfdest. fallen Destillatwässer an, auf deren Eignung für die Therapie hingewiesen wird. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 74—78. März 1948. Udersleben/Kyffhäuser, Organ.-chem. Labor.) 306.4790

**Hans Vogt**, *Das Adsorptionsvermögen von Kohle und anderen Stoffen gegen 8-Oxychinolin in wässriger Lösung als Adsorbendum*. 8-Oxychinolin wurde für die Unters. gewählt, weil es wegen seines amphoteren Charakters eine Prüfung des Adsorptionsvermögens bei wechselndem  $pH$  gestattet u. andererseits leicht durch Bromieren u. jodometr. Titration bestimmt werden kann. Die Menge des gebundenen Adsorbendum steigt mit zunehmendem  $pH$  an. Beim Vgl. von Aktivkohle, Silicagel,  $Al_2O_3$  u. weißem Ton als Adsorbens zeigt Aktivkohle bei weitem das größte Adsorptionsvermögen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 38—44. Febr. 1948. Kiel, Univ., Pharmazeut. Inst.) 306.4804

**H. Auerhoff**, *Über die Herstellung von Aqua Amygdalarum amararum*. Nach DAB VI wird *Aqua amygdalarum amararum* (I) durch Lösen von Benzaldehydcyanhydrin hergestellt. Letzteres ist nicht haltbar u. zers. sich zu Benzoin u. Benzaldehydbis-( $\alpha$ -cyanbenzyl)-acetal. Vf. schlägt daher vor, I aus getrennten Legg. von Benzaldehyd, KCN u. Weinsäure durch Mischen herzustellen. Nach dreitägigem Stehen weist das

Präp. den zulässigen Maximalgeh. an freier HCN auf. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 129. Mai 1948. Würzburg, Univ., Pharmazcut. Inst.) 306.4806

Fritz Neuwald, *Eine Deutung der Ursache der Wirksamkeitssteigerung der Folia Digitalis und ihrer Zubereitungen*. Unterss. von CHEN (Annu. Rev. Physiol. 7. [1946.] 683 u. J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. [1947.] 273) zeigten, daß von den herzwirksamen *Digitalisglykosiden*, die das gleiche Aglykon besitzen, in der Regel die Wrkg. bei Katzen um so geringer ist, je mehr Zuckermoll. sie besitzen. Vf. vermutet daher die Ursache von Wirkungssteigerungen von *Folia Digitalis* u. ihren Zubereitungen in der enzymat. Spaltung der gemeinen Purpureaglykoside (STOLL u. KREIS, *Holv. chim. Acta* 18. [1935.] 120) in die glucoseärmeren Glykoside der *Digitoxinstufe*. (Bot. oecan. [Hamburg] 1. 16—18. Juli 1948. Hamburg, Univ., Pharmakolog. Inst. u. Staatsinst. für angew. Botanik.) 273.4806

Fritz Neuwald, *Über die Wirksamkeitssteigerung von getrockneten Digitalisinfusen*. Inhaltlich ident. mit der vorst. referierten Arbeit. (Pharmazie 3. 81. Febr. 1948.) 306.4806

Heinz Zeller, *Tabellarische Übersicht der Austauschmöglichkeiten von Arzneispezialitäten (Hormon-, Vitamin- und Fermentpräparate)*. Nachtrag zu der C. 1948. II. 236 referierten Arbeit. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 87. 260. Okt. 1947. Koblenz.) 149.4816

Heinz Zeller, *Tabellarische Übersicht der Austauschmöglichkeiten von Arzneispezialitäten*. II. Mitt. *Präparate zur unspezifischen Reizkörpertherapie und zur aktiven und passiven Immunisierung*. (I. vgl. C. 1948. II. 236 u. vorst. Ref.) (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 7—12. Jan. 1948.) 149.4816

Lloyd C. Miller, T. J. Becker und M. L. Tainter, *Die quantitative Auswertung spasmolytisch wirksamer Drogen in vitro*. Angabe einer neuen Berechnungsmeth. zur vergleichenden Unters. unbekannter Spasmolytica durch Vgl. mit bekannten Standardstoffen (Papaverin oder Atropin) an z. B. durch BaCl<sub>2</sub>, Histamin oder Acetylcholin erzeugten Spasmen. Anwendbar an allen nach der MAGNUS-Meth. arbeitenden Präpp. (z. B. Moerschweinchendarm, Kaninchendarm, Uterus). Durch Einführung des Begriffes  $pp = \text{reziproker Logarithmus des Lösungsverhältnisses}$  ( $pp\ 2,0$  entspricht z. B. der Konz. einer Lsg. 1:100) werden Verhältniszahlen geschaffen, die leicht graph. verwertet u. tabellar. verglichen werden können. Sie ermöglichen direkten zahlenmäßigen Vgl. der Wirkungsgrößen verschied. Stoffe in bezug auf den gemeinsamen Standardstoff. Dadurch können die in verschied. Laborr. u. von verschied. Untersuchern zu verschied. Zeiten gewonnenen Befunde zahlenmäßig verglichen werden. Als Beispiel werden die Wrkgg. von *Benadryl* u. *Pyribenzamin* gegen Papaverin als Standard verglichen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 260—68. März 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthorp Res. Inst.) 441.4880

\* N. V. Orgachemia, übert. von: S. Goldschmidt, *Therapeutisch aktive Benzolsulfonamide*. Es ist die Herst. von Verb. der allg. Zus.  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOY}$  beschrieben, worin X NH<sub>2</sub> oder eine in eine NH<sub>2</sub>-Gruppe überführbare Gruppe u. Y einen Benzolkern bedeutet, der in 2-Stellung durch denselben Rest X substituiert ist (die 2-Stellung ist wichtig, da weder die 3- noch die 4-Verb. als Arzneimittel geeignet sind). Ein bes. geeignetes Verf. zur Herst. dieser Verb. besteht darin, daß man Benzolsulfonamide oder ihre Derivv., die eine acylierte NH<sub>2</sub>-Gruppe oder eine NO<sub>2</sub>-Gruppe in 4-Stellung enthalten, mit Benzoylchloriden behandelt, die in 2-Stellung einen in eine NH<sub>2</sub>-Gruppe leicht überführbaren Rest tragen. — Unter Schütteln versetzt man 23 (g) o-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COCl in 50 ccm trockenem Pyridin mit 25 p-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, läßt das Gemisch 3—4 Stdn. stehen, erhitzt 1 Stde. bei 50—60°, gießt in viel W., läßt 12 Stdn. mit Entfärbungskohle stehen, säuert die filtrierte Fl. mit konz. HCl bis zu einem pH-Wert 3 an, saugt den Nd. ab u. trocknet. Man erhält 31,5 N<sup>4</sup>. *Acetyl-N<sup>2</sup>-2-nitrobenzoylsulfanilamid*, F. 255—257° (260—261° nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig). 31,5 der Acetylverb. kocht man mit 430 (ccm) A., 90 H<sub>2</sub>O u. 90 HCl (D. 1,19), bis alles gelöst ist, gießt die Lsg. in ein Gemisch von Eis u. NaOH u. saugt den Nd. ab. Man erhält N<sup>1</sup>-2-Nitrobenzoylsulfanilamid (III). 20 III in der berechneten Menge verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gießt man in eine Suspension von Fe(OH)<sub>3</sub>, die man aus 124 FeSO<sub>4</sub>, 400 H<sub>2</sub>O u. 87 ccm 10,4nNaOH herstellt, kocht u. filtriert. Durch Neutralisieren mit HCl erhält man aus dieser Lsg. N<sup>1</sup>-(2-Aminobenzoyl)-sulfanilamid, F. 178°, nach dem Umkrystallisieren aus A. oder erneutem Lösen in 2nHCl u. anschließendem Neutralisieren. (Holl. P. 60 705, ausg. 15/3. 1948.) 813.4806

\* Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, *Verbesserungen bei der Herstellung substituierter Diamine*. Es wird die Herst. therapeut. wirksamer substituierter Äthylen-



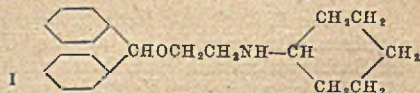
diamine der allg. Zus.  $C_6H_5N(C_2H_4OR)C_2H_4N(CH_3)_2$ , worin R Alkyl oder Aralkyl bedeutet, beschrieben. — Im Verlauf von  $\frac{3}{4}$  Stdn. trägt man 28 (g)  $C_12H_{17}N(CH_3)_2$  in Ae. bei  $140^\circ$  unter allmählicher Abdest. von Ae. in 86  $C_6H_5NHC_2H_4OC_2H_5$  ein, erhitzt das Gemisch eine weitere Viertelstde. auf  $140^\circ$ , behandelt mit  $H_2O$  u. überschüssiger NaOH, extrahiert mit Ae., treibt den Ae. ab u. destilliert. Man erhält 22  $C_6H_5N(C_2H_4OC_2H_5)C_2H_4N(CH_3)_2$ , Kp.<sub>4,5</sub> 132—136°; HCl-Salz, F. 131°. — Erhitzt man 17  $C_6H_5NHC_2H_4N(CH_3)_2$  (I) mit 52  $C_6H_5CH_2OC_2H_4Cl$  2 Stdn. bis  $150^\circ$ , so wird  $C_6H_5N(C_2H_4OCH_2C_6H_5)C_2H_4N(CH_3)_2$ , Kp.<sub>12</sub> 209—212°, erhalten. — Man rührt 50 I mit 13 85%ig.  $NaNH_2$  u. gibt tropfenweise bei Temp. unter  $40^\circ$  44  $CH_3OC_2H_4Br$  hinzu, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde. bis  $100^\circ$ , unterbricht das Erhitzen u. setzt das Rühren noch 1 Stde. fort. Man erhält  $C_6H_5N(C_2H_4OCH_3)C_2H_4N(CH_3)_2$ , Kp.<sub>4</sub> 133—139°; HCl-Salz, F. 122°. — Nach E. P. 604 680 setzt man Verbb. wie I mit einem Aldehyd in Ggw. eines Red.-Mittels um. — 16,4 I erhitzt man mit 10  $(CH_3)_2CHCH_2CHO$  u. 15 ccm 98%ig.  $HCO_2H$  3 Stdn. unter Rückfluß, behandelt das Gemisch mit überschüssiger KOH, extrahiert mit Ae., treibt den Ae. ab u. destilliert. Man erhält 6  $C_6H_5N[CH_2CH_2CH(CH_3)]C_2H_4N(CH_3)_2$ , Kp.<sub>12</sub> 145—148°. — Man erhitzt 16,4 I, 10,6  $C_6H_5CHO$  u. 25 ccm 98%ig.  $HCO_2H$  1,5 Stdn. bis  $200^\circ$  im Autoklaven, dest. die überschüssige Säure ab, behandelt den Rückstand mit  $H_2O$ , säuert mit HCl an, extrahiert das neutrale Prod. mit Ae., macht die wss. Schicht mit überschüssiger KOH alkal. u. extrahiert mit Aether. Man erhält  $C_6H_5N(CH_2C_6H_5)C_2H_4N(CH_3)_2$ , Kp.<sub>1,5</sub> 150—155°; HCl-Salz, F. 205—207°. (E. PP. 604 679 u. 604 680, ausg. 8/7. 1948.)

813.4806

Wyeth Inc., Philadelphia, übert. von: William F. Bruce, Havertown, und Joseph Seifter, Willow Grove, Pa., V. St. A., *Substituierte Glycinamide* der allg. Zus.  $R_1NHC_2CONHR_2$ , worin  $R_1$  einen Aralkylrest mit Alkylketten von 3 C-Atomen u.  $R_2$  einen Diarylalkylrest bedeutet, u. die man durch Umsetzen eines Chloracetamids der Zus.  $ClCH_2CONHR_2$  mit einem geeigneten prim. Amin  $R_1NH_2$  erhalten kann, besitzen je nach ihrem Aufbau eine dem Cocain überlegene *lokalanästhet. Wrkg.*, können aber auch von *spasmod. oder antispasmod. Wirksamkeit* bei bedeutend geringerer Toxizität als Cocain sein. — Eine Lsg. von 13 (g) N- $\alpha$ -Chloracetodiphenylmethylamin (F. 128—129°) (erhältlich aus Diphenylmethylamin u. Chloracetylchlorid in Bzl.) u. 6,75 dl-Amphetamin erhitzt man in 60 ccm n-Butanol zusammen mit 6 Na-Carbonat 12 Stdn. unter Rückfluß, filtriert, konz. im Vakuum u. destilliert. Man erhält 14  $\alpha$ -(*Methyl-2-phenyläthylamino*)-N-diphenylmethylacetamid, blaßgelbes viscoses Öl, Kp.<sub>0,2</sub> 237—240°. — Beschreibung verschied. Verabreichungsmethoden. (A. P. 2449 638 vom 10/5. 1946, ausg. 21/9. 1948.)

813.4806

Parke, Davis & Co., Detroit, Mich. übert. von: George Rieveschl jr., Große Pointe Woods, Mich., V. St. A.,  $\beta$ -Cyclohexylaminoäthylbenzhydryläther der Zus. I u. seine Salze erhält man durch Umsetzen eines  $\beta$ -Halogenäthylbenzhydryläthers mit Cyclohexylamin (II) u. Behandlung des erhaltenen I mit alkohol. oder äther. Säurelösungen. — 29,1 (g)  $\beta$ -Bromäthylbenzhydrylbromid u. 96,8 II erhitzt man 70 Stdn. auf dem Dampfbad. Nach 10 Min. beginnen sich Krystalle des Cyclohexylaminhydrobromids abzuscheiden. Nach beendeter Rk. wird das überschüssige II abdest., der Rückstand mit 300 ccm W. u. 300 ccm Ae. behandelt u. werden die beiden Schichten voneinander getrennt. Man wäscht die äther. Schicht mehrere Male mit W., extrahiert die äther. Schicht mit verd. HCl, macht die Base aus der sauren Lsg. mit 10%ig. NaOH-Lsg. frei, extrahiert sie mit Ae., trocknet die Ae.-Lsg. u. treibt den Ae. ab. Die rohe freie Base kann durch Dest. im Vakuum gereinigt werden (Kp.<sub>1</sub> 186—198°), oder kann unmittelbar in ein saures Salz übergeführt werden. So gibt man 10 der rohen freien Base langsam unter Rühren in eine warme Lsg. von 4,3 Oxalsäuredihydrat gelöst in 26 ccm Isopropanol. Beim Abkühlen des Gemisches fällt das saure Oxalat von I als weiße krystalline M. aus. Sie kann noch durch Umkrystallisieren aus Isopropanol gereinigt werden. Löst man 12 der dest. freien Base in einer kleinen Menge Ae. u. behandelt dann mit einem Überschuß an alkohol. HCl, so erhält man das Hydrochlorid von I, Krystalle aus einem absol. A.-Pae.-Gemisch, F. 168—169°. Die erhaltenen Verbb. besitzen *antispasmod. Eigg.* u. sind 5—6mal wirksamer als Papaverin. Die erhaltenen Verbb. können auch als *lokalanästhet. Mittel* Verwendung finden. — Den  $\beta$ -Bromäthylbenzhydryläther kann man wie folgt erhalten: Man erhitzt 494 Benzhydrylbromid, 206 wasserfreies  $Na_2CO_3$  u. 313 Äthylbromhydrin 8 Stdn. unter Rühren bei  $120$ — $130^\circ$ .  $CO_2$  wird während der Rk. entwickelt. Man gibt dann 500 ccm Bzl. unter Rühren hinzu, filtriert den Nd. ab u. wäscht mit Benzol. Nach dem Abtreiben des Bzl. u. der



Dest. im Vakuum erhält man den  $\beta$ -Bromäthylbenzhydryläther, Kp.<sub>2</sub> 169—172°. (A. P. 2 437 711 vom 5/8. 1946, ausg. 16/3. 1948.) 813.4806

\* American Cyanamid Co., *Thiouracile*. Derivv. von 6-Propyl-2-thiouracil, die zur Behandlung von Thyreotoxikose geeignet sind, können nach verschied. Verff. hergestellt werden. — 39,5 (g)  $\beta$ -Oxocaprinsäureäthylester, 26,64 Thioharnstoff (I) u. 34 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in 255 cem absol. A. erhitzt man 7 Stdn. unter Rückfluß u. löst den Rückstand nach der Dest. in 250 cem W., das 40 cem konz. HCl u. 5 cem Eisessig enthält. Aus dem gekühlten Gemisch erhält man 6-Propyl-2-thiouracil, F. 218—219° nach dem Umkrystallisieren aus sd. Wasser. — 6-Isopropyl-2-thiouracil, F. 179—180°, erhält man durch 6std. Erhitzen von 7,9 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 5,3 I u. 6,8 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in 50 cem absol. A. unter Rückfluß, Entfernen des Lösungsm. durch Dest., Lösen des Rückstands in 40 cem wss. HCl, Kühlen u. Umkrystallisieren des ausgefallenen Prod. aus sd. Wasser. (E. P. 604 179, ausg. 29/6. 1948.) 813.4806

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Herstellung von Ascorbinsäure aus ihren Alkalisalzen*. Man wendet diese bei der Zerlegung mit Säure in möglichst reiner Form an. Werden die Salze durch Behandlung eines Ketogulonsäureesters mit einer alk. reagierenden Na- oder K-Verb. hergestellt, so setzt man vor, während oder nach der Herst. W. u. einen aliph. Alkohol in solchem Mengenverhältnis zu, daß das ascorbinsäure Alkali in dem Rk.-Prod. in völlig oder prakt. völlig ungelöster Form vorliegt. — Beispiel. (F. P. 929 753 vom 25/6. 1946, ausg. 7/1. 1948.) 832.4809

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Herstellung von Ascorbinsäure durch Erhitzen von l-Ketogulonsäureestern in einem Medium, das aus einem organ. Lösungsm. u. oder Dispergiermittel (Methyl-, Äthyl-, Butylalkohol, Glykol, Glycerin, Paraffinöl usw.) besteht, vorzugsweise auf 100—180° unter Ausschluß von O<sub>2</sub>*. — Beispiele für die Umsetzung des *Methylesters*. (F. P. 929 752 vom 25/6. 1946, ausg. 7/1. 1948.) 832.4809

Erich Aye, *Arzneispezialitäten nach Indikationsgebieten*. Ein Leitff. für Ärzte u. Apotheker. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlags-Gesellschaft. 1949. (367 S.) 8°. DM 12,50.

H. Czetsch-Lindenwald, *Pharmazeutische Technologie*. Ein Leitfaden der Galenik und der industriellen Herstellung von Arzneimitteln. Wien: Springer. 1948. (VII+222 S. m. 95 Abb.) 8°. S 44,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

J. Huré, *Apparatur zur Lösung oder kontinuierlichen Extraktion mittels leichterer Lösungsmittel als Wasser*. Anwendung auf Uranylнитrat. Beschreibung u. Skizze eines Extraktionsapp., bestehend aus einem Kolben, in dem das Lösungsm. verdampft wird; die Dämpfe gehen durch einen Kühler, das Kondensat tritt durch eine Fritte in den eigentlichen Extraktor (50—800 cem), wo sich in vorliegendem Falle das feste Uranylнитrat oder seine wss. Lsg. befinden, u. geht am oberen Ende ab durch eine zweite Fritte in einen zweiten Extraktor, wo eventuell Dekantation oder Waschung durchgeführt werden kann, um wieder in den Ausgangskolben zurückzukehren. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1149—50. Nov./Dez. 1948. Commissariat à l'Énergie Atomique, Serv. de Chim. Gén.) 259.5034

Milton T. Bush und Paul M. Densen, *Systematische Mehrfachfraktionierextraktionsverfahren*. Im Anschluß an die bei Unters. des Stoffwechselverh. von Anästhetica der Barbitursäurereihe von CRAIG (zuletzt CRAIG u. Mitarbeiter, J. biol. Chem. 168. [1947.] 665. 687) entwickelten Verff. der systemat. Fraktionierung u. Extraktion wird hauptsächlich zwecks Abtrennung von Substanzen aus komplexen biolog. Gemischen die Analyse von Gemischen organ. Substanzen mittels diskontinuierlicher mehrfacher Fraktionierung-Extraktion mathemat. behandelt. Für ein Gemisch von 2 Verb. mit den Verteilungskonstanten K<sub>a</sub> u. K<sub>b</sub> wird die größte Aufspaltung in Fraktionen bei einer gegebenen Anzahl an Extraktionen erreicht, wenn das Verhältnis der 2 Lösungsmittel X u. Y beim Ausdruck A gehalten wird u. wenn die Extraktionen nach einem Verff. durchgeführt werden analog dem von E. JANTZEN („Das fraktionierte Destillieren u. das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen“, Dechema Monographie Nr. 48 Bd. 5, S. 100 [Berlin 1932]) beschriebenen. (Analytic. Chem. 20. 121—30. Febr. 1948. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., School of Med.) 101.6038

J. J. Bikerman, *Ein Penetroviscosimeter für sehr viscose Flüssigkeiten*. Ein neues Viscosimeter vom Pochettinotyp, bestehend aus einer einseitig verschlossenen Präzisionsglasröhre, in die ein Messingkolben eintaucht, wird beschrieben. Die Viscosität wird aus der Eintauchgeschwindigkeit des Kolbens in die koaxiale mit der zähen Fl.

gefüllte Röhre berechnet. Der Meßbereich beträgt  $10^3$ — $10^6$  P, die Genauigkeit 2%. Die Theorie des Gerätes führt zu folgender Beziehung:

$$4 \frac{gM}{\pi \cdot \eta} \cdot \left( \frac{R_1^2 + R_0^2}{R_1^2 - R_0^2} \ln R_1/R_0 - 1 \right) = h_0 \frac{(h + 2h_0)}{2t}$$

worin  $g$  Erdbeschleunigung,  $M$  Masse des Kolbens,  $\eta$  Viskosität,  $R_1$  Radius des Rohres,  $R_0$  Radius des Kolbens,  $h$  Eintauchtiefe,  $h_0$  Kolbenlänge,  $t$  Sinkdauer bedeuten. (J. Colloid Sci. 3, 75—85. Mai 1948. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Laborr.) 147.5040

E. G. Baxter und V. Gold, *Eine einfache Apparatur zur Methode der bewegten Grenzfläche*. Vff. entwickelten eine einfache App. zur Messung von Überführungszahlen mittels der Meth. der bewegten Grenzfläche. Mit Hilfe eines Dreiwegehahnes läßt sich leicht eine scharfe Grenzfläche erhalten. (Nature [London] 161. 403. 13/3. 1948. London, King's Coll., Dep. of Chem.) 211.5054

A. A. Wells, *Ein Kompensator zum Messen der Doppelbrechung mit großem Gesichtsfeld*. Die Notiz weist auf eine Schrift hin, die im Nov. 1944 der „EDINBURGH AND DISTRICT ASSOCIATION OF THE INSTITUTION OF CIVIL ENGINEERS“ vorgelegt wurde. Sie enthielt die Beschreibung des in der englischen Marine verwandten Kompensators mit dehnbarem Harzfaden. (Nature [London] 161. 602. 17/4. 1948. Cambridge, Univ., Dep. of Engng.) 287.5063

H. Moritz, *Spektrochemische Analyse von Verunreinigungen an Metallen und Lösungen unter besonderer Berücksichtigung der in galvanischen Betrieben erforderlichen Untersuchungen*. Vf. gibt eine Darst. der wichtigsten Grundlagen der Meth. u. Beschreibung von Bau u. Wirkungsweise der erforderlichen Hilfs- u. Nebeneinrichtungen. (Metalloberfläche 2. 237—45. Nov. 1948. Hettstedt.) 382.5063

H. Moritz, *Spektrochemische Analyse von Verunreinigungen an Metallen und Lösungen unter besonderer Berücksichtigung der in galvanischen Betrieben erforderlichen Untersuchungen*. (Vgl. vorst. Ref.) An einzelnen Beispielen wird die prakt. Ausführung spektrochem. Analysen (qualitativ u. quantitativ) gezeigt. Bei der quantitativen Analyse wird sowohl für die gebundene Art der Auswertung als auch für die freie Auswertung ein Beispiel der Analyse von Lsgg. u. von Metallelektroden besprochen. (Metalloberfläche 2. 262—68. Dez. 1948. Hettstedt.) 382.5063

Pierre Barret, *Ein einfaches Verfahren zur Färbung von Flammen durch Metalldämpfe*. Prinzip der Methode: Das zu färbende Gas strömt durch einen horizontal liegenden Glaszylinder mit großem Durchmesser, in dessen Innerem elektr. Entladungen, senkrecht zur Zylinderachse, auftreten zwischen einem Platindraht u. der Oberfläche einer Salzlg., die sich in einem Glasgefäß befindet, u. in das von unten ein zweiter Pt-Draht in die Lsg. als zweite Elektrode eingeführt ist. Der Elektrolyt ist ein Salz oder eine Base desjenigen Metalls, dessen Dämpfe die Flamme färben sollen. Ist die oberhalb der Lsg. befindliche Elektrode Anode, dann erzeugt der überschlagende Funke einen äußerst feinen Nebel, der von dem Gas mitgeführt wird u. die Flamme färbt. Ist diese Elektrode dagegen Kathode, dann findet keine Zerstäubung statt. Auf diese Weise wurden die Spektren der Alkalien, Erdalkalien, des Cu u. Tl erhalten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 470—72. 9/2. 1948.) 110.5063

C. Morton, *Ein Rückkopplungspotentiometer für die Messung von  $p_H$ -Werten und Oxydations-Reduktions-Potentialen*. Dieses Instrument, gebaut nach dem Prinzip von GOODES Röhrenvoltmeter, hat eine permanente Kalibrierung u. ist unabhängig von der Charakteristik des Verstärkers. Es hat weiter die folgenden Vorzüge: Es sind nur zwei Einstellungen notwendig. Bei negativer Rückkopplung sind diese Einstellungen so feststehend, daß nur ein Fehler von weniger als  $\pm 1$  mV oder  $\pm 0,01$  pH eintritt. Bei positiver Rückkopplung wird eine hohe Empfindlichkeit auf Kosten einer verminderten Stabilität erhalten. Automat. Kompensation für Änderungen in der EK. (durch Temp.-Einfl.) wird durch einen Thermistor, der in die Lsgg. eintaucht, erreicht. (Trans. Faraday Soc. 44. 588—96. Aug. 1948. London, Chelsea Polytechnic.) 382.5066

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

W. H. Gitzen, *Identifizierung von freiem Siliciumdioxid in Stäuben und Rauchen*. Im Elektronen- (oder Licht-)Mikroskop lassen sich (so im Rauch über elektr. Öfen, die  $Al_2O_3 + SiO_2$  verschmelzen) amorphe  $SiO_2$ -Teilchen nicht von Silicat- oder  $Al_2O_3$ -Teilchen unterscheiden. Behandelt man aber mit HF (dem Dampf über 48%ig. HF), so dringt beim elektrostat. in einen dünnen Nitrocellulosefilm niedergeschlagenem Rauch HF in den Film ein, woraufhin  $SiO_2$  sich als  $SiF_4$  verflüchtigt, die Silicate sich

mehr oder weniger rasch verflüchtigen bzw. kryst. Fluoride bilden u. die  $Al_2O_3$ -Kügelchen unverändert bleiben. Durch Beobachtung vor u. nach Behandlung mit  $HF$  werden die  $SiO_2$ -Teilchen an den auftretenden Leerstellen erkannt. (Analytic. Chem. 20. 265 bis 267. März 1948. East St. Louis, Ill., Aluminum Co. of America.) 101.5100

Waldo E. Cohn und Harold W. Kohn, *Trennung der Alkalimetalle durch Ionenaustausch*. Ein durch Neutronenbeschießung aktiviertes Gemisch von 1 mg Na, 10 mg K, 8 mg Rb u. 13 mg Cs in Form der Chloride wird an einem Kunstharzaustauscher „Dowex 50“ chromatographiert u. der Geh. der Alkaliionen in den einzelnen Fraktionen beim Eluieren mit 0,15N HCl radiometrisch bestimmt. Wie das mitgeteilte Diagramm erkennen läßt, ist die Trennung von Na scharf, breiter sind die Fraktionen für K, Rb u. Cs. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1986. Mai 1948. Oak Ridge, Tenn.) 116.5100

Nikola Kolarow, *Über die Reduktion von Bariumsulfat zu Bariumsulfid bei den Veraschungsbedingungen des Filters*. Vf. untersucht den Einfl. der Veraschungsbedingungen auf den Gewichtsverlust des Bariumsulfates, bedingt durch eine Red. des Sulfates zum Sulfid. Die Red. des  $BaSO_4$  zu  $BaS$  beeinflusst das Gewicht des  $BaSO_4$  in geringem Maße, wenn der Nd. auf dem ganzen Filter ausgebreitet ist u. die Veraschung sehr langsam vorgenommen wird. Sammelt man den Nd. im Konus des Filters u. wählt eine n. Veraschungsdauer (5—8 Min.), ist die Red. ohne Einfl. auf das Gewicht des  $BaSO_4$ . Etwa vorhandene Verunreinigungen der Reagenzien scheinen keinen Einfl. auf den Red.-Grad des  $BaSO_4$  zu haben. (Z. analyt. Chem. 128. 221—25. 1948. Sofia, Univ., Inst. für anorgan. Chem.) 258.5100

D. I. Rjabtschikow und S. G. Strelkowa, *Bestimmung des Cers nach einem colorimetrischen Verfahren*. Die Best. des Ce erfolgt durch Überführung von  $Ce^{III}$  in  $Ce^{IV}$  in citronensaurem Lsg. durch  $H_2O_2$  in alkal. Mittel. Die optimale Orangefärbung wurde bei Zugabe von 1 Tropfen 0,1N  $NaOH$ , 1 Tropfen 10%ig.  $H_2O_2$  u. 2 Tropfen gesätt. Lsg. von  $K_2C_6H_5O_7$  zu 1 ml 0,1N  $Ce(NO_3)_3$ -Lsg. erhalten. Schwermetalle müssen vorher entfernt werden. Andere seltene Erden stören nicht. Die Abtrennung von den Schwermetallen erfolgt durch Ausfällung der seltenen Erden, die alsdann mit einer geringen Menge einer gesätt. Lsg. von  $K_2C_6H_5O_7$  gelöst werden. Empfindlichkeit der Rk. 2,5  $\mu$ /ml. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 226—31. Juli/Aug. 1948. Inst. für Geochem. u. analyt. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 240.5100

Milton Sherman, *Volumetrische Zinnbestimmung in Kupferlegierungen*. Die Probe wird in 30%ig.  $H_2O_2$  u. HCl gelöst, Sn von Cu durch Fällung mit  $NH_4Cl$  getrennt. Mit der Legierung „Stanreduc“ der HARSHAW CHEMICAL CO. wird reduziert. Bei mehr als 5% Sn war das Filtern langwierig u. das Auswaschen der komplexen Cu-Verb. schwierig. Vers., den  $FeCl_3$ -Anteil zu vergrößern, hatten nur einen Teilerfolg. Wenn jedoch mit dem  $FeCl_3$  ein Pb-Salz zugesetzt wurde, ließ sich der Nd. gut filtrieren u. auswaschen. Lsgg. u. Verf. werden eingehend beschrieben u. die Abweichungen gegenüber dem für Schiedsanalysen in Amerika gebräuchlichen Verf. in einer Tabelle dargestellt. (Foundry 77. Nr. 2. 87. 240. 242. 244. Febr. 1949. Chicago, Silverstein and Pinsof.) 466.5100

J. Dumas, *Bemerkung über die Einwirkung von Kakothelin auf Zinn(II)-salze*. Es gibt mehrere Verf. zur Herst. des Kakothelinreagens; das einfachste besteht in der Tüpfelung von weißem Filterpapier mit einer frisch bereiteten, wss. gesätt. Kakothelinlösung. Mit komplexen  $Sn(II)$ -Weinsäure-Alkalisalzen gibt das Reagens eine stark blaue, nach einiger Zeit in rot umschlagende u. beim Erwärmen verschwindende Farbe. Organ. Red.-Mittel, wie Triäthanolamin, verhindern die Rk.,  $CuCl$  in HCl-Lsg. gibt die gleiche Rk. wie  $Sn(II)$ -Salze. (Chim. analytique 30. 251. Nov. 1948.) 397.5100

E. C. Stathis, *Bestimmung von Silber mit Ascorbinsäure*. Wie Gold durch Red. von  $AuCl_3$  (STATIS u. GATOS, C. 1947. 757) läßt sich Ag durch Red. von  $AgNO_3$  mittels Ascorbinsäure bestimmen. Beispiel: Analyse von Ag-Cu-Legierungen in Münzen. (Analytic. Chem. 20. 271. März 1948. Athen, Griechenland, Univ.) 101.5100

J. Kamecki und A. Kotlinski, *Bestimmung von Kieselsäureeinschlüssen in Stahl*. Zur Best. von  $SiO_2$ -Einschlüssen in Stahl wurden feine Drehspäne auf dem Wasserbad in 2N Essigsäure in Stickstoffatmosphäre aufgelöst u.  $SiO_2$  wie üblich abgetrennt u. bestimmt. Die Ergebnisse sind mit denen bekannter Bestimmungsmethoden in guter Übereinstimmung u. einfacher zu erreichen. (Nature [London] 161. 402. 13/3. 1948. Krakau, Acad. of Mines, Inst. of Phys. Chem.) 296.5220

### b) Organische Verbindungen.

Josef Lindner, *Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse*. XII. Mitt. *Über Wägungen und Waagen*. (XI. vgl. C. 1944. II. 303.) Die Unsicherheit der Wägungen mit mikrochem. Waagen wird nach prakt. Erfahrungen, nach physikal. Er-

wägungen u. nach Verss. des Vf. an einer Waage eingehend erörtert. Besonderes Augenmerk wird der Möglichkeit eines Übergangs zur Wägung von Analysenproben in der Menge eines mg u. weniger zugewendet. Im einzelnen werden untersucht: die Unvollkommenheiten der Waage, Gewichte u. Hebellängen (Gewichtssätze, Hebelverhältnis, Konstanz der Hebelverhältnisse), Reitervorr. (Allgemeines, Teilungsfehler des Reiterlineals, Fehler durch ungenauen Sitz des Reiters, die Kerben als Fehlerquelle, Leistungsgrenze der Reitereinrichtung), Ausschlag u. Empfindlichkeit (Ableseung, Empfindlichkeit u. Belastung, Abhängigkeit des Ausschlages vom Übergewicht), der Luftauftrieb, die Störungsfehler, die Beurteilung der Genauigkeit. Die Ursachen von Ungenauigkeiten lassen sich in Unvollkommenheiten des Waagemechanismus, in unzulänglicher Berücksichtigung des Luftauftriebs u. in Störungen der Waage durch äußere Einflüsse nachweisen. Aus einzelnen Vervollkommnungen mit Verminderung der einen oder anderen Fehlerquelle läßt sich kein ausschlaggebender Fortschritt erwarten, der unter Beibehaltung der heute üblichen Waagenart die Wägung beträchtlich kleinerer Stoffmengen ermöglichen würde. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 67—105. 15/8. 1948.) 397.5350

T. J. Webb, *Löslichkeitsanalyse und das Problem der Reinheit*. Das Problem der Erzielung der Reinheit wird dargelegt vom Gesichtspunkt neuer Verbb., d. h. solcher, die nur durch Reproduzierbarkeit im Ausdrücken chem. Operationen charakterisiert sind; als Beispiel ist ein aus einem biolog. Medium isolierter Stoff angeführt, der nur an seiner hemmenden Wrkg. auf das Wachstum eines Organismus erkannt wird. Es wird eine Definition der Reinheit entwickelt, die zur Gleichsetzung einer reinen Substanz mit einer Kollektion chem. Arten führt, die alle angesehen werden können als mittels einer oder mehrerer chem. Gleichungen ableitbar von einer einzigen chem. Art. Als Technik zur Erreichung der Reinheit in diesem Sinne wird die Meth. der Löslichkeitsanalyse angegeben. (Analytic. Chem. 20. 100—04. Febr. 1948. Rahway, N. J., Merck & Co.) 101.5350

Herman Mark, *Reinheit und Identität von Polymeren*. Übersicht über die Schwierigkeiten bei der Analyse u. Charakterisierung natürlicher u. synthet. Polymerer mit 44 Zitaten. (Analytic. Chem. 20. 104—10. Febr. 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst. of Brooklyn.) 101.5350

Frederick D. Rossini, *Reine Verbindungen aus Petroleum*. Übersicht über den derzeitigen Stand der 1927 gemeinsam vom AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (A. P. I.) u. dem NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (N. B. S.) begonnenen umfassenden Unters. über *KW-stoffe in Petroleum*. Eine Tabelle (Stand 1.10. 1947) gibt 80 KW-stoffe mit ihren Kpp. an, die aus einem Rohpetroleum (Ponca, Okla.) rein abgetrennt wurden. Bei der Beschreibung der benutzten Verff. ist bes. am *2-Methyl-1-buten* die Reinigung durch Dest. wie auch durch Kryoskopie dargelegt. In den 4 Jahren vom 1.7. 1943 bis 30.6. 1947 wurden insgesamt 120 KW-stoffe (acycl. u. cycl.) rein dargestellt, die zu Standard- u. Unters.-Zwecken abgegeben werden u. mit dem Reinheitsgrad in Mol.-% in einer Tabelle der A. P. I.-N. B. S. Hydrocarbons zusammengefaßt sind. (Analytic. Chem. 20. 110—21. Febr. 1948. Washington, D. C., Nat. Bur. of Standards.) 101.5350

L. Horner und Gerda Ehrich, *Reihenbestimmung von aktiven Wasserstoffatomen nach der Methode von Zerewitinoff*. Vff. konstruierten einen neuen App. zur Best. von akt. H-Atomen durch Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid u. anschließende volumetr. Best. des entbundenen  $\text{CH}_4$  in der Mikroausführung von ROH (Mikrochem. 11. [1932.] 140). Der Vorzug der neuen App. besteht in der Möglichkeit, mehrere Bestimmungen im gleichen Reaktionsgefäß hintereinander vorzunehmen. App. (Zeichnung) u. Arbeitsverf. werden genau beschrieben. Die App. liefert mit dem Reagens nach Ausführung mehrerer Bestimmungen auch nach einigen Tagen noch brauchbare Werte. Vff. stellen in einer Tabelle Testbestimmungen an einer Reihe von Substanzen zusammen. 5 Bestimmungen, auch an verschied. Verbb., lassen sich innerhalb von 3 Stdn. ausführen. Die Genauigkeit ist ausreichend u. der Substanzverbrauch gering. (Angew. Chem. Ausg. A 60. 18—19. Jan. 1948. Frankfurt, Deutsches Forschungsinst. für Kunststoffe.) 248.5350

V. N. Ipatieff, W. W. Thompson und Herman Pines, *Die Kaliumpermanganatprobe zur Entdeckung ungesättigter Bindungen*. Es wurde gezeigt, daß für diese Probe A. [ähnlich auch Methanol u. Propanol-(2)] ein geeigneteres Lösungsm. ist als das oft empfohlene Aceton. Während bei Zugabe eines Tropfens 2%ig. wss.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. zu 0,1 ccm (bzw. 0,1 g bei fester Substanz) der Verb. in 2 ccm Lösungsm. bei Octen, Cyclohexen,  $\alpha$ -Pinen, 3-Methylcyclohexen,  $\beta$ -Pinen, Dihydrolimonen u. Limonen in A. in

5 Sek. Entfärbung auftrat, blieb diese Rk. in Aceton auch nach 5 Min. aus. Bei Amylen, Butadien, 1.1.3-Trimethyl-x-cyclohexen, Terpincol, Allylalkohol, Isophoron, Crotonsäure, Dehydroxyran, Ergosterin u. Acetylaceton trat in A. schneller Entfärbung ein als in Aceton. Cholesterin u. Cholesterylacetat reagierten in beiden Lösungsmitteln nicht. Mesityloxyd u. Crotonaldehyd reagierten in beiden in 5 Sekunden. Ferner wurde bei einer Versuchsreihe in A./Aceton gefunden, daß um so schnellere Rk. eintrat, je höher die Konz. des A. war. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1658—59. April 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem., Ipatieff High Pressure and Catalytic Labor.) 341.5380

**Lella Trafelet**, *Analyse von wasserlöslichen Chlorhydrinen und anderen organischen Chloriden*. Während einerseits von den aliphat. Chloriden nur die Chlorhydrine wie Äthylen- oder Propylenchlorhydrin von sd. wss.  $\text{NaHCO}_3$  hydrolysiert werden (zu den Glykolen u.  $\text{NaCl}$ ), tritt andererseits diese Hydrolyse bei Verwendung von  $\text{NaOH}$  nicht nur bei den Chlorhydrinen ein, sondern es werden auch die geringen Mengen der in den Chlorhydrinen gelösten anderen aliphat. Chloride durch  $\text{NaOH}$  hydrolysiert. Hierdurch ist es möglich, das in der Probe vorhandene anorgan. Chlorid zu ermitteln u. dann mittels zweier Hydrolysen des Chlorhydrinchlorid sowie die anderen aliphat. Chloride wie Äthylendichlorid, Propylendichlorid u. die entsprechenden Dichloräther zu bestimmen. Das bei den Hydrolysen entstehende Alkalichlorid wird durch Titration mit  $\text{AgNO}_3$  nach MOHR ermittelt. (Analytic. Chem. 20. 68—69. Jan. 1948. Wyandotte, Mich., Wyandotte Chemicals Corp.) 101.5381

**K. Fürst**, *Ein mikroanalytischer Nachweis des Glycerins mit 2.7-Dioxynaphthalin*. 1. Direkter Nachw.: 2 ccm einer 0,01 g 2.7-Dioxynaphthalin in 100 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) enthaltenden Lsg. werden mit 1—2 Tropfen der Probelsg. in einem Reagenrohr 20—25 Min. im sd. Wasserbad erhitzt. Es entsteht eine gelbrote Färbung mit tieferer Fluorescenz. Erfassungsgrenze: 1,5  $\gamma$ ; Grenzkonz. 1:33 000. 2. Indirekter Nachw. über die Oxydationsstoffe des Glycerins: 0,1 ccm der auf Glycerin zu prüfenden Lsg. wird mit 0,1 ccm  $\text{nKMnO}_4$ -Lsg. im sd. Wasserbad erhitzt. Man entfärbt nach 10 Min. mit 0,1 ccm eines Gemisches von 5 g kryst.  $(\text{COOH})_2$  in 50 ccm W. u. 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84), läßt abkühlen u. versetzt einige Tropfen der Lsg. mit 2 ccm Reagenlösung. Nach längerem Erhitzen im sd. Wasserbad zeigt Rot-Rotviolett färbung Glycerin an. Erfassungsgrenze: 10  $\gamma$ ; Grenzkonz. 1:10 000.  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  u. Acrolein ergeben mit dem Reagens ebenfalls Färbungen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 25—29. 15/8. 1948. Wien, Univ., Hygien. Inst.) 397.5391

**R. Boudet**, *Identifizierung organischer Säuren und Nitrophenole durch ihre Benzylammoniumsalze*. Die von BUEHLER, CARSON u. EDDS (C. 1936. I. 2539) beschriebene Meth. zur Best. von Monocarbonsäuren mit Benzylamin (I) wird vom Vf. verbessert (einige FF. korrigiert) u. auf Polycarbonsäuren u. Nitrophenole übertragen. Die Meth. ist für viele Säuren anwendbar, versagt aber bei ungesätt. aliphat. Säuren, wie Acrylsäure, substituierten Crotonsäuren, sowie bei Glykol- u. Glycerinsäure. Die Best., die wenig Substanz benötigt, verläuft rasch u. führt zu gut kryst., salzartigen Verb. mit verhältnismäßig hohem Schmelzpunkt. Durch einfaches, lstd. Erhitzen gehen die Benzylammoniumsalze in die entsprechenden Benzylamide über:  $\text{RCOOH} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{RCONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , die ihrerseits durch Best. des F. auf die eingesetzte Säure schließen lassen. 1. Monocarbonsäuren u. Nitrophenole. Man löst die zu bestimmende Verb. in Bzl., oder falls schwer lösl. unter Zusatz einer geringen Menge A. u. gibt diese zu einer Lsg. aus gleichen Teilen I u. Benzol. Die sich erwärmende Mischung wird kräftig geschüttelt. Die Kristalle erscheinen sofort oder beim Abkühlen. a) Man extrahiert das Salz mit W., entfernt die überschüssige Säure mit Ae., dampft auf dem Wasserbad zur Trockene u. wäscht mit Bzl., Bzl.-A. oder Bzl.-Pae. u. kryst. aus reinem  $\text{CCl}_4$  oder in Mischung mit wenig A. um. — b) Man fällt mit Petroläther. Diese Meth. hat aber den Nachteil, daß die überschüssige Säure mit ausfällt. — Die Salze sind weiß, die der Nitrophenole u. aromat. Nitrosäuren gelb, oft verfilzte Nadeln, die sich sehr leicht in A., wenig in Bzl. lösen u. in PAc. unlösl. sind. — 2. Polycarbonsäuren werden in einem Minimum an A. gelöst u. unter Schütteln mit reinem I versetzt. Das Salz fällt aus, u. man erhitzt bis zur vollständigen Lösung. Beim Erkalten kryst. das Benzylammoniumsalz aus. — Es werden die Benzylammoniumsalze folgender Säuren u. Nitrophenole hergestellt: *n-Buttersäure*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , F. 54—55°. *n-Valeriansäure*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , F. 56—57°. *Propionsäure*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , F. 68°. *Laurinsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ , F. 70—73,5°. *Stearinsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}$ , F. 70,3—70,5°. *Capronsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , F. 71,5—72°. *Onanthsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}$ , F. 73,2—73,8°. *Isovaleriansäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ , F. 74—76°. *Cyclopropancarbonsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , F. 74,5—75°. *Caprylsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{N}$ , F. 75—76°. *Myristinsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}$ ,

F. 77—78°. *Palmitinsäure*,  $C_{23}H_{41}O_2N$ , F. 79—79,5°. *Isobuttersäure*,  $C_{11}H_{17}O_2N$ , F. 92—93°. *trans-4-Chlorcrotonsäure*,  $C_{11}H_{14}O_2NCl$ , F. 93,5—94,5°. *Essigsäure*,  $C_6H_5O_2N$ , F. 97,5—98,5°. *2-Oxy-3,4-dibrombuttersäure*,  $C_{11}H_{15}O_3NBr_2$ , F. 100—101°. *Ameisensäure*,  $C_8H_{11}O_2N$ , F. 100—101°. *p-Nitrophenol*,  $C_6H_4O_2N_2$ , F. 103—103,5°. *Dichloroessigsäure*,  $C_8H_{11}O_2NCl_2$ , F. 105—105,5°. *Trichloroessigsäure*,  $C_8H_{10}O_2NCl_3$ , F. 118—119°. *Anthraniolsäure*,  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ , F. 113—114°. *trans-2-Chlorcrotonsäure*,  $C_{11}H_{14}O_2NCl$ , F. 114—115°. *Monochloroessigsäure*,  $C_8H_{10}O_2NCl$ , F. 120—121,2°. *o-Nitrophenol*,  $C_{13}H_{14}O_3N$ , F. 121—121,5°. *Sebacinsäure*,  $C_{24}H_{30}O_4N_2$ , F. 121,5—122,5°. *Phenyllessigsäure*,  $C_{15}H_{17}O_2N$ , F. 122—123°. *Citraconsäure*,  $C_{19}H_{23}O_4N_2$ , F. 125—125,5°. *Äpfelsäure*,  $C_{18}H_{24}O_5N$ , F. 126,5—127°. *Benzoesäure*,  $C_{14}H_{16}O_2N$ , F. 129—129,5°. *Cyanessigsäure*,  $C_{10}H_{15}O_2N_2$ , F. 131—131,5°. *Itaconsäure*,  $C_{13}H_{15}O_4N$ , F. 132—133°. *Zimtsäure*,  $C_{10}H_{17}O_2N$ , F. 131—131,5°. *Malonsäure*,  $C_{17}H_{22}O_4N_2$ , F. 142,5—143°. *Anissäure*,  $C_{16}H_{17}O_3N$ , F. 143,5—144,5°. *o-Nitrobenzoesäure*,  $C_{14}H_{14}O_4N_2$ , F. 147—148,5°. *Bernsteinsäure*,  $C_{18}H_{24}O_4N_2$ , F. 147,5—148°. *2,5-Dinitrophenol*,  $C_{13}H_{13}O_5N_3$ , F. 147,5—148°. *Weinsäure*,  $C_{18}H_{24}O_6N_2$ , F. 147,5—148°. *2-Alhoxy-malonsäure*,  $C_{19}H_{25}O_5N_2$ , F. 155—155,5°. *1-Cyan-cyclopropan-1-carbonsäure*,  $C_{12}H_{14}O_2N_2$ , F. 156,5—157,5°. *Adipinsäure*,  $C_{20}H_{28}O_4N_2$ , F. 162,5—163,5°. *p-Toluylsäure*,  $C_{15}H_{17}O_2N$ , F. 164—164,5°. *2,6-Dinitrophenol*,  $C_{13}H_{13}O_5N_3$ , F. 166—167°. *Tartronsäure*,  $C_{17}H_{22}O_6N_2$ , F. 170—172°. *Fumarsäure*,  $C_{18}H_{24}O_4N_2$ , F. 171—172° u. 181—182° (? der Referent). *2,4-Dinitrophenol*,  $C_{13}H_{13}O_5N_3$ , F. 171,3—171,5°. *Cyclopropan-1,1-dicarbonensäure*,  $C_{19}H_{24}O_4N_2$ , F. 173—173,5°. *m-Nitrobenzoesäure*,  $C_{14}H_{14}O_4N_2$ , F. 177—178°. *Camphersäure*,  $C_{24}H_{34}O_4N_2$ , F. 179—181°. *1,4-Dioxan-2,6-diessigsäure*,  $C_{22}H_{30}O_8N_2$ , F. 184—185°. *Phthalsäure*,  $C_{22}H_{24}O_4N_2$ , F. 184,5—185°. *Gallussäure*,  $C_{14}H_{15}O_5N$ , F. 188—190°. *Trinitrophenol*,  $C_{13}H_{12}O_7N_3$ , F. 195—196°. *Oxalsäure*,  $C_{16}H_{20}O_4N_2$ , F. 195—196°. *p-Nitrobenzoesäure*,  $C_{14}H_{14}O_4N_2$ , F. 198—199°. *Schleimsäure*,  $C_{20}H_{25}O_8N_2$ , F. 200°. *2-Chlor-3,4-dibrombuttersäure*,  $C_{11}H_{14}O_2NClBr_2$ , F. 200—205°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 390—92. März/April 1948.) 409.5441

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

H. Böhme, *Photometrische Harn-, Blutzucker-, Kochsalz- und Blutkalkbestimmung*. Krit. Ablehnung der Arbeit von HAUSDORF (vgl. C. 1948. II. 239). (Pharmazie 3. 260—62. Juni 1948. Marburg/Lahn, Univ., Pharmazeut.-Chem. Inst.) 306.5727

G. Hausdorf, *Photometrische Harn-, Blutzucker-, Kochsalz- und Blutkalkbestimmung*. Erwiderung auf die vorst. referierte Kritik. (Pharmazie 3. 262. Juni 1948.) 306.5727

Georges Rebut und François Bon, *Über die Verwendung des Polarimeters in der Therapie*. Die App. wird nicht beschrieben. (Vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 221. [1946.] 986. 225. [1947.] 89. PERRIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 792.) Menschliches Serum, zum Elektrolyten eines Polarimeters hinzugefügt, erzeugt über einen Oscillographen eine Kurve bestimmter Form. Eine Veränderung der Kurve hängt ab von den Versuchsbedingungen, bes. aber von dem patholog. Zustand der Personen, denen man Blutproben abgenommen hat. Während Serum von gesunden Personen über mehrere Tage u. Wochen die gleiche Kurve gibt, ändert sich die Kurve bei Serum von z. B. krebskranken Personen schon nach 24—48 Stdn. unter Bldg. einer charakterist. Form. Es sollen auf diese Weise Krebs, Syphilis, Tuberkulose zu erkennen sein. Meningitis, Metritis, Cardiopathie, Arthritis, Splenomegalie sind nach vorst. Untersuchungsmeth. nicht zu erkennen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2039—41. 21/6. 1948.) 443.5728

M. L. Randolph, *Musterproben aus einer Ultrazentrifuge durch schnelles Einfrieren*. Nach der Zentrifugierung wird das Proberöhrchen in einer Metallröhre durch eine Kältemischung aus Trockeneis u. Alkohol eingefroren. Nach zwei Min. kann die festgefrorene Probe auf einer Drehbank in Stücke geschnitten werden. Gewisse biolog. Schädigungen können zwar durch das Errieren u. nachherige Auftauen auftreten, scheinen aber nach bisherigen Ergebnissen an n. u. patholog. menschlichen Sera nicht ernsthaft zu sein. (Physic. Rev. [2.] 74. 118. 1/7. 1948. Tulane Univ.) 300.5728

Fritz Hartmann, *Zur Theorie und Methode der Serumweißreaktion mit Cadmiumsulfat*. Nach kurzen theoret. Ausführungen über die Aussalzwirkg. von Salzen auf Eiweißlsgg., wird die Wrkg. von  $CdSO_4$  auf die Serumproteine bes. behandelt. Anschließend wird eine Meth. der objektiven Messung der durch  $CdSO_4$ -Zusatz verursachten Trübung mit dem LANGESchen Reagensglascolorimeter beschrieben. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 451—52. Aug. 1948. Göttingen, Univ., Med. Klinik.) 120.5728

Je. P. Rapoport, *Die Schirwindtsche Mikroflokkungsreaktion nach dem Material eines Krankenhauses für Geschlechtskrankheiten*. Die Flokkungsark. nach SCHIRWINDT ist wegen der leichten Ausführbarkeit gut geeignet zur Massenunters. u. Orientierung

bei der Serodiagnostik der Syphilis. 2 Tropfen nicht erwärmtes akt. Serum steril auf eine Glasplatte geben, sodann mit einer andern Pipette je 1 Tropfen Citochol-Antigen in 2%ig. NaCl-Lsg. zufügen; 30 Sek. vorsichtig Serum u. Antigen mischen u. nach 30 Min. das Resultat gegen einen dunklen Untergrund feststellen. 1 cm Antigen wird vorher mit 2 oder 3 cem 2%ig. NaCl-Lsg., je nach Titer, verdünnt u. bildet dann eine milchigweiße Emulsion. Es soll Fingerblut, nicht Venenblut genommen werden. SCHIRWINDT hat 25 000 Blutproben untersucht. Übereinstimmung mit der WASSERMANNschen, KAENSchen u. Citochol-Rk. in 98,4% der Fälle. Vf. führte bei 500 Personen 1017 mal den Test durch u. fand in 99% der Fälle Übereinstimmung mit der WASSERMANNschen Reaktion. Er scheint empfindlicher zu sein als letztere, da er länger positiv bleibt. Vf. fügt vor Feststellung des Resultats einen Tropfen physiol. Lsg. zu, wodurch eine häufig auftretende Pseudopräcipitatbildg. verschwindet, nicht dagegen eine eigentliche Fällung. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 3. 25—27. Mai/Juni.) 415.5732

W. N. Aldridge, *Eine neue Methode zur Bestimmung von 1,2-Dithiolen*. Zur Best. von 1,2-Dithiolen, bes. von 1,2-Dimercaptopropanol (BAL), das zur systemat. therapeut. Arsenikentgiftung verwendet wird, wurde eine Meth. ausgearbeitet, die auf einer Rk. dieser Verb. mit Chlorcyan zu einem nicht identifizierten Prod. beruht. Letzteres setzt in alkal. Lsg. sofort Thiocyanat in Freiheit, das nach einem bereits veröffentlichten Verf. bestimmt wird (ALDRIDGE, Analyst 69, [1944.] 262. 70. [1945.] 474; C. 1945. I. 1039). Eine große Anzahl S-haltiger Verb. wurde auf Störungsmöglichkeiten geprüft; nur Glutathion, Ergothionein u. Thiolessigsäure ergaben keine Nullwerte. 1,3-Dimercaptopropanol red., ohne störenden Einfl., zu Cyanid u. Chlorid. Auch BAL in der oxyd. Form reagiert nicht. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH u. die molaren Verhältnisse in der nichtidentifizierten Verb. wurden untersucht. Eine wahrscheinliche Strukturformel wird aufgestellt u. der Mechanismus der Rk. diskutiert. Es wird zum Schluß kurz die Anwendung der Meth. auf die Best. in Blut u. Urin besprochen. (Biochemic. J. 42. 52—58. 1948. Porton, Ministry of Supply, Chem. Def. Exp. Station.) 392.5764

E. V. Cowdry, *Laboratory Technique in Biology and Medicine*. 2nd ed. Baltimore: Williams & Wilkins Co. 1948. (269 S.) \$4.—

Herbert Georg Natusch, Die Aktivität der Thrombokinase als mitbestimmender Faktor für die Treffsicherheit der Prothrombinbestimmung im Blut. (Quick'sche Methode.) (19 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4\*. (Maschinenschr.) Freiburg, Med. F., Diss. vom 1/8. 1948.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

Otto Redlich und A. T. Kister, *Thermodynamik von Nichtelektrolytlösungen.  $x$ - $y$ - $t$ -Beziehungen in einem binären System*. Der Entwurf einer Destillationskolonne gründet sich im allgemeinen auf Laboratoriumsbefunde, die die Molfraktionen  $x$  der Fl. u.  $y$  des Dampfes im Gleichgewicht als Funktion der Temp.  $t$  bei einem konstanten Druck  $P$  darstellen. Die übliche Verknüpfung von ( $x, y, t$ )-Daten mittels DUEHMS Gleichung (BEATTY u. CALINGAERT, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 26. [1934.] 504. 904) wird durch eine empfindlichere u. bequemere Meth. ersetzt, deren mathemat. Ableitung u. Anwendung hier wiedergegeben zu weit führt. (Ind. Engng. Chem. 40. 341—45. Febr. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 101.5864

Otto Redlich und A. T. Kister, *Algebraische Darstellung von thermodynamischen Arbeiten und die Klassifizierung von Lösungen*. Eine von bin. Lsgg. ausgehende u. dann auf Systeme von mehr Komponenten ausgedehnte Meth. der Darst. thermodynam. Eigg. von Nichtelektrolytlsgg. verwendet die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  u.  $\gamma_2$ , die als Funktion  $\log(\gamma_1/\gamma_2)$  zur Darst. von freier Energie dienen. Eine geeignet entwickelte Kraftreihe stellt diese Funktion in befriedigender Weise dar, u. diese Meth. der Verwendung von Laboratoriumsbefunden zum Entwurf von Destillationskolonnen liefert auch, ausgedrückt in der Größe der Koeffizienten, eine unmittelbare Unterscheidung zwischen verschied. Lösungstypen. Das Verh. von  $\log(\gamma_1/\gamma_2)$  kann daher zu einem gewissen Grad berechnet werden. Die Gleichung von SCATCHARD (Chem. Rev. 8. [1931.] 321) liefert eine gute Näherung für Systeme von KW-stoffen, außer solchen, die Bzl. enthalten. (Ind. Engng. Chem. 40. 345—49. Febr. 1948.) 101.5864

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., übert. von: Edmund L. Sargent, Woodbury, N. J., V. St. A., *Herstellung von kugelförmigen Hohlkörpern aus anorganischen Oxydgelten*, bes. SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gelen, aus den entsprechenden Hydrosolen durch Verdampfen ihrer viscosen



Lsgg. bei Temp. erheblich über dem Kp. der Lsg. u. bei Drucken unterhalb des Dampfdruckes des Sols. Die Oxydkörper werden durch Verdampfen u. Trocknen des Oxydsols in Tropfenform gewonnen. Sie dienen als Katalysatoren, als Füllkörper oder zur Wärmeisolation. — Zeichnung. (A. P. 2 449 253 vom 23/6. 1945, ausg. 14/9. 1948.)

808.5895

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Joseph Frederic Walker, Westfield, N. J., und Thomas Edward Londergan, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Auf Trägersubstanzen aufgebracht Metallacetylidkatalysator*. Um die Verpuffungsneigung des Katalysators bei Stoß- oder Flammeneinw. zu verringern, stellt man ein Katalysatorgemisch aus feinst verteilten Trägerteilchen (300 Maschen oder feiner) u. dem Metallacetylid her. In dem Katalysatorgemisch sind nicht mehr als 20 (Gew.-%) des Metallacetylids (z. B. nicht mehr als 20 Cu-Acetylid oder nicht mehr als 10 Ag-Acetylid) enthalten. Die Trägersubstanz kann aus Aktivkohle, Holzkohle, Infusorienerde, Fullererde usw. bestehen. Zur Herst. des Katalysatorgemisches verrührt man die feinst verteilte Trägersubstanz mit einer wss. Lsg. eines Metallsalzes u. fällt das Metallacetylid durch Einleiten von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> aus, wäscht gut mit W., dann mit Aceton u. trocknet im Vakuum. (A. P. 2 439 765 vom 30/10. 1944, ausg. 13/4. 1948.) 813.5895

G. H. Bézy, *Le chauffage haute fréquence*. Paris: Dunod. 1948. (132 S.) fr. 440.—

Hermann Burmeister, *Nichtmetallische Werkstoffe*. 2. Aufl. Leipzig u. Füssen: C. F. Wintersche Verlagsbuchhandlung. 1948. (356 S. m. 79 Abb., 113 Zahlentafeln u. 1 Übersichtsstaffel.) DM 16,50.

E. W. Geyer and E. A. Bruges, *Tables of Properties of Gases*. London: Longmans, Green & Co. 1948. (102 S.) 12 s. 6 d.

### III. Elektrotechnik.

John D. Piper, Portia Treend und Kathryn S. Bevis, *Ölpapierdielektrika*. Die Wrkg. von *Asphalt*, verwendet ist *Gilsonit* (I), als Zusatz zu *Isolierölen* sowie *imprägniertem Papier* paßt zu seiner Einteilung in Klasse A der in Klasse A u. B eingeteilten Zusätze (PIPER u. KERSTEN, *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 36, [1944.] 1104). Während die 60 Cyclen-Leitfähigkeit von imprägniertem Papier, das *Laurylsulfonsäure* (II) (Klasse B) enthält, beträchtlich größer ist als die der imprägnierenden Lsg., ist es bei I enthaltendem Papier umgekehrt. Dieses Verh. kann dazu dienen festzustellen, ob hohe Leitfähigkeit in einem Isolieröl prim. durch elektrol. dissoziierbare Materialien wie II oder koll. dispergierte Materialien wie I verursacht ist. In den II enthaltenden Systemen wird die gegenüber dem Öl allein im imprägnierten Papier erhöhte Leitfähigkeit von dielektr. Absorption verursacht, in den Asphalt enthaltenden Systemen ist der Hauptteil der beim Zusatz von I zu Ölen eintretenden Zunahme unabhängig von der Frequenz u. verursacht durch Leitung. (*Ind. Engng. Chem.* 40. 323—29. Febr. 1948. Detroit, Mich., Detroit Edison Co.) 101.5976

K. Potthoff, *Fortschritte auf dem Gebiete der elektrischen Isolierstoffe*. Allg. Überblick über neuere Entwicklungsfortschritte im In- u. Ausland von Standpunkt der techn. Verwendung aus auf folgenden Gebieten: Transformatoren- u. Schalteröle, Isolierstoffe auf Cellulosebasis, Isolierfolien, Isolierlacke u. Lackdrähte, thermoplast. u. elast. Kunststoffe, Silicone, Glasfaserisolation. — Zahlreiche Literaturhinweise. (*Elektrotechn. Z.* 69, 120—22. April 1948.) 122.5976

G. Pfestorf, *Stand der Isolierstofftechnik*. Allg. Überblick über die chem. Zus. natürlicher, anorgan. u. organ. Isolierstoffe u. die in den letzten Jahren im In- u. Ausland erzielten Fortschritte. Unter diesen sind hervorzuheben: synthet. Glimmer der SIEMENS-WERKE, Oxyd-Keramik-Isolierstoffe, Polythen (Polyäthylen), Silicone u. Fluorcarbonne (CxFy-Chemie). (*Elektrotechn. Z.* 69. 235—38. Juli 1948.) 122.5976

—, *Neuere Fortschritte mit Siliconen*. Glasfasergewebe, mit Siliconharz getränkt, verträgt, wie Dauerverss. zeigten, einwöchige Erhitzung auf 250°, ohne daß eine der elektr. Eigg. sich merklich ändert. Auch wenn bis zum F. des Weichlotes erhitzt wird, findet kein Durchschlag statt. D. des Gewebes ist etwa gleich der D. von Mg. Es soll verwendet werden in Motoren, Schaltern, Induktionserhitzern, Hochfrequenzoscillatoren u. für Handgriffe von Schweißbogenelektroden. (*Elektrotechnik* 2. 9. Jan. 1948.) 149.5976

E. N. Phillips, W. G. Sterns and N. J. Gamara, *High Frequency Measuring Techniques Using Transmission Lines*. New York: John F. Rider Publ. 1947. (58 S. m. Diagr.)

### IV. Wasser. Abwasser.

W. Kosmath, *Messungen der Exhalation von Kohlendioxyd aus Kohlensäurewässern. Ein Beitrag zur Badeklimaforschung und zur Frage „Die Gasausscheidung aus gashaltigen Flüssigkeiten“*. Die CO<sub>2</sub>-Exhalation aus der freien ruhenden Oberfläche

chem. reiner wss.  $\text{CO}_2$ -Lsgg. wird im Konzentrationsbereich von 100—800 mg/l bei Wassertemp. von 21 u. 35°, n. Luftdruck u.  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung ohne Bläschenbildg. gemessen. Die Meßanordnung wird beschrieben. Der  $\text{CO}_2$ -Exhalationskoeff., d. h. der Quotient aus  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung pro Flächen- u. Zeiteinheit u.  $\text{CO}_2$ -Konz. im W. hat den Wert  $0,79 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{min}$  bei 21° bzw.  $1,56 \cdot 10^{-2}$  bei 35° u. stimmt danach größenordnungsmäßig mit dem Wert des  $\text{H}_2\text{S}$ -Exhalationskoeff. bei reinen  $\text{H}_2\text{S}$ -Wässern überein (vgl. C. 1943, II. 2139). Bei gesätt. oder übersätt.  $\text{CO}_2$ -Lsgg., aus denen  $\text{CO}_2$  zum Teil in Form kleiner Bläschen entweicht, u. ebenso bei bewegter Wasseroberfläche sind die Exhalationswerte ein Vielfaches der hier gefundenen. (Mh. Chem. 78. 305—10. Mai 1948. Baden bei Wien.) 254.6010

Ernst Nolte, *Kalkungsgroßversuch zur Entsäuerung und Enteisenung von Braunkohlengrubenwässern*. Die Neutralisation eines im Schwarz-Elster-Gebiet anfallenden sauren Grubenwassers ( $\text{pH}$  3—5) auf einen  $\text{pH}$ -Wert von 6,0 erwies sich in einem Großversuch mittels Einführung von Kalkwasser u. Verwendung eines alten Tagebaues als Kläranlage zur Abtrennung des Eisonschlammes bei Kosten von 0,1 Pf. je cbm als durchführbar u. ergab bei ausreichender Düngung des neutralisierten W. ein brauchbares Fischwasser. Die Steigerung der Fischerzeugung in der schwarzen Elster setzt Neutralisation u. Enteisenung aller zur Elster abfließenden Grubenwässer, unter Erstellung entsprechender Kläranlagen voraus. (Beitr. Wasser-, Abwasser- u. Fischereicheim. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg Heft 3. 26—33. 1948.) 230.6016

H.-J. Bandt, *Zur Abwasserfrage in Molkereien*. Hinweis auf Einrichtungen in Molkereien, welche eine Verminderung u. Verbesserung des Abwassers durch Fernhaltung von Tropfmilch u. Molke ermöglichen, wie Auffangschalen, Abtropfbänke usw. (Beitr. Wasser-, Abwasser- u. Fischereicheim. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg Heft 3. 3—7. 1948.) 230.6036

Ernst Nolte, *Biologische Reinigung von Molkereiabwässern*. Sofern die Konz. des Abwassers durch Fernhaltung von Molke u. des ersten Butterwaschwassers n. gehalten wird, beträgt der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch im Mittel 1188 mg/l. Voraussetzung für die erfolgreiche biol. Behandlung von Molkereiabwasser ist, daß das Abwasser sich in Absitzbecken, Gruben usw. nicht länger aufhält, als für den Absatzvorgang erforderlich ist, daß die Becken täglich entschlammt werden, u. für die Behandlung auf Tropfkörpern, daß ein Ausgleichsbecken in Größe des Tagesanfalls vorhanden ist. Nach Kleinvers. ist das Belobtschlammverf. sehr leistungsfähig; bei genügender Größe des Belüftungsraumes wird der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch ohne Sammelbecken um 92—98% heruntersetzt; die Abläufe sind nicht mehr fäulnisfähig u. enthalten keine freie Fettsäure. (Beitr. Wasser-, Abwasser- u. Fischereicheim. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg Heft 3. 9—25. 1948.) 230.6042

Hans Beger, *Leitfaden der Brunnenhygiene*. Berlin: Werner Saenger. 1947. (Mit 30 Abb.) DM 4,80.

## V. Anorganische Industrie.

M. S. Silberstein, G. F. Nordblom, C. W. Dittrich und J. J. Jakabein, *Beständiger roter Phosphor*. Zur Stabilisierung des roten P ist es nötig, seine Oxydationsgeschwindigkeit weitgehendst herabzusetzen, was am besten durch Zusatz von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (0,5 bis ca. 7%) erfolgt. Dies wird durchgeführt durch Zugabe der stöchiometr. Menge einer 10%ig.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. zum roten P bei 55—60° u. folgenden Zusatz der stöchiometr. Menge einer 10%ig., auf 55—60° erwärmten Lsg. von Al-Sulfat, ca. 1 Stde. Rühren, Filtrieren u. Trocknen. Vorherige Entfernung von Cu u. Fe von der Oberfläche des roten P ist empfehlenswert. (Ind. Engng. Chem. 40. 301—03. Febr. 1948. Philadelphia, Pa., Frankford Arsenal.) 101.6102

Jean Sorel, *Herstellung von Phosphor und seinen Verbindungen*. Vf. bespricht die Rohstoffquellen der französ. Industrie des Phosphors u. seiner Verbindungen. Die Gewinnung von P durch Umsatz von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  mit C u.  $\text{SiO}_2$  im elektr. Ofen wird ausführlich beschrieben, des weiteren die Herst. folgender P-Verbb.: Sulfide, Metallverbb., Chloride u. Oxychloride,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u. Salze verschied. Säuren des P u. Weichmacher. Von einigen dieser Stoffe wird auch die Verwendung besprochen. (Chim. et Ind. 60. 541—49. Dez. 1948.) 212.6102

Military Chemical Works, übert. von: James D. Biggs, Oronogo, Mo., V. St. A., *Herstellung konzentrierter Lösungen von Ammonsalzen*. Man läßt eine Ammonsalzlsg. mittlerer Konz. in einem Reaktionsturm herabfließen, der mehrere Plattformen mit Rasche-Ringen u. Zwischenräume von gleicher Höhe wie die Ringschichten enthält, während ihr ein trocknes, gewärmtes Gas, z. B. Luft entgegenströmt. Die sich am

Boden der Kolonne ansammelnde Lsg. wird wieder nach dem oberen Ende geleitet u. auf dem Wege dahin zuerst mit der Säurekomponente des Salzes, z. B.  $\text{HNO}_3$  angesäuert u. dann  $\text{NH}_3$  eingeleitet. Beschreibung der Apparatur. — 1 Abb. (A. P. 2 434 899 vom 19/1. 1945, ausg. 27/1. 1948.) 805.6097

**B. Laporte Ltd., Luton, Bedfordsh.,** übert. von: Victor Slater und William Stanley Wood, Harpenden, England, *Herstellung von Na-Percarbonat.* Zu einer Na-Percarbonat-Mutterlauge werden portionsweise in geringen Mengen  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ferner etwas Na-Silicat (als Stabilisator für das Endprod.) zugegeben, wobei  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  stets im Überschuß in bezug auf die Mengenverhältnisse der Formel  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  vorhanden sein muß. Zusatz von etwas Na-Metaphosphat oder NaCl begünstigt die Bldg. eines körnigen Nd., der sonst öfters gelartig ausfällt.  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird hierbei als 30—60%ig. Lsg. zugegeben,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als kristall- oder wasserfreies Pulver, die Reaktionstemp. soll  $25^\circ$  betragen. Man verwendet z. B. als Ausgangsprod. 450 gal. einer Mutterlauge, die 40 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,5 g  $\text{O}_2$  u. 250 g NaCl im Liter enthält, gibt  $7\frac{1}{2}$  oz. Metaphosphat zu, dann innerhalb von 1—2 Min. 89 lbs. 30,4%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 56 lbs.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (wasserfrei) u. 0,5 gal. Na-Silicat u. rührt 3 Min., dann wird die Zugabe noch 12mal wiederholt u. zuletzt werden 250 lbs. NaCl zugegeben. Es entsteht ein körniger Nd. von  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ , der von der Mutterlauge durch Zentrifugieren befreit wird. Die letztere verwendet man wieder als Ausgangsprod. für neue Fällungen wie oben beschrieben. (A. P. 2 448 058 vom 11/7. 1944, ausg. 31/8. 1948. E. Prior. 9/8. 1943.) 805.6125

**Marine Magnesium Products Co., South San Francisco,** übert. von: Gunter H. Gloss, Redwood City, und Edgar B. Baker, Burlingame, Calif., V. St. A., *Trennung von Magnesium- und Calciumverbindungen.* In einem aus Meerwasser oder Dolomit gewonnenen Gemisch aus  $\text{MgO} + \text{CaO}$  wird das letztere durch Mischen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. in  $\text{CaCO}_3$  umgesetzt, die entstandene NaOH ausgewaschen u. dann  $\text{CO}_2$  in genau geregelter Weise eingeleitet, so daß sich  $\text{MgCO}_3$ -Kristalle von bestimmter, einheitlicher Größe bilden. Die Menge der zugeführten  $\text{CO}_2$  soll genau 0,12 Mol stündlich auf 1 Liter Gemisch betragen, u. darin dürfen nicht mehr als 0,02—0,05 Mol  $\text{CO}_2$  auf 1 Liter vorhanden sein. Dann bilden sich nur  $\text{MgCO}_3$ -Kristalle von 200—400  $\mu$  Durchmesser, die in bekannter Weise durch Schlämm- u. Sedimentierungsverf. von den viel kleineren  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen getrennt werden können. (A. P. 2 449 293 vom 2/5. 1944, ausg. 14/9. 1948.) 805.6129

\* **Lonza Elektrizitätswerke und chemische Fabriken, Akt.-Ges., Granuliertes Calciumnitrat mit niedrigem Wassergehalt.** Eine 88%ig.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. wird langsam bei  $140^\circ$  u. 700 mm Druck auf eine ca. 92%ig. Konz. eingedampft. Das Prod., das 55% wasserfreies grobes kryst.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  suspendiert in einer Schmelze von 45%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält, kühlt man auf  $52^\circ$ , drückt die dicke M. durch ein Plattensieb u. kühlt mit einem Luftstrom auf  $20^\circ$ . Das Prod. enthält 15,5% N. (E. P. 602 063, ausg. 19/5. 1948.) 813.6131

\* **Stanley Elmore Co.,** übert. von: John A. Stocker, Philipp E. Mann und Henry L. Malan, *Elektrolytische Abscheidung von Zinn.* Als Elektrolyt wird eine bei  $0^\circ$  gesätt.  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. benutzt, der 0,5—1,0 Vol.-% HCl zugesetzt sind. Die Anode besteht aus Fe, die Kathode läßt man mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 48 ft./min rotieren u. beginnt mit einer Stromdichte von 100 Amp/sq. in., die allmählich auf 67 Amp/sq. in. herabgesetzt wird, die Temp. soll  $70^\circ$  betragen. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird die Bldg. langer nadelförmiger Sn-Kristalle vermieden, die Kurzschluß zwischen Anode u. Kathode herbeiführen. (E. P. 602 245, ausg. 24/5. 1948.) 805.6141

**J. Vanden Broeck, La diatomite (Kieselgur).** Les diatomées et leurs emplois dans l'industrie. 2me éd. Paris: Soc. des Silices fossiles de France. 1948. (175 S. m. Abb. u. Microphotogr.)

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Ss. Ja. Raf,** *Die Verwendung von Astrakanit in der Glasschmelzerei.* Die Einführung von Astrakanit,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , erfordert keine Änderung des Glasschmelzprozesses. Die erhaltene Glasmasse läßt sich ebenso schnell ziehen wie sonst (86 bis 100 m/Stunde). Auch im übrigen treten keinerlei Schwierigkeiten auf. Zweckmäßig wird Astrakanit in gasbeheizten Öfen vorgetrocknet. Bei stark schwankender Zus. ist Astrakanit für die Glasfabrikation ungeeignet. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5. Nr. 6. 7—9. Juni 1948.) 185.6182

**M. G. Stepanenko und I. O. Tomaschewitsch,** *Der Wirkungsgrad der Glasschmelzöfen System SKP.* (Vgl. KOWALEW, C. 1948. II. 243.) Der mit einem Schachtofen als Vorkammer ausgerüstete Glasschmelzofen wird vorteilhaft mit pulverförmigem Gemenge beschickt. Vff. untersuchen die Wärmeausnutzung in der Vorkammer, die Wärme

spannung ihres Bodens, die erzielbare Brennstoffersparnis u. die Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit der Vorkammer von der Temperatur. Die Vorkammer ist nicht nur als ein Hilfsmittel zur Ermöglichung des Ofenbetriebs bei niedrigeren Temp. anzusehen, sondern sie bietet die Möglichkeit, bei n. Temp.-Bedingungen die Leistungsfähigkeit der Öfen zu steigern. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5, Nr. 1. 8—13. Jan. 1948.) 185.6202

—, *Glashäfen für verschiedene Sorten von Glas, Glasuren und Email.* Ein neuer, sehr wenig poröser Glashafen wurde aus 40% Kaolin von 4 verschied. Sorten u. 60% Sand von 4 verschied. Sorten aus den V. St. A. hergestellt. Dem trockenen Gemisch der Komponenten wurden auf 100 lbs. außerdem noch 57 ccm einer 10%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. u. 115 ccm Na-Silicat + 2,56 gal. W. zugesetzt. Nach dem Brennen bei 1435° besitzt die M. eine Porosität von nur 22° u. eine große Korrosionsfestigkeit. (Glass Ind. 29, 269. Mai 1948. Nat. Bur. of Standards.) 121.6210

I. I. Kitaigorodski, unter Mitarbeit von L. A. Gretschanik, *Die Gewinnung von hochsiliciumoxydhaltigen porösen Körpern bei niedrigen Temperaturen.* Im Gegensatz zu der üblichen Arbeitsweise bei 1500° gelingt es nach Vf. durch Verwendung von 2 verschied. Gläsern, Quarzglas enthaltend 99,9%  $\text{SiO}_2$  u. Spezial-Borsilicatglas, bei um die Hälfte niedrigeren Temp. poröse  $\text{SiO}_2$ -haltige Prodd. herzustellen. Dieses Borsilicatglas teilt sich bei höherer Temp. in 2 Phasen, von denen die eine 95%  $\text{SiO}_2$  u. 5% andere Oxyde enthält, die 2. jedoch 10%  $\text{SiO}_2$  u. 90% andere Oxyde u. dabei in sd. n/2HCl vollständig lösl. ist. Feinstgemahlene Pulver beider Ausgangsgläser wurden bei 60 kg/qcm zu 3—5 mm hohen Scheiben gepreßt, nach Entfernung von Feuchtigkeit im Trockenschrank bei 750° erhitzt u. anschließend mit sd. HCl ausgekocht. Das gewonnene poröse Prod. enthält 96—98%  $\text{SiO}_2$ , zeigt eine Wasseraufnahmefähigkeit von 30%, eine scheinbare Porosität von 37% u. eine wahre von 45%. Es ist auch bei höheren Temp. als säurebeständiges Filter (Ausnahme HF u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) zu verwenden. Scharfe Änderungen der Temp. z. B. von 1350° auf 18° ergeben keine sichtbaren Veränderungen. Die Erweichungstemp. liegt über 1480°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 64, 219—21. 11/1. 1949. Moskau, Chem.-Technolog. Mendelejew-Inst.) 146.6210

W. A. Bron, *Tridymit-Dinas aus adrigem Quarz.* Der Adernquarz des Tschokadambulak-Vork. hat ungleichartige Struktur u. zeigt Merkmale der Deformation. Der daraus hergestellte Dinas zeigt sehr hohen Tridymit-Geh. von 90% bezogen auf kryst. Modifikationen, wobei als charakterist. die Bldg. von großen Tridymitkrystallen innerhalb der groben Körner der M. auffällt, was gewöhnlich bei Dinas nicht beobachtet wird. Der Dinas zeigt unter Belastung ein Deformationsintervall von 40—50° bei der üblichen Temp. des Deformationsbeginns. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13, 407—13. Sept. 1948.) 288.6222

N. I. Woronin und A. N. Nowikow, *Ssewansk-Serpentinitgesteine als Rohstoffe zur Herstellung von forsteritischen feuerfesten Massen.* Vf. geben die Resultate der Laboratoriumsunters. über die Eignung zweier Abarten der Serpentine aus dem Ssewansk-Vork. (Transkaukasien). Die erhaltenen Forsteritmassen sind gleichwertig mit solchen anderer Vorkk.; bei Zusatz von 15—25% Magnesitpulver werden forsterit. feuerfeste MM. mit genügend guten Eigg. erhalten. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13, 397 bis 401. Sept. 1948.) 288.6222

W. Schwartz, *Das „Fluosolids“-Verfahren.* Unter dieser Bezeichnung hat nach einem Bericht von JOSEPHSON (Min. and Metallurgy 29, [1948.] 104) die DORE Co. ein neues Verf. zum Calcinieren von Kalkstein entwickelt. Bei diesem Verf. durchstreichen in einem Etagenofen die Heizgase im Gegenstrom die von oben aufgegebenen Kalksteinteilchen. Hierbei werden die festen Stoffe gleichsam verflüssigt, so daß die calcinierten Stücke an die Oberfläche der Beschickung steigen u. abfließen. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1, 116. Juli 1948.) 118.6234

Hans Eigen, *Ermittlung der echten Wärmeverluste beim Kalkbrennen.* Der Wärmeverbrauch wird in einen mengen- u. einen zeitprozentualen Anteil aufgeteilt u. dann ein Verf. zur Ermittlung der vermeidbaren („echten“) Wärmeverluste beim Kalkbrennen entwickelt. Es wird gezeigt, daß der Wärmeverbrauch für das Kalkbrennen nahezu auf den theoret. erforderlichen Wärmeverbrauch herabgedrückt werden kann. (Stahl u. Eisen 69, 158—61. 3/3. 1949. Remscheid-Lennep.) 112.6234

Fritz Keil, *Veränderungen von Schlackensanden (Zementschlacken) durch Glühen bei 850°.* Verss. mit Schlackensanden verschied. Herkunft, Zus. u. Granulationsart zeigen, daß durch ein Erhitzen des Sandes bis auf 850° die hydraul. Eigg. zwar eventuell stark verschlechtert werden, jedoch die Mahlbarkeit, bes. bei Haldenschlacken, stark

verbessert wird. Durch Glühen bei 850° wird das Sulfid der Schlackensande teilweise in Sulfat umgewandelt, bei luftgranulierten Schlackensanden am wenigsten. Die Verbesserung der Mahlbarkeit ist bei den Schlacken größer, in denen mehr Sulfid umgewandelt wird. Offenbar tritt beim Erhitzen eine Auflockerung des Gefüges ein. Die Menge des Sulfatschwefels, die bei dem Erhitzen aus dem Sulfidschwefel entsteht, gibt einen Anhalt für die Veränderung der techn. wichtigen Eig. des Schlackensandes. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 7—9. 1948. Düsseldorf.) 112.6236

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Werner Schuphan, *Ein Beitrag zur physiologischen Wirkung einer Pflanze auf die andere. Gemüseversuche im Allein- und Mischanbau*. Vf. griff die zuerst von MOLISCH (Allelopathie, der Einfl. einer Pflanze auf die andere. Jena 1937) aufgeworfene Frage auf u. untersuchte Möhren u. Erbsen im Allein- u. Mischbau. Im Feldvers. erhielt er in beiden Fällen gleiche Erträge, doch war in bezug auf Güte (Größe u. *Carotinh.* der Möhren, Dicke der Erbsen) eine gewisse Überlegenheit beim Alleinbau festzustellen. Im Gefäßvers. ließ sich einwandfrei nachweisen, daß eine physiol. Begünstigung des Erbsenertrages durch gasförmige Ausscheidungen der Möhrenwurzel nicht auftrat. Vf. nimmt an, daß das Ab- u. Adsorptionssystem „Boden“ die Beeinflussung ausschaltet, die von MOLISCH *in vitro* beobachtet worden war. Durch Wurzelberührung mit Erbsen war jedoch ein Mehrertrag bei Möhren festzustellen, vermutlich wegen zusätzlicher N-Zufuhr durch die Knöllchenbakterien der Erbse. — Im Gefäßvers. mit Spinat-Radies zeigte sich bei Wurzelberührung dagegen eine ertragsenkende Wrkg., vielleicht hervorgerufen durch die Ausscheidung von Saponinen beim Spinat u. von Senföl bei Radies. (Bot. oecoon. [Hamburg] 1. 1—15. Juli 1948. Hamburg, Univ.) 273.6308

G. Bredemann, *Über Polymnia sonchifolia Poepp. et Endl. (P. edulis Wedd.), die Yacon-Erdbirne. Polymnia sonchifolia Poepp. et Endl. (I), Familie der Kompositen, ist nahe verwandt mit Topinambur (II). Ihr Anbau (als Futterpflanze u. zur Gewinnung von Inulin u. A.) lohnt sich nicht in Deutschland, wohl aber in der wärmeren gemäßigten Zone (Italien). Die gut gedeihenden Stengel u. Blätter sind reicher an Rohprotein als die von II, auch reicher an Asche, vor allem  $K_2O$  u.  $P_2O_5$ . Die Knollen von I zeigen mit II u. Kartoffeln sehr übereinstimmende Zus., abgesehen von den Kohlerhydraten: I enthält keine Stärke, auch Inulin konnte Vf. im Gegensatz zu anderen Forschern nicht nachweisen, wohl aber dem Inulin ähnliche Polysaccharide, die bis zu 69% der Trockenmasse ausmachen konnten. In 1940 geernteten Knollen fand Vf. in der Trockensubstanz insgesamt 79,8% vergärbare Substanzen (= 24,4% des Frischgewichts). (Bot. oecoon. [Hamburg] 1. 65—84. Aug. 1948. Hamburg, Staatsinst. für angewandte Botanik.) 273.6308*

J. D. MacLachlan und W. F. Strong, *Besprühen und Stäuben von weißen Rüben zur Verhinderung von Wasserkern, einer durch B-Mangel verursachten Störung*. Mit Wasserkern u. Braunherz wird die durch B-Mangel verursachte physiol. Störung bei Rüben (*rutabagas*) bezeichnet, die man durch Besprühen u. Bestäuben mit boraxhaltigen Präp. zu beheben versuchte; das Sprühgemisch enthielt 12 lbs. feinstpulvrigen Borax, 3 lbs. Bentonitton u. 1 pint fl. Orthex auf 40 gal. W.; die Bestäubungsmischung enthielt sehr feinen Borax (300-Maschen-Feinheit) u. die gleiche Gewichtsmenge Celite Nr. 209. Es werden 40—50 gal. bzw. 40—50 lbs. pro acre auf das Blattwerk aufgebracht, wenn der Wurzeldurchmesser 1—1,5 in. beträgt. Gegebenenfalls kann auch granulierter Borax in Mengen von 20—30 lbs. pro acre aufgebracht werden. (Sci. Agric. 28. 61—65. Febr. 1948. Guelph, Ontario, Agric. Coll.) 253.6308

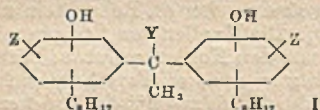
Hans Krieg, *Versuchsergebnisse bei der Seuchenverhütung mit DFDT-Präparaten*. Bericht über die Verwendung von Gix (DFDT), einem Fluorbenzolpräp., zur Bekämpfung von Kleiderläusen, Fliegen, Stechmücken u. Flöhen. (Med. Klin. 43. 242—44. April 1948.) 130.6312

E. R. Graham, *Bestimmung von organischem Bodenmaterial mittels photoelektrischen Colorimeters*. Nach dem Geh. der Böden an organ. Material wird die Ca- u. N-Düngung eingestellt. Da bei nasser Verbrennung des organ. Materials mittels konz.  $H_2SO_4$  u.  $K_2Cr_2O_7$ , die Farbe des letzteren von Orange in Grün übergeht, u. die Farbänderung der Menge des Organischen proportional ist, läßt sich letzteres colorimet. bestimmen. Verwendet wurde ein Cenco-„Photometer“ mit Rotfilter (645  $m\mu$ ). Die Meth. ist äußerst genau für Böden mit weniger als 2,5% organ. Material, weniger genau für solche mit 2,5—4,5% u. noch weniger genau für solche mit über 4,5%. Ausführung der Best.: 1 g (10 Maschen) lufttrockenen Boden in 250 ccm-ERLENMEYER-Kolben einwiegen, 10 ccm  $nK_2Cr_2O_7$  zugeben, aus 250 ccm-Bürette rasch 20 ccm konz.  $H_2SO_4$  zusetzen,

Mischung 10 Sek. lang rasch durchwirbeln u. 10 Min. stehen lassen, dann 100 ccm W. zugeben, 4—5 Stdn. stehen lassen, überstehende Fl. in Adsorptionsröhrchen füllen u. im photoelektr. Colorimeter ablesen. Für Normalböden wird eine geeignete Kurve festgelegt, wodurch eine weitere Titration überflüssig wird. (Soil Sci. 65, 181—83. Febr. 1948. Missouri Agric. Exp. Stat.) 263.6324

Produits Chimiques de Ribecourt, übert. von: André Lalande und Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris, Frankreich, *Feste beständige Polysulfide*. Eine wss. Lsg. von Ba-Polysulfiden kann man dadurch ohne Zers. konzentrieren, daß man sie mit  $\alpha$ -Monochlornaphthalin (I) versetzt, worauf der größte Teil des W. durch Erhitzen auf ca. 103° unter Röhren abgetrieben werden kann. Bei weiterem Ansteigen der Temp. wird dann bei 140° das Erhitzen unterbrochen u. das Gemisch noch heiß zentrifugiert. — Erhitzt man so 1500 (Raumteile) einer Ba-Polysulfid-Lsg. von ca. 35° Bé [415 g Trockenprod. (BaS<sub>4,9</sub>) auf 1 Liter] mit 500 I, so bleibt die Temp. bei 103° prakt. konstant, bis 1295 W. abdest. sind. Nach dem schnellen Ansteigen der Temp. auf 140° zentrifugiert man u. erhält ein körniges Pulver, das aus 84% BaS<sub>4,25</sub>, 1,25% BaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,25% wasserunlös. Substanzen u. 10,5% I besteht. — Die so erhaltenen haltbaren Polysulfidgemische, deren Eigg. durch den I-Zusatz in einigen Fällen noch verbessert werden, sind als *Schädlingsbekämpfungsmittel, Mittel gegen Pilzbefall* u. für ähnliche Zwecke verwendbar. (A. P. 2 435 145 vom 23/4. 1945, ausg. 27/1. 1948. F. Prior. 28/1. 1942.) 813.6313

Joseph B. Niederl, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungs- und Desinfektionsmittel* stellen Kondensationsprod. von polyhalogenierten, CO-haltigen Verb. dar, die mindestens eine Trihalogenacetogruppe (CX<sub>3</sub>·CO) enthalten, mit langkettigen Phenolen dar, die 1 ditert. Octyl- [=  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethylbutyl- oder Diisobutylgruppe (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·C·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-] enthalten u. die allg. Formel I besitzen. Hierin bedeutet Y ein H-Atom oder eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe oder ein Säureradikal (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·COOH, wobei x = 1—16 sein kann. Z ist ein H- oder Halogenatom, eine Carboxyl- oder kurzketzige Alkylgruppe. Die Verb. werden nach dem im



J. Amer. chem. Soc. 55, [1933.] 2571 beschriebenen Verf. durch Kondensation von 2 Mol ditert. Octylphenolen mit 1 Mol polyhalogenierten CO-Verb., bes. mit Chloral hergestellt. (Je 30 Beispiele für die beiden Komponenten im Original.) Hierbei werden Kondensationsmittel, wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlF<sub>3</sub> u. BF<sub>3</sub>, zugesetzt. Man schmilzt z. B. 44 g 2 Methyl-5-ditert.-octylphenol (= Diisobutyl-o-kresol) mit 14,6 g Chloral zusammen, mischt getrennt davon 80 g Eisessig u. 160 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kühlt mit Eis auf 0° ab u. gibt die Säuren unter gutem Röhren u. dauernder Kühlung auf 0° zur Schmelze. Nach mehrstd. Stehen bei 0° gießt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser, wäscht den Nd. mit kaltem u. warmem W. u. trocknet, wobei ein wachsartiges Prod. hinterbleibt. Nach Umkrystallisieren aus A., Chlf., Bzl. usw. erhält man  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-(2-oxy-3-methyl-5-ditert.-octylphenyl)-äthan, F. 125°. In analoger Weise lassen sich darstellen:  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-(2-oxy-3-methoxy-5-ditert.-octylphenyl)-äthan, F. 115—118°,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlor- $\beta,\beta$ -bis-(2-oxy-5-ditert.-octylphenyl)-propan, F. 130 bis 135°,  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -phenyl- $\alpha,\alpha$ -bis-(2-oxy-5-ditert.-octylphenyl)-äthan, F. 152 bis 157°,  $\alpha,\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\gamma$ -Hexachlor- $\beta,\beta$ -bis-(2-oxy-5-ditert.-octylphenyl)-propan, F. 240°. Ferner werden die Ausgangsprod. u. Formeln von folgenden Verb. angeführt:  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-(2-oxy-5-ditert.-octylphenyl)-äthan u. -propan,  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -phenyl- $\alpha,\alpha$ -bis-(2-oxy-5-ditert.-octylphenyl)-äthan,  $\alpha,\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\gamma$ -Hexachlor- $\beta,\beta$ -bis-(2-oxy-5-ditert.-octylphenyl)-propan,  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-(2-oxy-3-methyl-5-ditert.-octylphenyl)-äthan,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlor- $\beta,\beta$ -bis-(2-oxy-3-methyl-5-ditert.-octylphenyl)-propan,  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -phenyl- $\alpha,\alpha$ -bis-(2-oxy-3-methyl-5-ditert.-octylphenyl)-äthan,  $\alpha,\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\gamma$ -Hexachlor- $\beta,\beta$ -bis-(2-oxy-3-methoxy-5-di-tert.-octylphenyl)-propan,  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-(2-oxy-3-chlor-5-ditert.-octylphenyl)-äthan. (A. P. 2 435 014 vom 19/4. 1945, ausg. 27/1. 1948.) 805.6313

Velsicol Corp., übert. von: Julius Hyman, Chicago, Ill., V. St. A., *Insekticid*, bestehend aus fl. methyliertem Naphthalin, in dem das bekannte DDT-Pulver mit seiner wirksamen Komponente 4,4'-Dichlordiphenyltrichloräthan gelöst ist. Wirksam sind schon Mengen von 0,1% DDT, doch können Konzentrate bis zu 60% erhalten werden. (A. P. 2 452 759 vom 22/9. 1944, ausg. 2/11. 1948.) 823.6313

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

W. E. Goodrich, *Der Einfluß der Gießgeschwindigkeit auf die Entstehung von Oberflächenfehlern bei Kokillenguß*. Ein zu schnelles Vergießen des Stahles in die Kokille führt, ebenso wie ein zu langsames Vergießen, leicht zu Oberflächenfehlern im Block. Es worden verschied. Beobachtungen wiedergegeben, wie sie bzgl. des Verh. von Stahlblöcken beim Walzen u. Schmieden über eine lange Zeit hin gesammelt wurden. Hieraus werden die günstigsten Gießgeschwindigkeiten für verschied. Stahlsorten u. Kokillengrößen abgeleitet u. die jeweils geeigneten Abmessungen der Pfannenausgüsse angegeben. (J. Iron Steel Inst. 160, 295—302. Nov. 1948. Guest, Keen and Nettelfolds Res. Labor.) 326.6382

Pierre Nicolas, *Die Entwicklung der Saugtrichter*. Neben n. u. atmosphär. Trichtern, WILLIAMS-Trichtern, Saugmasseln mit Graphitstab u. Gasdrucktrichtern mit Patrone werden Lunkerpulver behandelt, die auf der exothermen Rk. von Al mit Metalloxyden beruhen. C ist im Lunkerpulver für Stahlguß nicht zu empfehlen, da harte Stellen auftreten können. Hochhitzebeständige Stähle werden mit einer Mischung von Al mit NiO u. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgedeckt. Für Monometall wird Al mit CuO u. NiO verwendet. Für Messing sind ebenfalls Lunkerpulver verwendet worden. Ein zum Vgl. herangezogenes amerikan. Prod. enthielt 6,25(%) SiO<sub>2</sub>, 41,97 Al, 27,23 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,77 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,5 CaO, 5,35 MgO, 1,07 NaCl u. 3,45 NaNO<sub>3</sub>. Die Al-Körner sind mit einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Haut umgeben, um die Rk. zu verlangsamen. Die Salze haben die Aufgabe, die Oxydhaut nach u. nach zu lösen, um die Rk. weiterlaufen zu lassen. Für Kragkerne, die ein leichteres Abtrennen der Trichter ermöglichen, wird folgender Zusatz angegeben: 16,8(%) SiO<sub>2</sub>, 11,0 CaF<sub>2</sub>, 1,1 CaO, 6,43 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,94 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,81 MgO, 20,6 Al, 0,6 Cu, 20,18 NaNO<sub>3</sub>. Das exotherme Gemisch wird einem n. Kernsand mit Kernbinder in trockenem Zustand zugesetzt, mit W. aufbereitet u. der Kern bei 200—220° getrocknet. (Fonderie 1948, 1293—98. Sept.) 466.6382

Günther Schwietzke, *Nichteisenmetall-Schleuderguß und -Schleuderverbundguß*. Überblick über die Durchführung der Verff. sowie über die Eigg. u. Verwendung der Gußstücke. (Neue Giesserei 36. ([N. F.] 2.) 35—39. Febr. 1949. Düsseldorf.) 112.6382

James L. Erickson, *Schichten für Kokillenguß von Kupferlegierungen*. Der Vf. schreibt der Schlichte die Aufgabe zu: 1. isolierend zu wirken, 2. die Einzelteile der Kokille zu kühlen, 3. die gleitenden Teile zu schmieren, 4. das Hängenbleiben des Stücks zu verhindern, 5. das Formfüllvermögen zu verbessern, 6. den Aufbau von Oxydhäuten auf der Kokille zu verhindern, 7. das Eindringen fl. Metalls in Anrisse u. Sprünge zu verhindern, 8. Rkk. zwischen Metall u. Kokille zu verhindern, 9. die Oberflächenspannung des fl. Metalls herabzusetzen, 10. Kochen der Form zu verhindern. Die Forderungen 1, 5, 7, 8 u. 9 werden am besten von Dauerschichten, 2, 3, 4 u. 6 von Halbdauerschichten (Schichten die nach dem Guß erneuert werden) erfüllt. Die Dauerschichten sind einzuteilen in feuerfeste mit Ton, Kalk, Borax, Glimmer, Asbest usw. brennbare oder organ. Substanzen mit Graphit u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten. Es folgt die Rezeptur verschied. Dauerschichten. Halbdauerschichten enthalten im allg. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Glimmer, Graphit, koll. Graphit, Talg, Wachs usw. Sie liegen als wäßrige Lsg. von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> oder in Petroleum gelöst vor. Es folgt eine umfangreiche Rezeptur, auch für andere Lösungsmittel. Man verwendet Halbdauerschichten allein oder in den meisten Fällen beide Arten übereinander. (Foundry 77. Nr. 2. 89. 180—98. Febr. 1949.) 466.6382

Pierre Nicolas, *Synthetischer Formsand*. In synthet. Formsanden ist koll. Ton je nach Qualität in Anteilen von 3—8% als Bindemittel enthalten. Neben der ausgezeichneten Gasdurchlässigkeit ist von größter Bedeutung, daß W.-Gehh. von 2—3% ausreichen, um dem Sand die erforderliche Druckfestigkeit zu verleihen. Der Bereich der optimalen Festigkeit in Abhängigkeit vom W.-Geh. ist jedoch sehr eng. Koll. Quellbinder, die W. unter Bldg. eines Gels aufnehmen, geben, falls sie keinen natürlichen Stabilisator enthalten, beim Lagern des Sandes oder in lange offenstehenden Formen einen Teil des W. wieder ab, wodurch die Formen an Festigkeit verlieren. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wird an der Entw. von W.-Stabilisatoren als Zusatz zu Tonbindern gearbeitet. Natürliche Formsande enthalten Stabilisatoren in Form von SiO<sub>2</sub>-Verbb., die Gele bilden, aber andererseits einen ungefähr doppelt so hohen W.-Geh. erfordern. Es wird der Hinweis gegeben, daß sich die Verwendung von synthet. Formsand nur für mechanisierte Betriebe mit laufender Sandkontrolle eignen dürfte. (Fonderie 1948, 1417—18. Dez.) 466.6382

Willy Oelsen und Helmut Maetz, *Beiträge zur Metallurgie des Hochofens*. Weil bei der Auswertung von Labor.-Vers. über die Entschwefelung des Roheisens der erzielte Reduktionsgrad berücksichtigt werden muß, werden die wichtigsten Reduktionsrkk. unter verschied. physikal. Bedingungen an Hand von Versuchsergebnissen besprochen. Es wird festgestellt, daß bei Temp. bis etwa 1550° die Rkk. zwischen fl. Roheisen u. fl. Schlacke weniger weit fortschreiten als bei der Erhitzung pulverförmiger Gemenge bei tieferen Temp. im festen oder teigigen Zustande. Die Red. erreicht im fl. Zustande erst bei Temp. oberhalb 1600° hohe Geschwindigkeiten. Für die zu erwartende Verknüpfung der verschied. Reduktionsvorgänge während ihres Ablaufes werden Beziehungen angegeben u. diese durch Labor.-Vers. nachgeprüft. Es wird gezeigt, daß die Ergebnisse der Labor.-Vers. auf die techn. Verhältnisse übertragbar sind. (Stahl u. Eisen 69. 147—53. 3/3. 1949. Clausthal u. Düsseldorf.) 112.6400

D. Joyce, *Entfernung des Schwefels im Hochofen*. Da der Hochofenkoks u. auch die Fe-Erze heute meist mehr S enthalten als vor dem Kriege u. dementsprechend die in den Hochofen eingebrachten S-Mengen größer sind als früher, muß nach Ansicht des Vf. der Entschwefelung im Hochofen ganz besondere Beachtung geschenkt werden. Trotz des höheren S-Einbringens darf der S-Geh. des Roheisens nicht ansteigen. Es wird darauf hingewiesen, daß sowohl eine zu bas. als auch eine zu saure Schlacke Nachteile hat. Ebenso bringt eine zu kleine Schlackenmenge gegenüber einer n. Schlackenmenge keine Vorteile. Vf. hält folgende Punkte für eine gute u. gleichmäßige Entschwefelung für wichtig: Möglichst gleichmäßige Möllerzus., um einen gleichmäßigen Ofengang zu erzielen; Verwendung von mit O<sub>2</sub> angereichertem Wind, dadurch Einsparung von Hochofenkoks u. dementsprechend Erniedrigung der mit dem Koks eingebrachten S-Menge; Einblasen von Zuschlägen durch die Formen zum Zwecke einer schnelleren Entschwefelung; nicht zu niedriger Mn-Geh. im Roheisen; Vorbereitung der Erze vor ihrem Einsatz in den Hochofen. (J. Iron Steel Inst. 159. 291—96. Juli 1948. Blast Furnace Steel Plant 36. 1207—11. 1226—27. Okt. 1948. Consett Iron Co., Ltd.) 326.6400

W. W. Braidwood, 1938—1948, *10 Jahre Fortschritt auf dem Graugußgebiet in Großbritannien*. Die Fortschritte auf dem Gebiet der Schmelzföhrung, des Ofenbaus, der Hilfsstoffe, der Warmbehandlung, des legierten Graugusses u. der Kontrolle der Graphitausbildg. werden zusammenfassend beschrieben. Literaturangaben. Die Arbeit enthält auch den Hinweis, daß in Amerika, England u. Frankreich daran gearbeitet wird, die sphärolith. Ausbildg. des Graphits durch Zusatz von Ni-Mg-Legierungen in der Pfanne zu erzielen. (Fonderie 1948. 1401—16. Dez.) 466.6402

C. W. Pfannenschmidt, *Der Einfluß von Pfannenzusätzen auf das Gefüge, die Festigkeitseigenschaften und das Wachsen von Gußeisen*. Nach einem Überblick über den heutigen Stand der Erkenntnisse werden zur Nachprüfung des Einfl. von Siliciumcarbidzusätzen auf die Verteilung des Steaditnetzwerkes in Gußeisen Großvers. über die Wrkg. von Pfannenzusätzen beschrieben. Als Zusätze wurden verwendet entweder Calcium-Silicium mit 30,5—31% Ca, 60,5—61 Si u. unbekanntem Mengen an SiO<sub>2</sub> u. CaSiO<sub>3</sub>, oder SiC, u. zwar eine reine Sorte mit 70% Si u. eine Sonderart mit nur 70% SiC, oder Ferrosilicium mit 75% Si. Es wurde eine völlige Zers. von Ledeburit bei 0,4% Zusatz mit kleinen graduellen Unterschieden nachgewiesen. Ferner wird der günstige Einfl. von impfenden Pfannenzusätzen auf die Wanddickenempfindlichkeit gezeigt. (Neue Gießerei 36 ([N. F.] 2.) 1—10. Jan. 1949. Waltenhofen bei Kempten.) 112.6402

John A. Warchol, *Faktoren, die die Qualität von unruhig vergossenen Stahlblöcken beeinflussen*. Allg. Ausführungen über die Föhrung des Schmelzprozesses, die Desoxydation, die Gußpraxis u. die Beschaffenheit der Kokillen zur Erzielung brauchbarer Blöcke. In diesen sollen die durch die Gasentw. entstehenden Hohlräume so weit von der Oberfläche entfernt sein, daß sie in den Warm- oder Tiefföfen nicht mehr oxydieren. (Blast Furnace Steel Plant 36. 1461—62. 1949. Dez.) 156.6402

A. F. Landa, *Stahlgußeisen oder „Sternguß“?* Für die Herst. von Stahlgußeisen, das im Kupolofen mit Zusatz von 20—30% Stahlschrott erschmolzen ist, eine Zus. von 2,8—3,2(%) C, 1,4—2,3 Si, 0,8—1,0 Mn, 0,25—0,35 P u. 0,1—0,12 S aufweist u. im Gefüge Perlit, nur in dicken Querschnitten etwas Ferrit enthält, wird die russ. Priorität beansprucht. Vf. wendet sich gegen die von der Firma KRUPP für dieses Gußeisen benutzte Bezeichnung „Sternguß“, da diese Bezeichnung sowohl bzgl. des Charakters des Gußeisengefüges als auch über die wichtigsten Besonderheiten der technolog. Herst. nichts aussagt. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28. Nr. 5. 49—51. Mai 1948.) 310.6402



**A. I. Gardin, Gefüge und Bearbeitbarkeit von Stahl und Gußeisen.** Die Bearbeitbarkeit von Stahl u. Gußeisen hängt von der Leichtigkeit der Metallspantentfernung ab, die ihrerseits in der Hauptsache vom Gefüge des zu bearbeitenden Werkstoffes abhängig ist. Bei niedriggekohltem Stahl ist das günstigste Gefüge eine feine, über den gesamten Umfang gleichmäßige Ferrit-Perlit-Verteilung, bei hochgeköhlten Stählen eine globale Zementitusbildg. u. bei Gußeisen eine grobe Graphitusbildung. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28, Nr. 9. 49—54. Sept. 1948.) 310.6402

**Walter Bading, Neue Betriebserfahrungen bei der Herstellung stickstoffarmen Stahles durch Waldfrischen.** Ausgehend von den Nachteilen eines seitlich blasenden Konverters wurde ein schräg blasender entwickelt, der unter Beibehaltung der günstigen Wrkg. kurzer Luftwege u. großer Blaselöcher des n. Konverterbetriebes arbeitet. Der neue Konverter bläst in möglichst stark geneigter Stellung; der Boden hat Blaselöcher wie der Normalkonverter, jedoch nur an der Bauchseite. Die betriebstechn. u. metallurg. Ergebnisse sowie die Entwicklungsmöglichkeiten werden beschrieben. Der N<sub>2</sub>-Geh. des Stahles sinkt unter 0,012% u. liegt durchschnittlich bei 0,01%, der P-Geh. liegt unter 0,05%. Die Eigg. des für den Gespannguß erzeugten Stahles sind denen eines SIEMENS-MARTIN-Stahles ähnlich. (Stahl u. Eisen 69, 221—23. 31/3. 1949. Duisburg-Hückingen.) 112.6408

**H. A. Dickie, Entwicklung eines verbesserten Thomasstahles.** Die Unterlegenheit des THOMAS-Stahles gegenüber SM-Stahl wird hauptsächlich bedingt durch die größere Versprödung bei der Kaltverarbeitung u. die größere Brüchigkeit infolge Alterung. Neben dem P-Geh. wird die Ursache dafür vor allem in dem hohen N<sub>2</sub>-Geh. gefunden. — Die den N<sub>2</sub>-Geh. des THOMAS-Stahles bestimmenden Faktoren (Blasdruck, Blaszeit, Temp.) werden untersucht. Als günstig wird erkannt, den Blasdruck herabzusetzen, ohne die Blaszeit zu verlängern, da sonst die Wrkg. der Druckerniedrigung wieder aufgehoben wird. Deshalb wird eine neue Konverterform entwickelt mit niedriger Badhöhe unter Verwendung von Dolomitsteinen statt Stampfmasse im unteren Teil des Konverters. Als weitere Maßnahme wird Erniedrigung des N<sub>2</sub>-Partialdruckes im Wind durch Anreicherung mit O<sub>2</sub> oder Erhöhung des Oxydgeh. der Schlacke erläutert. Da niedrige Temp. die N<sub>2</sub>-Aufnahme herabsetzt, wird mit Erz gekühlt statt mit Schrott, da dessen Kühlwrkg. doppelt so hoch ist. — Der verbesserte THOMAS-Stahl erreicht in physikal. Hinsicht noch nicht alle Eigg. des SM-Stahles. Jedoch ist er für gewisse Bearbeitungsmethoden mit hoher Schnittgeschwindigkeit gut brauchbar. Die chem. Eigg. sind denen des SM-Stahles überlegen: hohe Korrosionsbeständigkeit u. Schweißbarkeit. Die magnet. Daten sind ebenfalls besser, da dieser verbesserte THOMAS-Stahl nach geeigneter Warmbehandlung eine hohe Permeabilität u. niedrige Hystereseverluste aufweist. (J. Iron Steel Inst. 159. 360—75. Aug. 1948.) 326.6408

**B. W. Stark, Zur Frage der Aktivität des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in flüssigem Stahl.** Nach Ansicht des Vf. sind die Versuchswerte von MARSHALL u. CHIPMAN (Trans. Amer. Soc. Metals 1942. 695), die für eine Temp. von 1540° gefunden sind u. sich auf einen C-Geh. im Stahl von über 1% beziehen, nicht hinreichend glaubwürdig. Die hieraus abgeleitete Folgerung über die Veränderung der C- u. O<sub>2</sub>-Aktivität bei Erhöhung der Konz. des C ist unrichtig. Mit größerem Recht kann man schließen, daß bis zu 1% C die Aktivitäten von C u. O<sub>2</sub> mit der Konz. jedes der beiden Elemente ident. sind. Die Temp.-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist, wie sie von MARSHALL u. CHIPMAN festgestellt wurde, im allg. richtig, darf jedoch nur als erste Annäherung angesehen werden. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 655—72. Mai.) 310.6408

**M. Je. Blanter, Der Vorgang des eutektoiden Zerfalls von legiertem Austenit.** Vf. erörtert die allg. angenommene Vorstellung über den Vorgang des eutektoiden Zerfalls von legiertem Austenit nach Vorschlag von R. MEHL (Hardenability of Alloy Steels, 1938) u. führt experimentelle Tatsachen an, die dieser Theorie widersprechen. Mittels einer theoret. Unters. wird die Möglichkeit eines anderen Verlaufs des eutektoiden Zerfalls gezeigt. Eine speziell aufgestellte Versuchsreihe beweist eindeutig die Richtigkeit der vom Vf. vorgeschlagenen Auffassung vom Verlauf des Zerfalls des legierten Austenits. Es werden prinzipiell neue Tatsachen über die Notwendigkeit einer prim. Bldg. von Carbiden des Zementittypus festgestellt mit nachfolgender Carbidumwandlung infolge einer Diffusionsumordnung der Legierungselemente (Sekundärprozeß zwischen Ferrit u. Zementit bis zur Beendigung des eutektoiden Zerfalls). Hierbei entspricht der ursprüngliche Legierungsgeh. der Zerfallsprodd. (Ferrit u. Zementit) dem mittleren Legierungsgeh. des Ausgangsgefüges des Austenits; aber als Hauptprozeß, der die

Geschwindigkeit des eutektoiden Zerfalls bestimmt, wird die C-Diffusion im legierten Austenit angesehen. (*Журнал Технической Физики* [J. techn. Physics] 18. 529—40. April 1948.) 310.6410

C. A. Liedholm, A. I. Rush und W. C. Coons, *Austenitumwandlung des Stahles S. A. E. 6115 während der Abkühlung*. Schaubild über den Austenitzerfall eines Stahles mit 0,16(%) C, 0,85 Mn, 0,34 Si, 0,019 S, 0,009 P, 0,92 Cr u. 0,15 V. Die Zus. u. Härte der in Abhängigkeit von der Temp. u. der Abkühlungsgeschwindigkeit entstehenden Zerfallsgefüge werden angegeben. (*Metal Progr.* 53. 392-B. März 1948. Curtiss-Wright Corp.) 112.6410

H. Resow, *Über 12%-Mangan-Stahlguß*. Die kennzeichnenden physikal. Eigg. des Stahlgusses mit 12% Mn sind Zähigkeit u. die durch Kaltverformung erzeugte Härte. Die Ursache der Härte ist das vom Austenit ausgeschiedene Carbid von bestimmter Form u. Anordnung. Untersucht wurden der Einfl. des C-Geh. (0,94—1,51 [%] C), der Legierungszusätze (0,8—3,35 Cr bzw. 2,82 Cr u. 1,45 Al bzw. 3,21 Cr u. 0,69 Ni bzw. 0,55 Cr u. 0,3—0,4 W bzw. 0,37—1,09 Cr u. 0,19—0,26 Mo bzw. nur 0,84 Mo bzw. 1,22 Co) u. der Abschrecktemp. kaltverformter Proben auf Zähigkeit u. Härte. Ferner wird eingegangen auf die zur Erzielung höchster Härte günstigste Verformungsart u. auf die Abhängigkeit der Härte von der Wanddicke. (*Neue Giesserei* 36. [N. F.] 2. 67—74. März 1949. Wiesbaden.) 112.6410

J. T. Rettaliata, *Niedrig legierte Stähle in der Elektroindustrie*. Allg. Überblick über die in Transformatoren, Generatoren u. Elektromotoren verwendeten Stähle. (*Metal Progr.* 54. 477—81. Okt. 1948. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) 112.6410

Wilhelm Hofmann und Bernhard Trautmann, *Die Walztextur von Zink und Zinklegierungen und ihr Einfluß auf die technologischen Eigenschaften, insbesondere die Tiefziehfähigkeit*. Die Textur von Handelszink, Mischzink, Zn-Mn 1, Zn-Cu 1 u. Zn-Al 4-Cu 1 wurde nach einfacher u. nach Paketwalzung röntgenograph. ermittelt; sie ist vor allem durch die Lage der Basis des Zinkgitters gekennzeichnet, deren Normale vorherrschend in der Ebene Walzrichtung-Blechnormale um  $\pm 20$  bis  $\pm 30^\circ$  gegen letztere geneigt ist. Handels-Zn- u. Misch-Zn wiesen nach Einzelwalzung u. in den Außenblechen nach Paketwalzung (ohne Vertauschung der Bleche) auch starke Querlage der Basis (Basishnormale in Walzrichtung) auf, die in den Mittelblechen oder bei ausgiebiger Vertauschung der Bleche im Paket (wegen andersartiger Verformungsbedingungen) kaum vorhanden ist. Deshalb zeigen die Außenbleche auch geringere Dickenabnahme u. (auch die einzelgewalzten Bleche) infolge der starken Querlage eine schwächere Abnahme der Längszugfestigkeit gegenüber der Querfestigkeit als die Mittelbleche, aber stärkere Anisotropie der Biegezahlen u. bessere Tiefziehfähigkeit (Ziehverhältnis nach ERDMANN-JESNITZER u. HANEMANN), während die Bruchdehnung nicht beeinflußt wird. Ferner wird durch Tiefzieh- u. Stauchverss. (auch an Cu mit Würfellage) gezeigt, daß die beim Tiefziehen entstehenden Einbuchtungen zwischen den Ziefeln immer senkrecht zu den Richtungen leichtester Stauchbarkeit entstehen. Texturen (bes. einseitig gerichtete) ergaben schlechte Tiefziehfähigkeit, am günstigsten ist daher wohl Einzelwalzung mit schrägem Einstechen der Bleche. (*Z. Metallkunde* 39. 293—303. Okt. 1948. Berlin, TH.) 305.6426

Georges Blanc, *Gase in Kupferlegierungen*. Übersicht über engl. u. amerikan. Arbeiten der letzten Jahre über Löslichkeit einzelner Gase u. mehrerer Gase, die gleichzeitig einwirken, Rkk. zwischen Metall u. Formsand, Einfl. von gelösten Gasen auf die Qualität der Gußstücke. — Schrifttum. (*Fonderie* 1948. 1163—71. Mai.) 466.6432

W. T. Pell-Walpole, *Entgasen von Bronzen*. Berichtet wird über die Wrkg. eines Entgasungsmittels aus wechselnden Mengen CuO, ferner Sand u. Borax, mit dem aus Abfällen erschmolzene Legierungen behandelt wurden. Die D. u. physikal. Eigg. des Metalls wurden mit Werten verglichen, die man bei aus reinen Metallen erschmolzenen Legierungen erhalten hatte. Es zeigte sich, daß Zn-freie P-Bronzen mit wechselndem P-Geh. u. Kanonenbronze mit 88(%) Cu, 10 Sn u. 2 Zn ohne zu großen P-, bzw. Zn- u. Sn-Verlust entgast werden können. Bei Bronzen mit hohem Zn-Geh. wurde keine Wrkg. erzielt. Bei Pb-Bronzen mit 10 Cu u. 20 Pb wurde die D. erhöht, während Festigkeit u. Dehnung kaum beeinflußt wurden. (*Metal Progr.* 54. 220. 222. 224. Aug. 1948.) 271.6432

A. R. Anderson, E. F. Swan und E. W. Palmer, *Dauerfestigkeit von Kupferlegierungen*. Die Legierungen „Cupronickel“ mit 68,9(%) Cu, 0,20 Zn, 0,83 Mn u. 30,0 Ni, „Maillechort“ mit 64,63 Cu, 16,22 Zn, 0,21 Mn u. 18,9 Ni, „Ambrac“ mit 73,35 Cu, 6,09 Zn, 0,27 Mn u. 20,09 Ni u. „Ambraloy“ mit 81,36 Cu, 0,30 Zn, 0,94 Mn, 4,93 Ni u.

9,5 Al haben eine Dauerfestigkeit von 24, bzw. 16,5, bzw. 22,8, bzw. 22,6 kg/qmm gegenüber einer Festigkeit von 59, bzw. 45, bzw. 52,5, bzw. 46 kg/qmm. (Rev. du Nickel 14. 22. Jan./Febr./März 1948.) 479.6432

—, *Aluminiumbronze für Metallverformungswerkzeuge*. Von der AMPCO METAL, INC., Milwaukee, Wis., wurde eine neue Al-Bronze „*Ampco Grade 24*“ entwickelt, die sich bes. zur Herst. von Formstanzen u. Ziehwerkzeugen (forming and drawing dies) für rostsicheren Stahl eignet, u. die sich durch sehr hohe Druck- u. Verschleißfestigkeit auszeichnet. Durch eine besondere Herstellungsart erhält man eine gleichmäßige Verteilung von äußerst harten feinen Teilchen einer intermetall. Verb. in einer Grundmasse mit guten Gleiteigenschaften. (Machinery [New York] 54. Nr. 12. 180. Aug. 1948.) 271.6432

Walther Schmidt, *Raffination von Leichtmet. Jilschrott mittels Quecksilber als Scheidemittel*. Es wird über einige Verss. berichtet, die im Rahmen der Al-Extraktion aus einer therm. erzeugten Al-Si-Legierung mittels Hg in einem Versuchswerk in Eula/Sachsen durchgeführt wurden. Die Ausführungen befassen sich mit dem Angriff des Hg auf die intermetall. Verb.  $FeAl_3$  u.  $Si_3Al_5Fe_2$  u. die Al-Krystallisation aus Amalgam. Zur Erzielung von möglichst reinem Al ist es notwendig, auf möglichst grobe Krystalle hinzuwirken, weil andernfalls die Mutterlauge schwer abzutrennen ist. Ferner wurden der Einfl. des Hg-Geh. des Amalgams auf die Reinheit des auskrystallisierten Al sowie die Möglichkeit untersucht, durch fraktionierte Krystallisation eine Trennung von Al u. Mg herbeizuführen. Überraschenderweise ließ sich der Hg-Geh. aus dem Al durch Erhitzen auf 800° bis auf nur spektralanalyt. feststellbare Spuren entfernen. Das Metall erwies sich als bes. korrosionsbeständig. Eine Lösung der apparativen Schwierigkeiten konnte durch die Verss. nicht erzielt werden. (Metall 3. 10—13. Jan. 1949. München.) 271.6442

Louis Grand, *Die Entgasung von Aluminiumlegierungen*. Die Behandlung von Al-Schmelzen mit  $C_2Cl_6$  wird besprochen u. erwähnt, daß Verss. laufen, die Zers. von  $C_2Cl_6$  u. verlangsamen. Mehrmalige kleine Zusätze entgasen besser als ein großer. Erst 10 Min. nach Behandlung ist die Schmelze völlig gasfrei. Entgasung bei höherer Temp. verschlechtert die Eigenschaften. Fluß- u. Entgasungsmittel für die verschied. Legierungstypen, ihre Anwendung, Zus. u. Wrkg. werden beschrieben. Al-Si mit 4% Si u. Al-Si-Mg mit zusätzlich 0,5—0,7(%) Mg u. 0,5—0,6 Mn zeigen selbst in gasfreiem Zustand Porosität, was ihrem strukturellen Aufbau zugeschrieben wird. Ti, als Al-Ti- oder Al-Ti-Cu-Vorlegierung oder als Fluortitanat eingebracht, verfeinert das Korn. B wird in Frankreich wenig, wenn überhaupt als Fluorborat u. nicht in Form der schwierig herzustellenden Vorlegierung, benutzt. In Anteilen von nur 0,08% ruft das K-Fluorborat eine starke Kornverfeinerung in Legierungen mit ca. 7% Mg hervor. Die Wrkg. hält 20—30 Min. an. Bei 720—730° wird das Salz mit der Glocke getaucht oder mit  $C_2Cl_6$  vermischt eingebracht. Das Korn wird vergrößert, wenn 0,5 Mn in der Legierung sind. (Fonderie 1948. 1075—86. März.) 466.6442

H. Bernstorff und H. Silbereisen, *Die Pulvermetallurgie des Eisens unter besonderer Berücksichtigung des Sinterstahles und ihre Anwendung*. Nach einem allg. Überblick über die Entw. der Pulvermetallurgie u. die Sonderverf. zur Herst. von Fe-Pulver werden die pulvermetallurg. Verarbeitung von reinem u. C-legiertem Fe u. die Anwendungsgebiete des Sintereisens u. des Sinterstahles umrissen u. an Beispielen erläutert. Die Anforderungen der Grundelemente der pulvermetallurg. Fertigungstechnik — Matrizenbau u. Sintertechnik — an die Formgebung u. konstruktive Ausbildg. der Werkstücke werden dargelegt. (Arch. Metallkunde 2. 295—300. 1948 [ausg. 15/1. 1949].) 393.6474

K. M. Guggenheimer, H. Heitler und K. Hoselitz, *Eine magnetische Untersuchung der Phasenänderungsvorgänge in Eisen-Silicium-Legierungen*. Die magnet. Meßmeth. der Verschiedenheit der magnet. Sättigungsintensität  $\sigma$  in Abhängigkeit von der Temp. wurde zur Unters. von Fe-Si-Legierungen benutzt. 3 magnet. Phasen  $\alpha$ ,  $\alpha'$  u.  $\eta$  existieren in diesem Syst., u. die  $\sigma$ - $T$ -Kurven von den 3 reinen Phasen wurden bestimmt. Es werden Methoden zur Feststellung der Korngrenzen entwickelt u. Ergebnisse für verschied. Gebiete des Gleichgewichtsdiagramms mitgeteilt. Beschrieben wird eine quantitative Meth. der magnet. Analyse, die zur Unters. verschied. Phasenänderungsvorgänge u. ihrer Abhängigkeit von Zeit u. Temp. benutzt wurde. (J. Iron Steel Inst. 158. 192—99. Febr. 1948. Glasgow, Univ., Bristol, Univ.; Sheffield, Permanent Magnet Assoc.) 310.6480

—, *Ultraschalldickenmesser*. Beschreibung des Ultraschalldickenmessers „*Reflectogage*“ der GENERAL MOTORS, mit dem Dickenunterschiede von 2% in Teilen von wenigen Tausendstel in. bis 4 in. (100 mm) Dicke gemessen werden können. (Iron Coal Trades Rev. 157. 1473. 31/12. 1948.) 393.6480

Franz Lihl, *Krystallographische Vorgänge an der Fließgrenze von Stahl und ihre Bedeutung für die Dauerfestigkeit*. Nach kurzem Überblick auf die bisherigen Ansichten über die Entstehung des Zusammenbruches an der oberen Fließgrenze bei weichem Flußstahl werden Verss. beschrieben u. durch Röntgenaufnahmen belegt, die ergeben, daß bei Überschreiten einer bestimmten Beanspruchung eine Unterteilung von Krystallgebilden entlang von Mosaikgrenzen stattfindet, die als Zusammenbruch eines starren Gerüstes innerhalb der Körner gedeutet wird. Die obere Streckgrenze ist der Beginn dieses Zusammenbruches des Widerstandes der Blockgrenzen, der aber nicht gleichzeitig in allen Körnern erfolgt. Hieraus Deutung der unteren Streckgrenze u. entsprechender Erscheinungen bei Wechselbeanspruchung. — Literatur. (Metall 1948, 391—96. Dez. 1949, 49—51. Febr. Wien.) 393.6480

Paul Klinger und Walter Koch, *Fortschritte in der Isolierung von Einschlüssen und Gefügebestandteilen in legierten und unlegierten Stählen*. Außer der Kenntnis, wie hoch der Geh. an C u. an Legierungselementen im Stahl ist, ist es wichtig, zu wissen, wieviel Carbide, Nitrid, Ferrit oder Austenit der Stahl in dem untersuchten Zustand enthält u. wie diese Bestandteile zusammengesetzt sind. Es werden Verff. zur Isolierung der oxyd. Einschlüsse in unlegierten u. legierten Stählen beschrieben u. es wird gezeigt, welche Art von Oxyden unter verschied. Desoxydationsbedingungen im Stahl gebildet wird u. wie sich die Einschlüsse bei der Verformung verhalten. Der Bereich plast. verformbarer Einschlüsse im Syst.  $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$  wird gekennzeichnet. Für die Isolierung von Carbiden, auch von sehr feinverteilten, sind anod. Elektrolysen entwickelt. Diskussion. (Stahl u. Eisen 68, 321—33. 9/9. 1948. Essen bzw. Düsseldorf.) 112.6480

R. Hill, *Theoretische Untersuchung der elastischen und der verformenden Spannungen beim Strangpressen und Lochen*. (J. Iron Steel Inst. 158, 177—85. Febr. 1948. Cambridge, Cavendish Labor.) 112.6480

Erich Siebel, *Theoretische Untersuchung der Spannungen und Formänderungen beim Strangpressen und Lochen*. Auszug u. krit. Bemerkungen zu der Arbeit von HILL. Vgl. vorst. Referat. (Stahl u. Eisen 69, 167—69. 3/3. 1949.) 112.6480

Karl-August Lohausen, *Harthärten unter Schutzgas*. Nach Ausführungen über den Lötvorgang sowie die Lötteinrichtungen u. Öfen wird auf die Heizleiter eingegangen, die bevorzugt aus Cr-Ni-Draht oder aus SiC-Stäben bestehen. Als Schutzgase werden verwendet Generatorgas, reiner  $\text{H}_2$  u. namentlich unvollkommen verbranntes Gas (Leuchtgas, Propan oder Ammoniak) u. gespaltenes Ammoniak. Das Harthärten Cr-legierter Stähle ist wegen der schweren Reduzierbarkeit des Cr-Oxyds nicht in  $\text{H}_2\text{O}$ -u.  $\text{CO}_2$ -haltigen Gasen möglich; geeignet sind unvollkommen verbranntes u. durch Unterkuhlung auf  $-30^\circ$  oder Absorptionstrocknung (Silicagelanlagen) vom W. bis auf 0,1 g/cbm befreites Ammoniak oder gespaltenes Ammoniak oder aber  $\text{H}_2$ . Cu-Legierungen können jedoch meistens unter Schutzgas aus unvollkommen verbranntem Leuchtgas gelötet werden. (Z. Ver. dtsh. Ing. [N.F.] 91, 89—93. 15/2. 1949. Mülheim/Ruhr.) 112.6504

—, *Silberlot für hohe Temperaturen*. Zum Befestigen der Gasturbinenschaufeln auf den Rädern eignet sich ein Lot aus 85% Ag u. 15% Mn, das Temp. bis  $950^\circ\text{F}$  ( $510^\circ\text{C}$ ) verträgt. Bei Raumtemp. ist die Scherfestigkeit etwa 9,8—12 tons/sq. ft. (15,4—18,9 kg/qmm) u. bei  $850^\circ\text{F}$  ( $454^\circ\text{C}$ ) etwa 8,7 tons/sq. ft. (13,7 kg/qmm). Der F. dieses Lotes liegt bei  $1790^\circ\text{F}$  ( $976^\circ\text{C}$ ). Das zum Löten verwendete Flußmittel muß bei der hohen Löttemp. eine ausreichende Viscosität aufweisen. Geeignet ist ein Flußmittel aus 80%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  u. 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . (Iron Coal Trades Rev. 157, 570. 10/9. 1948.) 118.6504

Wilhelm Lohmann, *Fortschritte in der Schweißtechnik in den Jahren 1944—1947*. Überblick über das in- u. ausländ. Schrifttum. (Stahl u. Eisen 69, 163—67. 3/3. 198—200. 17/3. 234—37. 31/3. 1949.) 112.6506

J. H. Paterson, *Stand der britischen Schweißtechnik*. Allg. Ausführungen. Bes. eingegangen wird auf die Schwierigkeit der Einführung von He u. Ar als Schutzgas bei der Schweißtechnik. (Chem. Age 59, 625—26. 6/11. 1948.) 393.6506

Jesse S. Sohn und A. N. Kugler, *Lichtbogenschweißung von Metallen in Schutzgas*. Die „Aircomatic“-Schweißung (für Nichtisenmetalle) wird beschrieben, bei der durch die „Aircomatic-gun“, ein endloser Schweißdraht geführt wird u. der Lichtbogen in einem Ar-Strom brennt. Als Vorteile werden angegeben: Halbautomat. Schweißung, kontinuierliche Schweißdrahtzuführung, gutes Senkrecht- u. Überkopfschweißen, sehr gute Schweißnähte, Schweißung ohne Flußmittel u. ohne bzw. mit kleiner Vorwärmung. Keine Blindschweißung. (Weld. J. 27, 913—15. Nov. 1948. New York, N. Y., Air Reduction Dales Co.) 393.6506

A. V. Lorch, *Das Schweißen von Leichtmetallgußstücken*. Der Vf. gibt eine Zusammenstellung über Ausrüstung einschließlich Schweißdraht u. Verff. beim Gas-

schmelzschweißen ( $O_2$ - $H_2$ -Flamme u.  $O_2$ - $C_2H_2$ -Flamme) von Al- u. Mg-Legierungen. Al-Legierungen werden auf 500° F (260° C) vorgewärmt u. mit Paste aus W. u. Fluoriden u. Chloriden von K, Na, Li geschweißt, Mg-Legierungen werden auf 600—700° F (315 bis 380° C) vorgewärmt u. mit Paste aus W., LiCl u. KF geschweißt. Beim Lichtbogenschweißen wird mittels einer W-Elektrode ein Lichtbogen (Gleichstrom) zum Werkstück gezogen, durch den Rohrmantel der Elektrode als inertes Gas He oder Ar zur Verhinderung der Oxydation an Stelle eines Flußmittels auf die Schweißstelle geblasen u. der Zusatzwerkstoff im Lichtbogen abgeschmolzen. Einzelheiten über Elektroden-durchmesser, Stromstärke bei den jeweiligen Wandstärken u. Gasmenge werden für Al u. Mg, Gefügebilder für Mg gegeben. Das Schweißen durch Einblasen von  $H_2$  in einem Wechselstromlichtbogen zwischen zwei W-Elektroden unter Ausnutzung des therm. Effektes der Rkk. wird kurz berührt:  $H_2$  im Lichtbogen = 2 H; am Werkstück  $2 H = H_2 + cal$ . Hierbei erlaubt die Geschwindigkeit der Wärmeübertragung große Schweißgeschwindigkeit. Der Zusatzwerkstoff ist nur leicht ummantelt, da  $H_2$  gegen Oxydation schützt. (Foundry 77. Nr. 1. 74—75. 134. 137. 140. 142. Jan. 1949.) 466.6506

**W. I. Romanowski**, *Elektrische Lichtbogenschweißung von Aluminium und seinen Legierungen*. Zur elektr. Lichtbogenschweißung von Al werden zwei Elektrodenumhüllungen B-3 u. W-1 empfohlen: B-3 enthält NaCl, LiCl,  $AlF_3 \cdot 3NaF$ ,  $Na_2SO_4$  u.  $BaCO_3$ . W-1 enthält KCl,  $MgCl_2 \cdot NaF$  u.  $AlF_3 \cdot 3NaF$ . Die günstigsten Schweißbedingungen liegen bei mit B-3 u. W-1 umhüllten Elektroden bei einem Elektrodenquerschnitt von 4·5 mm bei 140—160 Amp u. 20—24 V u. bei einem Querschnitt von 6·7 mm bei 210—230 Amp u. 20—26 V. Die Flußmittel müssen nach der Schweißung schnell u. sehr sorgfältig mit 5%ig.  $HNO_3$  mit nachfolgender Wasserspülung u. Luft-trocknung der Naht entfernt werden. Mechan. Unterss. von geschweißten Al-Gegenständen ergaben, daß ihre Festigkeitseigg. sich von denen des Grundmetalls nicht unterscheiden. Bei Leichtmetalllegierungen muß zur Erhöhung der Festigkeitseigg. nach dem Schweißen wieder eine Ausscheidungshärtungsbehandlung folgen. (Автоматное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 5. 18—20. Mai.) 310.6506

**Samuel Spring und Louise F. Peale**, *Über den Mechanismus der Metallentfettung*. Neuere Beobachtungen haben gezeigt, daß die bisherige Annahme einer Verseifung oder Emulgierung von Fetten bei der Entfettung mit Alkalien nicht zutrifft. An Hand eines Entfettungsindex wird festgestellt, daß starke Alkalien weniger gut entfetten als schwächere Alkalien. Als Grund wird die Verminderung der Oberflächenspannung erkannt, die eine Schrumpfung des Ölfilms u. eine Tropfenbildg. zur Folge hat. Infolge dieser Erkenntnis können Entfettungsbäder stärker ausgenutzt werden. (Metalloberfläche 2. 209—12. Okt. 1948. Philadelphia, Frankford Arsenal.) 382.6512

**G. Black und J. Sinner**, *Einfache Verfahren zur Bestimmung von Metallplattierungen*. Es wird gezeigt, wie durch eine systemat. Folge von Tüpfelverss. mit Säuren u. Alkalien Überzüge aus Cu, Messing, Bronze, Au, Ag, Pt, Cr, Ni, Zn, Sn, Cd, Pb u. Al bestimmt werden können. In manchen Fällen genügt bereits eine Kratzprüfung oder Feilprobe zur Feststellung der Metalle. (Metal Finish 44. 529—30. Dez. 1946. — Metalloberfläche 2. 179. Aug. 1948. Baltimore, Md.) 118.6516

**International Nickel Co., Inc.**, New York, übert. von: **Albert Paul Gagnebin**, Red Bank, N. J., **Leslie Louis Seigle**, Philadelphia, Pa., und **James Sebald Vanick**, Westfield, N. J., V.St.A., *Gußeisenzusatzlegierungen* enthalten: 6—35(%) Si, bis 20 Cr, 10—30 Mo, 0,1—2 Ca, bis 30 Fe u. Rest Ni. Meist enthalten die Legierungen mindestens geringe Gehh. an Cr u./oder Fe u. mindestens 30 Ni, z. B. 11—17 Si, 9—11 Cr, 14—17 Mo, 0,4—1 Ca, 6—11 Fe u. 48—53 Ni. Bes. geeignet sind folgende Zuss.: 8 Si, 53 Ni, 11 Cr, 16 Mo, 1 Ca u. 11 Fe oder 29 Si, 39 Ni, 8 Cr, 11,8 Mo, 0,5 Ca u. 11,5 Fe oder 15 Si, 51 Ni, 11 Cr, 17 Mo, 1 Ca u. 5 Fe oder 14 Si, 51 Ni, 10 Cr, 15 Mo, 0,7 Ca u. 9 Fe. Die Herst. von hochwertigem Gußeisen wird vereinfacht bei großer Anpassungsfähigkeit an die geforderten Eigenschaften. (A. P. 2455751 vom 16/4. 1946, ausg. 7/12. 1948.) 802.6405

**Armco Steel Corp.**, übert. von: **Lee F. Weitzenkorn**, Dundalk, und **George N. Goller**, Baltimore, Md., V. St. A., *Stickstoffhaltige Ferrochrom-Vorlegierungen* werden erzeugt durch Erhitzen einer kleinstückigen Ferrochrom-Legierung mit etwa 70% Cr u. Rest Fe in einer freien  $N_2$  enthaltenden Atmosphäre. Das Ferrochrom wird etwa auf Walnußgröße zerkleinert u. in einem geschlossenen Ofen auf 1700—2400° F (927—1316° C) 1—6 Stdn. erhitzt, in den  $N_2$  eingeleitet wird. Der durchschnittliche  $N_2$ -Geh. beträgt 0,7—2%; er ist von der Temp. im Ofen u. der Dauer der Behandlung abhängig. An Stelle von  $N_2$ -Gas kann auch Ca-Cyanamid verwendet werden. Das fertige Prod. wird dem Stahlbad kurz vor dem Abstich zugesetzt. Man kann auch pulverförmiges Ferro-

chrom benutzen, muß es aber dann nach dem Nitrieren mit Hilfe eines Bindemittels briquetieren. (A. P. 2 454 020 vom 26/11. 1943, ausg. 16/11. 1948.) 802.6419

King Laboratories Inc., übert. von: Aden J. King, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Fangstoff für Gasreste in Vakuumröhren*. Auf einer Unterlage aus dünnem Ni-Blech wird eine Mischung aus einer gepulverten Legierung aus 25—75(%) Ba, gegebenenfalls 2—10 Mg, Rest Al u. Ni-Oxyd in einem Verhältnis aufgebracht, daß auf 100 Gewichtsteile Legierung 15—40 Teile Oxyd kommen. Durch den Ni-Oxyd-Zusatz soll verhindert werden, daß bei der Verdampfung das Al mit der Ni-Unterlage eine leichtschm. Legierung bildet, was zu einem Durchschmelzen des Bleches u. dazu führen kann, daß der Getterstoff an Stellen in der Röhre gelangt, wo er schädlich wirkt. Als Unterlage kann auch Fe-Blech dienen. Das Ni-Oxyd in der Mischung wird dann durch Fe-Oxyd ersetzt. (A. P. 2 437 097 vom 5/1. 1945, ausg. 2/3. 1948.) 818.6449

Purdue Research Foundation, Lafayette, übert. von: Rondall M. Whaley, West Lafayette, Ind., V. St. A., *Heliumhaltiges Germanium für elektrische Gleichrichter*. Zur Einführung von He in Ge erhitzt man die Metallschmelze in einem Tiegel oder flachen Gefäß auf etwa 1050° u. leitet während 5—15 Min. He über die Schmelze. Nach der Erstarrung wird das polierte u. geätzte Ge 18 Stdn. im Vakuum auf etwa 500° erhitzt. Im Gegensatz zu den bisher für diesen Zweck verwendeten Ge-Legierungen ergibt das Metall Gleichrichter, an die Spannungen von 50—200 V angelegt werden können. (A. P. 2 447 829 vom 14/8. 1946, ausg. 24/8. 1948.) 818.6449

General Motors Corp., Detroit, Mich., übert. von: Cecil A. Mann, Dayton, O., V. St. A., *Herstellen von Bimetallen*. Metallstreifen aus Stahl, Cu, Ni oder ihren Legierungen werden zum Überziehen mit einem Metall von niedrigerem F., wie Pb, Sn oder deren Legierungen, Weißmetall, Al, Bronze oder Messing, zunächst durch ein Flußmittel geführt, wobei die Streifen auf etwa 600—800° F (316—427° C) vorgewärmt werden. Anschließend durchlaufen die Streifen eine mit reduzierenden, unvollständig verbrannten Gasen aus KW-stoffen, H<sub>2</sub>, CO oder Mischungen gefüllte Kammer, wodurch Verunreinigungen, wie Oxyde, von der Oberfläche entfernt werden. Unmittelbar darauf werden die Streifen durch einen mit dem geschmolzenen Metall gefüllten Behälter geleitet u. hier mit Metall überzogen. Das Verf. sichert ein gutes Haften des Überzugsmetalls. (A. P. 2 438 568 vom 29/1. 1941, ausg. 30/3. 1948.) 804.6517

Theodor Hövel, Sinter Eisen. Seine Herstellung nebst gesammelten Erfahrungen. Braunschweig: Vieweg & Sohn. 1948. (VI+69 S. m. 49 Abb.) 8°. = Sammlung Vieweg. H. 122. DM 4,50.

R. Klier und W. Hotop, Sinter Eisen und Sinterstahl. Wien: Springer. 1948. (X+556 S. m. 264 Abb.) 8°. S 174.—

—, Metallverarbeitung. Grundlehrgang. Erarb. vom Braunschweiger Arbeitskreis. 2. verb. Aufl. Braunschweig, Berlin, Hamburg: Westermann. 1948. (30 Bl.) 4°. Best.-Nr. 1100. = Westermanns Lehrgänge zur Berufsausbildung. DM 3,50.

## IX. Organische Industrie.

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Will Swerdloff, Dallas, Tex., V. St. A., *Isomerisieren von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen* in fl. Phase unter Verwendung eines in KW-stoffen löslichen Katalysators, z. B. AlBr<sub>3</sub>, in mehreren Stufen, wobei wenigstens in zwei getrennten Isomerisierungsstufen gearbeitet wird. Das Verf. dient bes. zum Isomerisieren von *n*-Butan zu *Isobutan* in Ggw. einer Lsg. von AlBr<sub>3</sub> in *n*-Butan. Das aus der ersten Isomerisierungsstufe in Dampfform übergehende Gemisch von *n*-Butan u. *Isobutan* ist frei von AlBr<sub>3</sub>-Katalysator u. gelangt in dieser Form in die zweite Isomerisierungszone, in der sich die Lsg. von AlBr<sub>3</sub> in *n*-Butan befindet. Wenigstens ein Teil der Kondensationswärme der Dämpfe aus der ersten Isomerisierungszone wird in direktem Wärmeaustausch zur Erhaltung der Temp. in der zweiten Isomerisierungszone u. zur Verdampfung des Gemisches von isomerisiertem KW-stoff u. n. Paraffin-KW-stoff aus der Fl. in dieser zweiten Zone ausgenutzt. — Zeichnung. (A. P. 2 436 367 vom 6/11. 1944, ausg. 17/2. 1948.) 808.424

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Thomas B. Hudson und John D. Upham, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Katalytische Isomerisierung von niedrigsiedenden gesättigten Kohlenwasserstoffen*, bes. Paraffinen, Cycloparaffinen oder Naphthenen. Als Katalysator dient eine fl. Schmelze von AlCl<sub>3</sub> u. NaCl u. KCl oder mit Halogeniden von niedrigschm. Metallen. Das Mol-Verhältnis zwischen AlCl<sub>3</sub> u. Alkalichlorid beträgt mindestens 1,2 : 1. — In einem mit keram. Material gefüllten Rk.-Turm wird ein Gasgemisch, welches hauptsächlich *n*-Butan u. gegebenenfalls geringe Mengen *Isobutan*, Propan, H<sub>2</sub> u. a. leichte Gase enthält, zusammen mit wasserfreiem HCl als Katalysatorerregter eingeleitet. Die Temp. in dem Isomerisierungsturm beträgt 300° F (150° C) u. der

Druck 150 lbs/sq. in. Es werden stündlich 0,1—2,0 Vol. des fl. Prod. pro Vol. Katalysatorraum eingeleitet. In dem Umsetzungsgemisch sind 25—50% *Isobutan* enthalten. — 2 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 439 301 vom 5/10. 1942, ausg. 6/4. 1948.) 808.424

\* N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, übert. von: Peter van't Spijker und Geo. C. A. Schuit, *Umwandlung von Butan in Isobutan*. Butan wird mit HCl-Gas als Aktivator in einen Vorofen, der AlCl<sub>3</sub> auf einem Träger enthält, u. dann in den ebenfalls AlCl<sub>3</sub> enthaltenden Hauptofen geleitet. Die HCl-Konz. im Vorofen wird getrennt entsprechend der Aktivität des Katalysators eingestellt, u. der Hauptofen hängt bzgl. seines HCl-Bedarfs vom Vorofen ab. (Holl. P. 61 747, ausg. 15/10. 1948.) 813.424

Texas Co., New York, übert. von: Herbert E. Vermillion, Fishkill, N. Y., V. St. A., *Katalytische Alkylierung von Isoparaffinkohlenwasserstoffen mit Olefinen in Ggw. von fl. HF u. einer geringen Menge BF<sub>3</sub>*. Dabei bildet sich aus *Isobutan* u. *Athylen 2,3-Dimethylbutan*. Rk.-Temp. — 30 bis +15° F (—34 bis —9° C). (A. P. 2 452 166 vom 26/10. 1945, ausg. 26/10. 1948.) 808.424

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Bernard H. Shoemaker, Hammond, Ind., V. St. A., *Isomerisieren von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen mit mehr als 3, aber weniger als 6 C-Atomen zwecks Gewinnung von KW-stoffen mit vermehrten Seitenketten in Ggw. von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren, wie HF, HF·BF<sub>3</sub> u. AlCl<sub>3</sub>, u. von Rk.-Beschlern in Form von Halogeniden des S, Se oder Te, sowie von Ni- oder Co-Halogeniden, Al- u. Ni-Metall*. — *n-Pentan* wird danach zu *Isopentan* isomerisiert. — Zeichnung. (A. P. 2 452 691 vom 31/3. 1943, ausg. 2/11. 1948.) 808.424

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Alva C. Byrns, Palos Verdes Estates, Calif., V. St. A., *Herstellung von alkylierten Kohlenwasserstoffen in einem ununterbrochen arbeitenden Zweistufenverf. durch Umsetzung von Isoparaffinen, bes. Isobutan mit einem Olefin-KW-stoff, zweckmäßig im Verhältnis 1:1 bis 5:1, in Ggw. eines Alkylierungskatalysators, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 80—110% Gehalt. Dabei wird in der ersten Alkylierungsstufe bei 32—140° F (0—60° C) gearbeitet. Das Rk.-Prod. wird fraktioniert destilliert. Man erhält eine Isobutanfraktion, welche in die Alkylierung zurückgegeben wird. Die gewünschte schwere Alkylierungsfraction siedet zwischen 400 u. 800° F (205 u. 425° C); daneben wird eine Mittelfraction gewonnen mit dem Kp. 300—400° F (150—205° C). Das höhersd. Alkylierungsprod. dient z. B. als *insekticides Spritzmittel* oder als *hydraul. Triebflüssigkeit*. — Nach diesem Verf. wird z. B. *Isobutan* mit einem Gemisch von *Buten* u. *Pentan* alkyliert. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 435 708 vom 8/6. 1942, ausg. 10/2. 1948.) 808.424*

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Minor C. K. Jones, Mountainside, und Edmond R. Retalliau, Cranford, N. J., V. St. A., *Entfernung von Diolefinen aus den Alkylierungsgemischen bei der Alkylierung von Isoparaffinen, wie Isobutan, mit Olefinen in Ggw. von 90—98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Alkylierungskatalysator. In dem Alkylierungsgemisch sind neben den unveränderten Monoolefinen noch Diolefine. Letztere werden durch Behandlung mit Fullererde bei etwa 800° F (425° C) unter einem Druck von 25—50 lbs/sq. in. innerhalb 11—16 Sek. Berührungszeit polymerisiert u. in Form eines fl. Polymerisats von den übrigen Bestandteilen des Rk.-Gemisches abgetrennt. — Zeichnung. (A. P. 2 438 444 vom 2/2. 1945, ausg. 23/3. 1948.) 808.424*

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: James F. Black, Roselle, N. J., V. St. A., *Synthetisches Adsorptionsmittel zur Trennung von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen aus Gemischen von Isoparaffinen, Naphthenen u. aromat. KW-stoffen, welche bes. bei der Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen entstehen, bestehend aus einem Oxydgemisch der Zus. 4 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4 SiO<sub>2</sub>. Dieses wird erhalten durch Einw. von CaO, wasserhaltigem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. wasserhaltigem SiO<sub>2</sub> im Verhältnis 4:1:4 etwa 48—216 Stdn. bei 100—500° C. Zweckmäßig findet die Umsetzung in Ggw. einer 1—10%ig., bes. 5%ig. Lsg. eines Ca-Salzes, z. B. CaCl<sub>2</sub> oder Ca-Acetat, statt. — Mit diesem Adsorptionsmittel wird z. B. *n-Butan* bei 363° F (184° C) u. 10 mm Druck von *Isobutan* getrennt. (A. P. 2 442 191 vom 26/5. 1944, ausg. 25/5. 1948.) 808.424*

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Frederick E. Frey, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Reinigen von Fluorwasserstoffkatalysatoren der Kohlenwasserstoffumwandlung, bes. von der Alkylierung u. Isomerisierung von KW-stoffen, z. B. der Alkylierung von Isobutan mit Butylenen. Bei der Alkylierung werden eine fl. KW-stoffreiche Phase u. eine fl. HF-reiche Phase erhalten. Letztere wird bei gewöhnlichem Druck dest., dabei geht wasserfreie HF über. Als Bodenfraktion fällt ein azeotropes Gemisch von W. u. HF an. Dieses wird bei weniger als 50 mm Druck dest., wobei eine konz. HF übergeht u. eine verd. HF zurückbleibt. — Die bei der ersten Dest. übergehende*

HF-Fraktion wird in einem zweiten Dest.-Gang in wasserfreie HF u. in ein Bodenprod. zerlegt, welches aus wss. HF besteht u. etwa dieselbe Zus. hat wie das azeotrope Gemisch. Dieses Bodenprod. von der ersten Dest. wird einem dritten Dest.-Gang unterworfen. Dabei geht W. über, es hinterbleibt eine wss. Lsg. von HF, welche annähernd dieselbe Säurekonz. hat wie das azeotrope Ausgangsgemisch. — Das Bodenprod. der zweiten u. der dritten Dest.-Stufe wird mit demjenigen des ersten Dest.-Gangs vereinigt u. damit weiterverarbeitet. Die bei der zweiten Dest. gewonnene wasserfreie HF wird zur Alkylierung als Katalysator wiederverwandt. — Zeichnung. (A. P. 2 445 217 vom 19/4. 1946, ausg. 13/7. 1948.) 808.424

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Paul Rolland Austin, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von hochhalogenierten Fluoralkanen* durch Umsetzung von halogeniertem Methan, welches mindestens 3 Halogenatome an Kohlenstoff gebunden enthält, von denen höchstens ein Halogenatom ein Fluoratom sein darf, mit einer halogenierten Äthylenverb., welche mindestens ein Chloratom an einer Doppelbindung gebunden enthält, in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators bei Raumtemperatur. Z. B. wird aus Dichlormonofluormethan u. Tetrachloräthylen in Ggw. von  $AlCl_3$  das Monofluorhexachlorpropan gebildet. — Aus  $CHCl_3$  u. Chlortrifluoräthylen wird in Ggw. von  $AlCl_3$  Tetrachlortrifluorpropan gebildet. (A. P. 2 449 360 vom 11/8. 1943, ausg. 14/9. 1948.) 808.424

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Don R. Carmody, Dallas, und Lorrd G. Sharp, Irving, Tex., V. St. A., *Polymerisieren von Olefinkohlenwasserstoffen wie Propylen u. 1-Buten*, in Ggw. von  $AlBr_3$  in einem fl. Medium unter Zusatz von gasförmigen Paraffin-KW-stoffen mit höchstens 4 C-Atomen bei Temp. zwischen 70 u. 90° F (21 u. 32° C). Nach beendeter Polymerisation wird der  $AlBr_3$ -Komplex aus dem Rk.-Gemisch entfernt u. das Gemisch der Polymerisationsprodd. u. Paraffin-KW-stoffe auf 145—195° F (63—91° C) erhitzt. Dabei bilden sich zwei Phasen. Die eine Phase enthält die schwereren Polymerisate u. die andere die leichteren. Beide Phasen werden voneinander getrennt. Die leichteren Polymerisate wonden teilweise in das Polymerisationsgefäß zurückgeleitet, um den  $AlBr_3$ -KW-stoff-Komplex aus dem Rk.-Gemisch abzuschneiden. — Zeichnung. (A. P. 2 447 313 vom 19/10. 1946, ausg. 17/8. 1948.) 808.425

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: John C. Munday, Cranford, und Robert V. J. McGee, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Polymerisieren von Isobuten oder von Butengemischen* mit 70—80%ig.  $H_2SO_4$  bei 35—140° F (2—60° C) u. einer Kontaktzeit von weniger als 5 Min. unter Gewinnung von Triisobutylen oder von  $C_{12}$ -Polymeren. (A. P. 2 446 947 vom 19/1. 1946, ausg. 10/8. 1948.) 808.425

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Richard C. Brandon, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Reinigen und Entschwefeln von Triisobutylen* bei gewöhnlichen Temp. mit Bauxit, welcher nicht mehr als 3% W. enthält u. bei Temp. zwischen 800 u. 1200° F (425 u. 650° C) z. B. in einem Drehofen oder HERRESHOFF-Ofen entwässert worden ist. (A. P. 2 436 550 vom 2/5. 1946, ausg. 24/2. 1948.) 808.425

Colgate-Palmolive-Peet Co., Jersey, übert. von: John Ross, Ramsey, N. J., V. St. A., *Bromierung ungesättigter organischer Verbindungen*. Man bringt  $Br_2$  mit einer ungesätt. organ. Verb., z. B. Propylen, Decen-1, 5-Chlorpenten-2, Crotonylen, Isopren, Diallyl (Hexadien-1.5), Allylbromid, Heptylen-1, Styrol, Vinylacetylen, Dehydroundecylen-säure,  $\beta$ -Äthylacrylsäure, Sorbinsäure, Linoleinsäure, Maleinsäure, Zimtsäure, in einem nicht wss. inerten Medium. wie fl.  $SO_2$ , für eine verhältnismäßig kurze Zeit in Berührung, worauf man das  $SO_2$  entfernt, um das bromhaltige Prod. zu gewinnen. Man löst z. B. die organ. Verb. in fl.  $SO_2$  u. fügt dann tropfenweise unter Rühren  $Br_2$  zu der Fl.; man kann auch zunächst  $Br_2$  vor Zufügung zu der fl. schwefeligsäuren Lsg. der zu bromierenden organ. Verb. in dem fl.  $SO_2$  u./oder in einem organ. Lösungsm. lösen. Ist die zu bromierende Verb. gasförmig, so leitet man sie in eine  $SO_2$ - $Br_2$ -Lsg. unter Rühren ein. Ist die organ. Verb. fest, so kann sie unmittelbar der fl.  $SO_2$ -Lsg. des  $Br_2$  zugefügt u. darin gelöst oder suspendiert werden oder sie kann vor ihrer Zumischung durch Anwendung von Hitze u./oder Lösungsmitteln verflüssigt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß man die schwefeligsäure  $Br_2$ -Lsg. in die organ. Verb., die man bromieren will, eintreten läßt. Auch können beide Körper im Gegenstrom miteinander zur Vereinigung gebracht werden. Die zu bromierende Verb. löst man vorzugsweise in einem inerten Lösungsm., wenn sie in fl.  $SO_2$  unlösl. oder nur schwach lösl. ist. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Butan, Pentan, Hexan, Decan,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ , Äthylendichlorid, Äthylbromid, Dichlordifluormethan, Cyclohexan, Dekalin, Tetralin, Essigsäure, PAc., Gasolin. Die Rk. wird im allg. bei Temp. um  $-10^\circ$  herum ausgeführt. (A. P. 2 448 739 vom 15/4. 1942, ausg. 7/9. 1948.) 819.425



Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Alasdair W. Fairbairn, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von 1,3-Dihalogenpropylenen* durch Halogenierung von 1,2-Dihalogenpropan im Mol-Verhältnis 1:1 bis 3:1 bei Temp. zwischen 400 u. 800°. — 1,2-Dichlorpropan wird bei 500° chloriert. Dabei entstehen etwa 9% eines unter 70° siedenden Prod., 45%  $\beta$ -Chlorpropylen u. 10%  $\alpha$ -Chlorpropylen. Der Rest der umgesetzten 80% besteht aus höhersiedenden organ. Fraktionen. (A. P. 2 449 286 vom 16/7. 1945, ausg. 14/9. 1948.) 808.425

Koppers Co., Inc., übert. von: Eldon E. Stahly, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von Dienen*. Bei der Herst. von Butadien durch Überleiten eines Gemisches von A- u. Acetaldehyddampf entsteht als Nebenprod. bis zu 7 Gew.-% Äthylacetat. Aus diesem Äthylacetat kann im Gemisch mit Acetaldehyd in der Dampfphase bei Temp. von 300—400° in Ggw. von W. u. einem Dehydrierungs-Dehydratisierungskatalysator, z. B. Silicagel mit Zirkon-, Columbium- oder Tantaloxyd, *Butadien* erhalten werden. Äthylacetat kann A. Mol für Mol bei der Butadienherst. ersetzen oder einen Bestandteil der A.-Acetaldehyd-Charge darstellen. Bei dem teilweisen oder vollständigen Ersatz des A. durch Äthylacetat wird derselbe Umwandlungsgrad an Butadien erreicht, z. B. 60—65% bezogen auf die in der Beschickung vorhandenen Äthanoläquivalente. Gleichzeitig entsteht Essigsäure, die wiedergewonnen werden kann. Die Durchführung des Verf. wird an Hand einer Zeichnung der für das Verf. geeigneten App. beschrieben. (A. P. 2 439 587 vom 17/5. 1945, ausg. 13/4. 1948.) 813.427

\* Phillips Petroleum Co., *Verbesserungen bei der Herstellung von Butadien*. Man stellt Butadien dadurch her, daß man n-Butan dehydriert, die Butene vom nicht umgesetzten Butan abtrennt u. die Butene zum Butadien dehydriert. Das Gemisch von n-Butan, 1-Buten u. 2-Buten aus der 1. Dehydrierungsstufe wird fraktioniert, um das 1-Buten zu entfernen. Das Gemisch von n-Butan u. 2-Buten wird mit einem selektiven Lösungsm., wie Furfural, behandelt, um das 2-Buten abzutrennen. Die Butene werden vereinigt u. einer 2. Dehydrierung unterworfen, während das nicht umgesetzte n-Butan in die 1. Dehydrierungsstufe zurückgeführt wird. Das Gemisch der 2. Dehydrierungsstufe wird fraktioniert, um die C<sub>3</sub>- u. C<sub>6</sub>-KW-stoffe zu entfernen. Die C<sub>4</sub>-Fraktion wird mit Furfural extrahiert, um das *Butadien* zu gewinnen. (E. P. 602 499, ausg. 27/5. 1948.) 813.427

Standard Oil Development Co., Elizabeth, N. J., übert. von: William B. Franklin, Baytown, Tex., V. St. A., *Selektive Extraktion von C<sub>4</sub>-KW-stoffen*, bes. von *Butadien*, aus gas- oder dampfförmigen KW-stoff-Gemischen unter Verwendung von wss. Metallsalzlgg., bes. von wss. ammoniakal. Cu-Acetat-Lsg. als Extraktions- u. Waschmittel. — Zeichnung. (A. P. 2 436 671 vom 13/5. 1946, ausg. 24/2. 1948.) 808.427

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Richard A. Given, Lake Charles, La., und William S. Craft, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Trennung und Anreicherung von Diolefinen aus Gemischen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen*, bes. Abtrennung von *Butadien* unter Verwendung von Cuprosalzlsgg., z. B. ammoniakal. Cu-Acetat-Lsgg., welche das Butadien herauslösen. Das reine Butadien wird durch Verdampfen aus der Lsg. gewonnen, nachdem die Cu-Salz-Lsg. zuvor durch Waschen mit fl. oder dampfförmigen KW-stoffen von unerwünschten adsorbierten Nebenprodd., z. B. Buten, befreit worden war. — Zeichnung. (A. P. 2 448 971 vom 4/1. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 808.427

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Kenneth K. Kearby, Cranford, N. J., V. St. A., *Katalysator zum Dehydrieren von Kohlenwasserstoffen*, bes. von Olefinen u. Aralkyl-KW-stoffen, welche mindestens 2 C-Atome in der Seitenkette enthalten. Der Katalysator besteht im wesentlichen aus 50—97 (Gew.-Teilen) BeO, 3—50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3—15 K<sub>2</sub>O u. 1—15 CuO oder Ag<sub>2</sub>O. Nach dem Beispiel enthält der Katalysator 80 (Gew.-Teile) BeO, 20Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5K<sub>2</sub>O u. 5CuO. Mit diesem Katalysator wird ein Gemisch von n-Butenen, welches etwa 95% Buten-2 enthält, bei 1200° F (650° C) dehydriert. Dabei werden 29,2% in *Butadien* übergeführt. (A. P. 2 442 131 vom 13/3. 1943, ausg. 25/5. 1948.) 808.427

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Nicholas Menshik, Summit, N. J., V. St. A., *Extrahieren von Diolefinen aus Gemischen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen* durch Zusatz von überschüssigem SO<sub>2</sub> unter Bldg. eines Sulfons. Danach wird das Gemisch von SO<sub>2</sub>, KW-stoffen u. Sulfon erhitzt, um das überschüssige SO<sub>2</sub> abzutreiben. Das restliche Gemisch von KW-stoffen u. Sulfon läßt man bei niedriger Temp. unter Schichtenbildg. absitzen. Die untere Sulfonschicht wird abgetrennt u. durch Erhitzen auf etwa 250° F (121° C) in SO<sub>2</sub> u. Diolefin zerlegt. — Nach diesem Verf. werden z. B. *Isopren* u. *Butadien* aus KW-stoff-Gemischen gewonnen. — Zeichnung. (A. P. 2 436 149 vom 29/12. 1945, ausg. 17/2. 1948.) 808.427

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Edgar C. Britton** und **Andrew J. Dietzler**, Midland, Mich., V. St. A., *Katalytische Dehydrierung von Monoolefinen zu Diolefinen* unter Verwendung eines Katalysators aus *Ca,Ni-Phosphat* im Gemisch mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , in welchem 7,5—9,2 Atome Ca auf 1 Atom Ni als Phosphate vorhanden sind. Das Katalysatorgemisch enthält nicht mehr als 30 Gew.-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Das Verf. ist unwendbar auf Olefine mit wenigstens 4 C-Atomen. Der Olefin-KW-stoff wird zusammen mit Wasserdampf durch den Katalysator geleitet. *Hexen-1* geht bei der Dehydrierung unter Ringschluß in *Bzl.* über. Arbeitstemp. 500—750°, bes. 550—700°. — *Butylen-1* u. *Butylen-2* geben *Butadien-1,3*, *Isoamylen* wird zu *Isopren* dehydriert. (A. P. 2 442 320 vom 4/3. 1946, ausg. 25/5. 1948.) 808.428

**Standard Oil Development Co.**, Del., übert. von: **Louis A. Miheska** und **Erving Armedale**, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von 1,3-Diolen*. Man läßt ein Olefin mit einem Aldehyd bei erhöhten Temp. u. Drucken in Ggw. von 0,01—5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [oder in Ggw. von schwefeliger, Phosphor-, phosphoriger, Fluorsulfon-, Fluorkiesel-, Dioxyfluorbor- oder Hydrofluorborsäure oder  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  u.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ] reagieren, wobei das Gewicht des W. in der Schwefelsäure zumindest dreimal soviel beträgt wie das Gewicht des verwendeten Aldehyds. Als Aldehyde kommen z. B. in Frage: Form-, Acet-, Propion-, Benz-, Paraldehyd u. Trioxymethylen. — 646 (Gow.-Teile) 3%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30 Trioxymethylen u. 60 Propylen werden 17 Stdn. in einer kupferüberzogenen Bombe auf 135° erhitzt. Nach Abtrennung des gebildeten Glykols erhält man 63 1,3-Butandiol. (A. P. 2 449 001 vom 27/5. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 819.475

\* **Hamilton McCombie**, **Bernard Charles Saunders**, **Norman Bellamy Chapman**, **Robert Heap** und **James Davidson Pratt**, *Verbindungen der Fluorophosphoniumsäure*. Nach dem allg. Rk.-Schema:  $2\text{HX} + \text{POCl}_2\text{F} \rightarrow \text{X}_2\text{POF} + 2\text{HCl}$ , worin X OR, SR, NHR oder NRR' bedeutet, kann man  $\text{FPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{FPO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  u.  $\text{FPO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  erhalten. (E. P. 602 446, ausg. 27/5. 1948.) 813.503

\* **Allgemeine Kunstzijde Unie N. V.**, *Aliphatische Aminocarbonsäureamide mit mehr als fünf C-Atomen*. Erhitzt man n. Diamide von Dicarbonsäuren möglichst in einem  $\text{NH}_3$ -Strome, so wird zuerst auf einer Seite  $\text{H}_2\text{O}$  abgespalten. Man erhält ein Cyan-carbonsäureamid,  $\text{N} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_x\text{CONH}_2$ , das zu einem Aminopolymethylencarbonsäureamid hydriert werden kann. Die Dehydratisierung muß also unterbrochen werden, wenn die Hälfte des Gesamtwassers abgespalten ist. — 1440 (g) (10 g.-Mol.) Adipamid (das 20 g.-Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  abgeben kann) erhitzt man mit 15 Ba-Phosphat (Katalysator) in einem  $\text{NH}_3$ -Strom bei 280—325°, bis 198  $\text{H}_2\text{O}$  (11 g.-Mol.) abdest. sind, u. fraktioniert dann den Rückstand. Die ersten Fraktionen sind Cyclopentanon u. Adiponitril, u. schließlich erhält man eine farblose Fl., Kp.<sub>3</sub> 203°, die das Cyancarbonsäureamid, eine weiße kryst. M., F. 64°, ergibt (Ausbeute 67%). 100 dieses Prod. hydriert man in Ggw. von 10 eines auf Diatomeerde aufgetragenen Co-Katalysators sowie in Anwesenheit von 50 fl.  $\text{NH}_3$  u. 50 Dioxan in einem Autoklav bei 125° unter einem Druck von 130 at, läßt das Gemisch erkalten, filtriert u. fraktioniert im Vakuum. Man erhält das  $\epsilon$ -Amino-caproamid, Kp.<sub>2</sub> 159—161°. (Holl. P. 61 685, ausg. 15/9. 1948.) 813.336

\* **Distillers Co., Ltd.** und **Francis E. Salt**, *Athylbenzol (I)*, das häufig zusammen mit Xylenen u. nichtaromat. KW-stoffen in Erdölestillaten auftritt, wird aus diesen Gemischen durch eine Chlorierungsmeth. unter Verwendung von  $\text{CH}_3\text{CHO}$  u.  $\text{HCl}$  abgeschieden. I bleibt unangegriffen, während die Xylole in die Chloräthylenderiv. übergeführt werden. In dem angeführten Beispiel beträgt die Konz. an I in der niedrigst. Fraktion 81% (62% im Ausgangsgemisch), während die hochst. Fraktion 54% der theoret. Ausbeute an (1-Chloräthyl)-benzolen bezogen auf den zur Verwendung kommenden Paraldehyd enthält. (E. P. 603 497, ausg. 17/6. 1948.) 813.1145

**Tide Water Associated Oil Co.**, San Francisco, übert. von: **Daniel J. Lyons**, **Martinez**, **Arthur Lazar**, Berkeley, und **Lloyd L. Ingraham**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen* mit 65—90%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Katalysator unter Vermeidung einer Sulfonierung. Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird in einer Menge von 2 Mol Säure auf 1 Mol Olefin angewandt. Dabei wird mit einem Überschuß an Benzol-KW-stoffen gearbeitet. Alkylierungstemp. 60—150° F (15,6—65,6° C). Die Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird während der Alkylierung unter 90% gehalten, um eine Sulfonierung zu vermeiden. Nach der Alkylierung wird die von der Säureschicht getrennte Ölschicht neutralisiert u. fraktioniert destilliert. — Aus *Bzl.* u. *Propylen* entstehen dabei *Isopropyl-* u. etwas *Diisopropylbenzol*. Bei Verwendung von wenig *Bzl.* u. mehr *Propylen* entstehen die mehrfach isopropylierten Benzole. — Zeichnung. (A. P. 2 437 828 vom 14/2. 1944, ausg. 16/3. 1948.) 808.1146

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.**, New York, übert. von: **Manuel H. Gorin** und **Lord G. Sharp**, Dallas, Tex., V. St. A., *Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen*

mit Olefinen oder den Polymerisationsprodd. von Monoolefinen in Ggw. von  $AlBr_3$ -Katalysatoren in Form eines fl.  $AlBr_3$ -aliphat. KW-stoff-Komplexes, welcher in aromat. KW-stoffen lösl. ist. Die in dem Rk.-Gemisch vorhandene Menge an aromat. KW-stoffen beträgt z. B. 2—7 Mol Bzl. auf 1 Mol Olefin. Dabei entsteht bes. ein monoalkylsubstituiertes Benzol. Die Alkylierung wird bei 10—65°, bes. bei 30—55°, durchgeführt. Der Druck beträgt Atmosphärendruck bis 10 at. Höhere Drucke begünstigen die Polymerisation der Olefine. Als Rk.-Beschleuniger wird HBr zugesetzt, u. zwar werden 2—10 (Gew.-%) HBr, berechnet auf die  $AlBr_3$ -Menge des katalyt. wirksamen Organo- $AlBr_3$ -Komplexes, in dem aromat. KW-stoff gelöst, verwendet. Aus Bzl. u. Propylen entsteht im wesentlichen *Monoisopropylbenzol* neben geringen Mengen Di- u. *Triisopropylbenzol*. (A. P. 2 438 211 vom 4/5. 1946, ausg. 23/3. 1948.) 808.1146

\* Peter Spence & Sons Ltd., übert. von: Nichols M. Cullinane und Walter C. Davies, *Kernalkylierung von Phenolen*. Als Katalysator wird aktiviertes  $Al_2O_3$  verwendet. Wenn man so Phenol mit  $CH_3OH$  in 20%ig. Überschuß bei 345° u. gewöhnlichem Druck durch einen senkrechten Katalysatorurm schießt, so erhält man die drei Kresole in 52%ig. Ausbeute. (E. P. 602 257, ausg. 24/5. 1948.) 813.1266

\* British Celanese Ltd., *1.2.5.6-Tetrahydrobenzaldehydäthylenacetal*. 200 (Teile) 1.2.5.6-Tetrahydrobenzaldehyd in 440  $C_6H_6$ , versetzt man mit 22 wasserfreiem  $SnCl_4$  u. nach dem Abklingen der exotherm. Rk. langsam unter Rühren im Verlauf von 3 Std. bei 40° mit 100 Äthylenoxyd. Die Lsg. wird dann mit 100 10%ig. wss. NaOH behandelt, 3mal mit ca. 100  $H_2O$  extrahiert, eingedampft u. der Rückstand gründlich mit A. ausgezogen. Aus der filtrierten alkohol. Lsg. erhält man nach dem Abtreiben des A. ein gelbes Öl, das unter vermindertem Druck dest. *1.2.5.6-Tetrahydrobenzaldehydäthylenacetal*, Kp.<sub>7</sub> 98—104°,  $n_D^{20} = 1,4768$ ,  $D_{20}^{20} = 1,0418$ , ergibt. (E. P. 599 366, ausg. 10/3. 1948.) 813.1531

Wingfoot Corp., übert. von: Albert F. Hardman, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von Aminsalzen der Dithiobrenzschleimsäure* von der allg. Formel  $R-CSS-NH_2(R_1)R_2$ , worin R ein Furfurylrest ist;  $R_1$  ist ein aliphat. oder aromat. Rest;  $R_2$  ist H oder ein aliphat. Rest. — Zur Salzbdg. kommen z. B. folgende Amine in Betracht: Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Amylamin, Allylamin, Cyclohexylamin,  $\alpha$ -Tetrahydronaphthylamin, Furfurylamin, Tetrahydrofurfurylamin, Äthylendiamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Dibutylamin, Di-n-hexylamin, Dicyclohexylamin, N-Cyclohexylbenzylamin, Difurfurylamin, Piperidin, Morpholin, Anilin,  $\beta$ -Naphthylamin, Toluidin, Anisidin, Phenetidin, p-Phenylendiamin, N-Methylanilin, N-Benzylanilin, Diphenylamin, Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, Pyridin, Diaminodiphenylmethan. — 18 g des  $NH_4$ -Salzes der Dithiobrenzschleimsäure werden in 90 cc W. gelöst u. mit 10 g Piperidin verrührt. Es entsteht ein Krystallprod., F. 107°. — Das prim. aliphat. Aminsaltz entsteht bei der Umsetzung des Amins mit Furfurol, Schwefel u.  $H_2S$  bei 45—50°. (A. P. 2 448 714 vom 5/1. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 808.2862

Reilly Tar & Chemical Corp., übert. von: Francis E. Cislak und William R. Wheeler, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Katalytische Oxydation von substituierten Pyridinbasen* bes. zur Gewinnung von *Pyridincarbonsäuren* aus *Alkylpyridinen*, in der Dampfphase mit Luft oder einem anderen schwach oxydierenden sauerstoffhaltigen Gase bei erhöhten Temp. in Ggw. eines Oxydationskatalysators in Form eines Metalloxyds von Metallen der Unterguppe A der 5. u. 6. Gruppe des Period. Systems, bes. Fe, Ni, Mn, Cr oder V-Fe, V-Cr, V-Mo, Cr-W. — *3-Picolin* wird mit Luft über einen V-Fe-Katalysator bei 400° geleitet. Es entsteht die *3-Pyridincarbonsäure* u. in gleicher Weise aus *4-Picolin* die *4-Pyridincarbonsäure*. — Der V-Fe-Katalysator wird erhalten aus einer wss. Lsg. von Ferrinitrat u. Vanadylnitrat durch Aufspritzen auf kleine  $SiO_2$ -Körnchen bei Temp. oberhalb 100° u. Erhitzen derselben mehrere Std. bei 400°. (A. P. 2 437 938 vom 31/5. 1941, ausg. 16/3. 1948.) 808.3342

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

H. H. Hodgson, *Farbe und Konstitution*. XI. Mitt. *Die Aminocumarine*. (X. vgl. C. 1949. I. 737.) Die Tatsache, daß alle Aminocumarine gelb gefärbt sind, während Cumarin selbst farblos ist, wird durch die moderne Resonanztheorie erklärt, welche auch eine qualitative Erklärung für die Differenzen der Farbtiefe ermöglicht. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 14—17. Jan. 1949. Huddersfield, Techn. Coll.) 104.7002

W. W. Taleporowskaja, *Der Einfluß des Färbens auf die technologischen Eigenschaften der Baumwollfaser*. In der Flocke gefärbte Baumwollfasern zeigen gegenüber

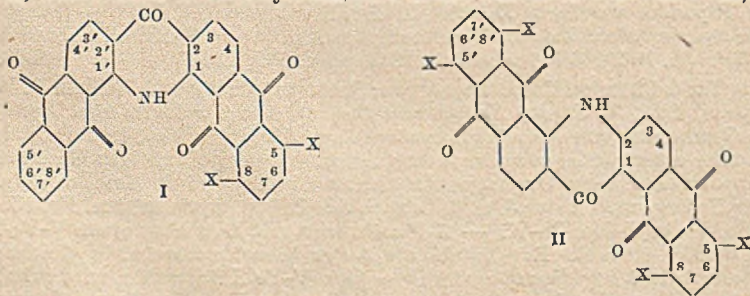
ungefärbten die Neigung zum Brüchigwerden infolge größerer Sprödigkeit, was beim Weiterverarbeiten (Krempeln, Kämmen) zu erhöhtem Abfall führt, auch die technolog. Eigg. werden beeinflusst. Zur Ermittlung des Schädigungsgrades schlägt Vf. Untersuchungsmethoden vor, die auf einem Reiben Faser oder Faser gegen Metall bzw. Leder beruhen. Eine für diese Zwecke geeignete Vorr. sowie deren Arbeitsweise (Belastung der Fasern in einem Glaszylinder mittels Gewichten) werden beschrieben. Gefunden wurde u. a., daß mit schwarzen Schwefelfarben gefärbte Fasern einen um 5—6% höheren Reibungskoeff. aufweisen. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 5. 17—19. Mai 1948.) 385.7020

**F. Streng**, *Echte Filmdrucke auf vegetabilischen Fasern*. Als für den Filmdruck geeignete echte Farbstoffe werden Küpen-, Anthrasol-, Indigosol-, Rapidecht-, Rapidogen-Farbstoffe angeführt u. die Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen Farbstoffklassen sowie der entsprechenden Farbstoffe besprochen. (Textil-Praxis 3. 118—20. April 1948.) 104.7020

**I. R. Geigy Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, übert. von: **Charles Babey**, Basel, Schweiz, und **Frederic Leathley Goodall**, Burly-in-Wharfedale, England, *Verfahren zur Herstellung von reinen Weißätzeffekten auf Cellulosestoffen*. Reine Weißätzeffekte auf mit ätzbaren Farbstoffen gefärbten u. mit kupferhaltigen Mitteln behandelten Cellulosestoffen erhält man durch Aufbringen eines Ätzmittels aus einem Verdickungsmittel u. einer Sulfoxylat-Formaldehyd-Verb. auf das Gut u. Behandeln der Ätzflächen mit einem Cyanionen liefernden Mittel, z. B. einem Salz der Cyanwasserstoffsäure, wie Natriumcyanid oder Zinkeyanid in Ammoniak oder wasserlös. Natrium-Zink-Cyanid. (A. P. 2 446 992, vom 27/9. 1946, ausg. 17/8. 1948. Schwz. Prior. 26/9. 1945.) 812.7023

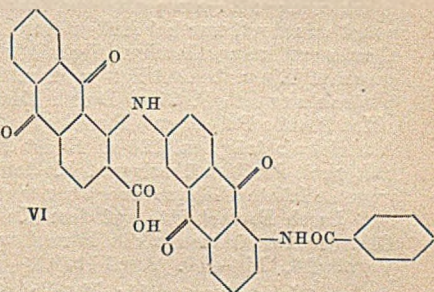
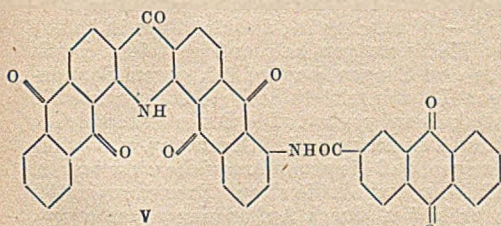
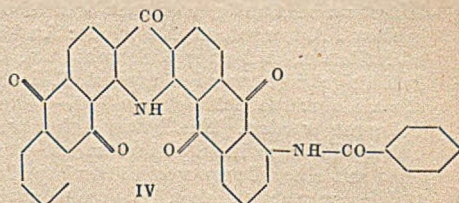
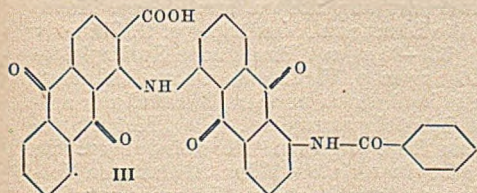
\* **British Celanese Ltd.**, übert. von: **Henry C. Olpin**, **Kenneth R. House** und **John Wright**, *Gefärbte Celluloseacetatfilme*. Azofarbstoffe, die man durch Kuppeln von Alkylphenolen mit diazotierten Aminobenzolderivv. erhält, u. die keine SO<sub>3</sub>H-, CO<sub>2</sub>H- u. NO<sub>2</sub>-Gruppen enthalten, sind bes. zum Färben von Celluloseacetatfasern, -folien u. -filmen geeignet. Die Alkylphenole erhält man durch ZnCl<sub>2</sub>-Kondensation von Oleyl- oder Dodecylalkohol mit Phenol. Die Diazoverbb. werden aus Aminoazobenzol u. p-Benzamidoanilin hergestellt. (E. P. 599 278, ausg. 9/3. 1948.) 813.7053

**American Cyanamid Co.**, New York, übert. von: **Mario Scalera**, **Somerville**, und **Asa W. Joyce**, **Plainfield**, **N. J.**, **V. St. A.**, *Herstellung von Farbstoffderivaten des 1.1'-Dianthrimid-2.2'-acridons* von der allg. Formel I, worin ein X = ein Acylamino- rest u. das andere X = H ist, sowie des 2.1'-Dianthrimid-1.2'-acridons von der allg. Formel II, worin ein X = ein Acylamino- rest u. das andere X = H ist. — 51,9 (Teile)



*1-Benzoylamino-5-aminoanthrachinon* werden in 480 Mononitrobenzol eingetragen u. dazu werden 59,7 *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurebenzylester*, 22 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 12,0 wasserfreies Na-Acetat u. 3,0 CuCl gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stdn. bei 185—190° erhitzt. Danach läßt man die M. abkühlen u. setzt weiterhin 100—200 Teile Nitrobenzol zu. Das bräunlichrote Reaktionsprod. wird abfiltriert, mit Nitrobenzol u. danach mit A. gewaschen. Der Filterkuchen wird mit Dampf durchgeblasen, um die restlichen Anteile Nitrobenzol abzutreiben, u. mit Alkalilauge verrührt, um die alkalilösl. Anteile zu entfernen. Der Rückstand wird mit W. von 75° angerührt, mit HCl angesäuert, filtriert u. gewaschen. Man erhält den *Benzoylamindianthrimidcarbonsäureester*, welcher sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grünelber Farbe löst. Der Ester wird aus o-Dichlorbenzol umkrystallisiert. — 68 (Teile) *5-Benzoylamino-1.1'-dianthrimid-2'-carbonsäurebenzylester* werden in einer Lsg. von 60,0 KOH in 400 A., 250 Pyridin u. 120 W. gelöst u. 4 Stdn. gekocht. Dabei findet die Verseifung des Esters statt u. es bildet sich

das K-Salz der Säure. Die erhaltene rote Lsg. wird mit 480 (Teilen) konz. HCl u. etwa 600 W. 30 Min. bei 75—80° verrührt, danach filtriert u. das Prod. säurefrei gewaschen. Es ist in heißer wss. Lauge mit roter Farbe nur wenig löslich. Die Hydrosulfitküpe ist braun. Die freie Säure hat die Formel III. — 12,0 (Teile) 5-Benzoylamino-1.1'-dianthrimit-2'-carbonsäure werden in 100 Nitrobenzol eingetragen, nach Zusatz von 4,2 Benzoylchlorid wird die M. 4 Stdn. bei 130—145° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 90° wird ein Gemisch aus 3,0 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 20,0 Nitrobenzol zugegeben. Die Temp. wird danach auf 105—110° erhöht u. die M. dabei 3 Stdn. gehalten. Dabei scheidet sich das Benzoylaminoanthrimidacridon in orangebraunen Krystallen ab. Es hat die Formel IV. Pflanzliche Fasern werden mit der violetten Küpe in rotorange gefärbten Tönen gefärbt. — 47 (Teile) Aminodanthrimidacridon werden mit 26 o-Chlorbenzoyl-



chlorid in einer Lsg. von Nitrobenzol in Ggw. geringer Mengen Pyridin bei 190—200° umgesetzt. Dabei entsteht das 5-(β-Anthrachinonoylamino)-1.1'-dianthrimit-2.2'-acridon (V). Es färbt Baumwolle in rotorange gefärbten Tönen. — 18,1 (Teile) 1-Benzoylamino-6-chloranthrachinon u. 14,1 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäuremethyl-ester werden in 90 Nitrobenzol gelöst u. dann werden 8 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4,2 wasserfreies Na-Acetat, 1,3 Cu-Pulver u. 0,08 J zugegeben. Das Gemisch wird 9 Stdn. unter Rühren gekocht. Dabei entsteht der 5-Benzoylamino-2.1'-dianthrimit-2'-carbonsäuremethyl-ester. Davon werden 25,5 (Teile) in eine Lsg. von 22 KOH in 44 W., 200 A. u. 90 Pyridin eingetragen u. 3 Stdn. gekocht. Danach wird filtriert u. das Filtrat mit 300 verd. HCl angesäuert. Die ausgeschiedene Carbonsäure wird abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet. Das Prod. hat die Formel VI. Es ist in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit olivgrüner Farbe löslich. (A. P. 2 449 011 vom 1/6. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 808.7061

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

Vic tor Charrin, Werden die „Bayer-Rotschlämme“ verwertbar werden? Die Rückstände des nassen Bauxitaufschlusses nach BAYER bilden ein lästiges Abfallprod., für das es bisher kaum Verwertungsmöglichkeiten gibt, obwohl es mit 62% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9% TiO<sub>2</sub>, 13% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% SiO<sub>2</sub>, 4% Na u. 7% Glühverlust auf den ersten Blick nicht unverwertbar erscheint u. den Vorzug äußerster Billigkeit hat. Trotz guter Deckkraft kommt eine Verwendung als Pigment nicht in Betracht wegen des Alkaligehalts. Nach dem DOLFI-Verf., das in einer Versuchsanlage 10 t/Tag verarbeitet, kann man sowohl das Na wie das Al aus den Rückständen entfernen u. wiedergewinnen, ersteres in Form von Na-Ferrit, das durch W. zersetzbar ist. Es verbleibt ein Na-freier, Fe- u. Ti-reicher Rückstand, der ein wertvolles Pigment darstellt. In Italien sind weitere Verss. im Gange, zum Zwecke der Abtrennung anderer wertvoller Bestandteile der Schlämme wie Ti, V u. Zr. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 119. April 1948.) 407.7090

Marc Chardome, Muß man die Verwendung von Bleimennige für Schutzanstriche von Schiffskielen aufgeben? Theoret. Überlegungen u. Mitteilungen von Versuchsergebnissen der „NATIONAL LEAD Co.“ über die Verwendung u. Eignung von

Mennige (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) u. Bleiglätte (PbO) als Schiffsbodenanstrich u. Darlegung von Begründungen gegen die Verwendung von Mennigo. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 42—45. Febr. 1948.) 407.7092

H. Rabaté, *Zur Frage der bewuchsverhindernden Unterwasseranstriche*. Die Herst. derartiger Anstriche stützt sich auf verschied. Theorien. 1. Dauernde Giftwrkg. des Films. Sie wird erreicht durch Zumischung giftiger Stoffe zu den gebräuchlichen Anstrichen. 2. Mechan. Abstoßung der bewachsenen Schicht. Erreichbar z. B. durch Anstriche auf Kalkbasis, die in mehreren dünnen Schichten, die wenig adhäsiv sind, aufgetragen werden. 3. Günstige Oberflächenbeschaffenheit des Films. Hydrophober oder öliger oder bes. glatter Überzug eines Anstrichs mit Giftwrkg. z. B. Teer-, Harz-, Paraffin- oder ähnliche Präparate. In einer Literaturübersicht werden die seit dem Altertum bekannt gewordenen Schiffsbodenanstriche aufgezählt u. beschrieben. Heute gibt es 2 Arten solcher Anstriche: Anstriche, die Lösungsm., Verdüner u. fl. Sikkativ enthalten u. in 2 oder 3 Schichten n. Dicke (50—80 μ) mit Pinsel oder Spritzpistole kalt aufgetragen werden u. plast. MM. ohne Lösungsm. u. Verdüner u. ohne Sikkative, die als einzelne Schicht von 700—750 μ Dicke heiß durch mochan. Zerstäubung aufgetragen werden. Für beide Arten werden Beispiele angegeben. Die „Hot Plastic Paint“ der amerikan. Kriegsmarine enthält als Gifte Organometallverbindungen. Sie wird mit einer Temp. von 160° verspritzt u. gibt einen glatten Film. Sie hat den Vorteil des augenblicklichen Trocknens, großer Dauerhaftigkeit, starker Giftwrkg. u. völlig geschlossenen Zusammenhangs. Nachteilig ist, daß die Verarbeitung geschultes Personal erfordert, nur bei Außentemp. über 8—10° möglich ist, daß der Film in kalten Gewässern keine Geschmeidigkeit u. kein Haftvermögen hat, daß er leicht durch mechan. Einw. beschädigt wird u. bes. in den Tropen empfindlich gegen Sonnenbestrahlung ist (F. 55°). Durch Zusatz von Lösungsmitteln u. Verdüner wird die „Hot Plastic Paint“ mit Pinsel oder Pistole kalt auftragbar. Die Dicke eines solchen Anstrichs beträgt ca. 120 μ. Er ist den alten Anstrichen bzgl. Schutzwrkg. u. Dauerhaftigkeit deutlich überlegen. Kostenvgl. zeigen, daß die neuen Anstriche zwar teurer, wegen erhöhter Lebensdauer aber wirtschaftlicher sind als die alten. Es wird erwartet, daß durch Fortschritte auf dem Kunstharzgebiet u. durch Auffindung neuer organ. Gifte die Anstrichtechnik in Zukunft weiter vervollkommenet wird. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 114—19. April 1948.) 407.7092

—, *Schutzüberzug für Metalle aus mit Chromat gehärtetem Protein*. Gegenstände aus Zn, Messing, Al oder Stahl werden gegen leichte korrodierende Witterungsangriffe durch einen Anstrich aus Casein, Albumin oder Gelatine geschützt, der mit Chromat behandelt wurde. Der gelbe, durchscheinende Überzug ist biegefest u. verträgt Temp. bis zu 150°. Die Schutzwrkg. ist besser als bei chem. Oberflächenbehandlung. Am günstigsten ist die Wrkg. bei großen, glatten Flächen. Für Gegenstände mit vielen Ecken u. scharfen Kanten ist er, weil er an diesen Stellen zu schnell abgenutzt wird, nicht zu empfehlen. Mit alkal. Lsgg. kann er leicht wieder entfernt werden. (Machinery [New York] 54. Nr. 10. 178. Juni 1948.) 271.7092

—, *Über die Beziehungen von Lösungsmittelabgabe und Härte von Lackfilmen*. Zunächst wurde durch einfache Wägungen die Lösungsm.-Abgabe verfilmender Harzlsgg. bestimmt. Dann wurden die Härte u. die Gewichtsänderung bei der Filmbldg. von Harzlsgg. verfolgt, die so viel Weichmacher enthielten, daß sie gleichharte Filme ergaben. Schließlich wurden die Viscositäten der Harzlsgg. gemessen u. Viscositäts-Konz.-Kurven von der Viscosität des reinen Lösungsm. (Dioctylphosphat) bis zu der des festen Harzes aufgestellt. Als Harze: Kolophonium, Ester-, Malein-, Cumaron-, modifiziertes Phenol- u. Zinkharz u. Nitrocellulose. Es zeigt sich, daß weiche Harze die Löser schneller als harte abgeben. Die Geschwindigkeit der Löserabgabe von plastifizierten Harzlsgg. gleicher Härte ist wahrscheinlich von der Harztype unabhängig. Ein Maß für die Erhärtungsgeschwindigkeit ist der Grad, zu dem es durch eine gegebene Menge Löser erweicht wird; daher sollten die Penetrationswerte oder die FF. der mit Weichmacher versehenen Harze ein geeignetes Maß für die zu erwartende Härtungsgeschwindigkeit sein. (Paint Ind. Mag. 63. 82—87. März 1948.)] 340.7116

—, *Diskutierte Lackrezepte*. VI.—VII. Mitt. (I.—V. vgl. C. 1948. II. 663.) (Farbe u. Lack 54. 121—23. Juni 1948. 152—54. Juli 1948.) 149.7116

Walter Schneider, *Cellulose in Lack, Politur und Mattine*. I. Mitt. VI. berichtet über Herst. u. bes. über Verwendung der Celluloselacke in der holzverarbeitenden Industrie. Bei der Celluloselackherst. werden Nitrocellulose, Celluloseacetate u. Filmabfälle eingesetzt. Handelsorten der Cellulose (E-Wollen; A-Wollen) unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit u. Viscosität. Niedrigviscose Wollen finden für Cellulose-

Matt, Tuff-Matt u. ähnliche, hochviscose Wollen für Grund- u. Streichlacke Verwendung. Lösungs- u. Verdünnungsmittel sowie Weichmacher für beide Lackarten zählt Vf. auf. Auf Kombinationsprodd. mit Harzen wird hingewiesen. (Holztechnik 28. 230—31. Nov. 1948.) 447.7116

Walter Schneider, *Cellulose in Lack, Politur und Mattine*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Cellulosepolituren (Nitropolitur, Schnellpolitur) werden besprochen, die Mischungen aus A-Wollen u. wachs- u. farbstofffreiem Schellack darstellen; statt A-Wollen können auch alkohollösl. Filmabfälle verwendet werden. Zusatz von Weichmachern gibt Schnellpolituren. Grundpolituren u. Polituren zum Decken u. Auspolieren unterscheiden sich durch den Wollegehalt. Verarbeitung mit Pinsel oder Spritzverfahren. Für Celluloseaußenlacke kommen Mischungen mit Celluloselacken u. Nitrostandölen oder Leinölen in Anwendung. (Holztechnik 28. 258—59. Dez. 1948.) 447.7116

John M. DeBell und Henry M. Richardson, *Anregungen für die Industrie der plastischen Massen durch Auswertung deutscher Arbeiten*. Kurzer Bericht über die Übernahme deutscher fortschrittlicher Verff. auf dem Kunststoffgebiet durch die amerikan. Industrie. (Ind. Engng. Chem. 40. 651—54. April 1948.) 164.7176

Caron und L. Jacqué, *Untersuchungen über den Kondensationsgrad von Phenol-Formaldehyd-Harzen*. Die für die Phenolbest. benutzte Meth. der Bromierung wird auf Phenol-Formaldehyd-Harze übertragen. Sie erlaubt bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen die Feststellung des Polymerisationsgrades. — 0,1 g Harz werden in einem 200 ccm-Meßkolben mit Glasstopfen mit 5 ccm KOH (10%ig) durchgeschüttelt. Nach 30 Min. Ruhe gibt man 20 ccm n/5-Bromid-Bromat u. 50 ccm dest. W. zu. Man kühlt den Kolben sowie ein Gefäß mit reiner HCl (D. 1,19) auf 20° ab u. fügt dann 15 ccm der HCl zu. Der Kolben wird sofort verschlossen, kräftig geschüttelt u. 30 Min. bei 20° gehalten. Dann wird das überschüssige Br zurücktitriert (Zusatz von 20 ccm 6%ig. KJ, n/10Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). — Für verschied. Harzsorten wurden Br-Zahlen (mg Br/1 g Harz) zwischen 1800 u. 2500 erhalten gegen 5100 für Phenol. Vorwärmen des Harzes auf 100° bzw. 150° läßt die Br-Zahl von 2100 auf 1500 bzw. 592 absinken. Bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen sind die Resultate reproduzierbar u. gestatten eine Klassifizierung der Harze hinsichtlich ihres Kondensationsgrades. (Ind. Plastiques 4. 35—36. Jan. 1948. Laborr. du Centre d'Etude des Matières Plastiques et de l'Ecole Polytechnique.) 407.7178

A.-J. Courtier, *Die Darstellung der Melaminharze aus Calciumcyanamid*. Ein neues Herstellungsverfahren des CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Bei der bisher üblichen Darst. des Melamins stellt man aus CaCN<sub>2</sub> zuerst die dimere Form des CN-NH<sub>2</sub> her, die dann durch Erhitzen in NH<sub>3</sub> (Druck) in Melamin übergeht. Bei der beschriebenen Darstellungsmeth. wird das CaCN<sub>2</sub> mit konz. HNO<sub>3</sub> in freies CH-NH<sub>2</sub> u. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das als Düngemittel verwendbar ist, umgesetzt. Ersteres kann mit einem in W. unlösl. Extraktionsmittel (Äthylacetat) in guter Ausbeute isoliert u. kryst. erhalten werden. Die analyt. Bestimmungsmethoden des CN-NH<sub>2</sub> werden besprochen: (I) die Best. des N nach KJELDAHL, (II) die Umsetzung des Amids mit überschüssigem ammoniakal. AgNO<sub>3</sub> u. Zurücktitrieren mit NH<sub>4</sub>CNS-Lsg., wobei festgestellt wird, daß I stets zu hohe, II dagegen richtige Werte liefert. Zur Best. des CaCN<sub>2</sub> trägt man dieses in verd. HNO<sub>3</sub> ein u. verfährt weiter nach II. Thermochem. Überlegungen u. experimentelle Ergebnisse der Umsetzung von CaCN<sub>2</sub> u. HNO<sub>3</sub> zu CN-NH<sub>2</sub> u. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Verss. zur Extraktion des freien CN-NH<sub>2</sub> aus wss. Lsg. mit verschied. organ. Lösungsmitteln u. Kurven der Trübungspunkte verschied. Mischungen von Lösungsm., W. u. CN-NH<sub>2</sub>. Ausführung der Extraktion des freien CN-NH<sub>2</sub> aus der Salzlsg. mit Äthylacetat in diskontinuierlicher u. kontinuierlicher (Gegenstrom) Arbeitsweise unter Angabe von Versuchsergebnissen. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise wird mit 9maliger Extraktion nahezu 100%ig. Ausbeute erhalten. Verunreinigungen des CN-NH<sub>2</sub> können höhere Ausbeuten vortäuschen. F.-Best. zur Kontrolle der Reinheit (44,5°). Vor der Extraktion mit Acetat wird der Graphit, der in der Salzlsg. suspendiert ist, abfiltriert. Im techn. CaCN<sub>2</sub> ist als Folge seiner Herst. aus CaO u. Kohle nach CaC<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> = CaCN<sub>2</sub> + C stets C enthalten. Der Extrakt, der etwa die Zus. 3,8% CN-NH<sub>2</sub>, 5,2% W. u. 91% Äthylacetat hat, wird durch Abreiben des Acetats auf 50—70% Amid konzentriert. Beim Abkühlen kryst. das Amid aus. Umkrystallisation ist bei ungenügender Reinheit (F.-Best.) nötig (Ind. Plastiques 4. 75—81. Febr. 130—34. März 1948. Bellevue, Labor. de Chimie macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique.) 407.7180

Kurt Thinius, *Linearpolykondensate. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung in der Industrie der plastischen Massen*. Die Herst. von Polyamiden aus Diaminen u. Dicarbonsäuren, aus Aminocarbonsäuren u. aus Lactamen wird unter

Angabe von Reaktionseinzelheiten u. vorgeschlagenen Abänderungen besprochen. Techn. durchgeführt wird die Polyamidherst. aus Hexamethylen-diaminadipat u. aus  $\epsilon$ -Caprolactam. (Kautschuk u. Gummi 2. 13—16. Jan. 1949.) 134.7184

P. Talet, *Der Polyvinylalkohol und seine Verbindungen mit Aldehyden*. Literaturzusammenstellung über Eigg. u. Verwendung von Polyvinylalkohol für die Herst. von Leim, Treibriemen, Hammerköpfen, Handschuhen, Textilhilfsmitteln, pharmazeut. Prodd., Preßmassen, benzinfesten Schläuchen u. Sicherheitsglas, bes. in Deutschland u. den USA. Herst. u. Verwendung der Polymerisate von Polyvinylalkohol mit Form-, Acet- u. Butyraldehyd. (Ind. Plastiques 4. 31—34. Jan. 1948.) 407.7186

Henry A. Johnson, übert. von: Rudolph M. Snyder, Kansas City, Kan., V. St. A., *Innenanstrich für Fässer*. Behälter zum Transport von halbfesten Stoffen wie Asphalt, Teer, Bitumen, Harzen usw. erhalten vorm Einfüllen des Materials einen Anstrich aus einer wss. Wachsemlusion mit einem Verdickungsmittel wie Graphit, Bentonit, Casein, Talkum u. einem Weichmacher wie z. B. Sorbitsirup (Handelsmarke Arlex). Ein erfindungsgemäßer Anstrich wird z. B. hergestellt, indem man zunächst 15 lbs. Bentonit mit 12 gal. W. 12—24 Std. stehen läßt, dann 10 lbs. Paraffin mit 2 lbs. Ölsäure auf 160° F (71°C) erwärmt, 20 lbs. W. u. 1 lb. Triäthanolamin zugibt u. wenn diese Mischung homogen geworden ist, 25 lbs. davon bei 80—90° F (27—32° C) mit 55 lbs. Bentonituspension mischt u. schließlich noch 7½ lbs. W., 2 lbs. Graphit u. 3,75 lbs. Arlex darin verrührt. Ein Anstrich damit verhindert das Anhaften von Asphalt usw. an den Gefäßwänden. (A. P. 2 451 362 vom 28/3. 1945, ausg. 12/10. 1948.) 805.7093

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Carl W. Langkammerer, Wilmington Del., V. St. A., *Trocknende Öle aus einem Dithiol und Divinylacetylen*. Erhitzt man ein Dithiol, z. B. 1.4-Butan-, 1.6-Hexan-, 1.10-Decan-, Benzoldithiol,  $\beta$ , $\beta'$ -Dimercapto-diäthyläther,  $\beta$ , $\beta'$ -Dimercapto-diäthylsulfid, Cyclohexandithiol, Äthandithiol u. 1.2-Propandithiol, auf Temp. zwischen 60 u. 105° mit Divinylacetylen in Ggw. eines Alkalimetallhydroxydes oder -hydrosulfides wie NaOH, KOH, LiOH, KHS u. NaHS, u. in Ggw. eines gemeinsamen Lösungsm. für den Katalysator u. die Reaktionspartner, bis das Reaktionsprod. eine Viscosität von zumindest 1 P bei 25° besitzt, u. stellt man die Erhitzung ab, bevor Gelierung eintritt, so erhält man ein trocknendes Öl in Form eines linearpolymeren Thioäthers mit Acetylenbindungen, soz. B. wenn man 100 (Teile) einer 60%ig. Lsg. von techn. Divinylacetylen mit 20—25 Gew.-% isomerem Hexadien-1.3-yn-5 in Xylol, 73,5 Äthandithiol u. eine Lsg. von 3,1 NaSH in 98,5 absol. A. in einem mit Rückfluß versehenen Behälter mischt, das Gemisch auf einem Dampfbade auf 72—75° erhitzt, die Erhitzung 48 Std. fortsetzt u. hierauf das Reaktionsprod. sich abkühlen läßt. Die untere Schicht enthält im wesentlichen das polymere Prod., sie wird abgetrennt u. durch Rühren mit W. gewaschen. Aus der Schicht trennt man das Öl ab u. erhitzt es auf dem Dampfbad unter 5—20 mm Druck, bis alle flüchtigen Stoffe entfernt sind. Ausbeute ca. 70% polymerer Äther mit einer Viscosität von ca. 3 P bei 25° u. einem Mol.-Gew. von ca. 425. (A. P. 2 448 987 vom 29/9. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 819.7097

Addressograph-Multigraph Corp., Wilmington, Del., übert. von: Charles H. van Dusen jr., Willoughby, O., V. St. A., *Flachdruckplatte*. Zur Vermeidung fleckiger Abzüge von Papierflachdruckfolien, die hauptsächlich durch den Harzgeh. des Papiers u. durch Fingerabdrücke verursacht werden, imprägniert man das Papier vor dem Aufbringen der Druckpräparation mit einer Lsg. von 2-Amino-2-methyl-1.3-propandiol. Dann wird getrocknet u. eine Schicht aufgetragen, die die Herst. einer Druckform nach dem Prinzip der Lithographie durch Zeichnen, Schreiben oder Kopieren ermöglicht. Das Verf. liefert nicht nur fleckenlose, sondern auch sehr kräftige Abzüge. (A. P. 2 448 749 vom 24/1. 1947, ausg. 7/9. 1948.) 805.7105

Bakelite Corp., New Jersey, übert. von: William H. Butler, Bloomfield, N. J., V. St. A., *Lacküberzugsmittel* auf der Basis von fetten trocknenden Ölen, wie Leinöl, welche umgesetzt werden mit dem mehrwertigen Alkoholester des Additionsprod. von Cyclopentadien an Maleinsäure, unter Zusatz eines Mittels, welches die Löslichkeit des Alkoholesters in dem trocknenden Öl erhöht. Dieses Mittel besteht aus dem partiellen Veresterungsprod. eines mehrwertigen Alkohols mit einer einbas. Fettsäure, welche 5—22 C-Atome im Mol. enthält. Das Zusatzmittel wird in Mengen von mindestens 10% des Gesamtgemisches zugesetzt. Das Gemisch wird so lange auf wenigstens 175° erhitzt, bis eine viscos. Fl. erhalten wird, welche beim Erhitzen schneller polymerisiert als das trocknende Öl allein. — 750 (Teile) des Additionsprod. von Cyclopentadien an Maleinsäureanhydrid u. 354 Glycerin worden 15 Min. bei 200° erhitzt. Dazu wird ein



Gemisch aus 300 *Leinölfettsäuren* u. 700 *Sojafettsäuren* langsam gegeben u. 4 Stdn. bei 200° weiter erhitzt. Dabei entsteht ein fl. Esterharz mit der SZ. 35—50, welches in Leinöl oder Tungöl leicht lösl. ist. Beim weiteren Erhitzen bei 200° entsteht ein kautschukähnliches nicht schmelzbares Endprodukt. — 1 Gew.-Teil des Harzesters wird mit 4 Leinöl gemischt; nach Zusatz eines Verdünnungsmittels erhält man ein Überzugsmittel, welches beim Erhitzen 7 Min. bei 95° einen festen Film von schwacher Farbe bildet. — 120 (Teile) Leinöl, 30,2 Diäthylenglykol u. 0,18 Bleiglätte werden 20 Min. bei 220° erhitzt, worauf 86,8 Teile des Additionsprod. von Cyclopentadien an Maleinsäureanhydrid u. 12,2 Pentaerythrit zugesetzt werden u. das Gemisch  $4\frac{1}{2}$  Stdn. auf 200° erhitzt wird. Das erhaltene Esterharz hat die SZ. 48,6. Davon wird 1 Teil mit 2 Teilen Tungöl 14 Min. bei 250° erhitzt. Bei Zusatz eines Metalltrockners erhält man einen Lack, welcher an der Luft zu einem harten Film trocknet. — Kurvenzeichnung. (A. P. 2 452 992 vom 29/5. 1943, ausg. 2/11. 1948.) 808.7117

Heyden Chemical Corp., New York, N. Y., übert. von: Robert H. Barth, Ridgewood, und Harry Burrell, Paramus, N. J., V. St. A., *Herstellung von Mischestern mehrwertiger Alkohole*. Mischester von Polyolen, bes. von Pentaerythrit u. Polypentaerythriten sind ausgezeichnete *Weichmacher* für Celluloseester u. -äther, Natur- u. Kunstharze. Man erhält diese Mischester, in denen alle alkohol. Hydroxylgruppen verestert sind, dadurch, daß man zumindest eine der Hydroxylgruppen mit einer langkettigen gesätt. Carbonsäure mit mindestens 10 C-Atomen u. die restlichen Hydroxylgruppen mit einer Fettsäure, die weniger als 5 C-Atome enthält, umsetzt, z. B. eine OH-Gruppe des Pentaerythrits mit Laurin-, Stearin- oder Myristinsäure u. 3 OH-Gruppen mit Essig- oder Propionsäure. (A. P. 2 441 555 vom 12/10. 1943, ausg. 18/5. 1948.) 819.7126

Hercules Powder Co., übert. von: Irvin W. Humphrey, Wilmington, Del., V. St. A., *Reinigung von Naturharzen*. Dehydriertes Harz aus „N-“ oder „K-Holz“, das mindestens 40% *Dehydroabietinsäure* u. nicht mehr als 5% *Abietinsäure* enthält, wird durch Vakuumdest. zerlegt in eine niedrigsd. Fraktion, die mindestens 5% dehydriertes Harz enthält, eine mittlere Fraktion u. einen Destillationsrückstand, der ebenfalls mindestens 5% dehydriertes Harz enthält. Wenn mit 30 mm Hg dest. wird, sind in der mittleren Fraktion 50—90%, meist etwa 80% dehydriertes Harz vorhanden, in der niedrigsd. 5—30% u. im Rückstand 5—20%. Die mittlere Fraktion wird mit Alkalien verseift u. als Emulgator bei der Polymerisierung von Vinylverb. im Emulsionszustande verwendet. Man erhitzt z. B. 1500 (Teile) N-Holzharz in Ggw. von 175 Pd-C-Katalysator  $2\frac{1}{2}$  Stdn. in einer N-Atmosphäre auf 260—270°, wobei sich ein Harz mit der SZ. 155 abscheidet. 1100 davon werden bei 5 mm Druck dest. u. in Fraktionen mit den Kpp. bis 250°, 250—278° u. Rückstand getrennt. Die mittlere Fraktion, die 72% des ursprünglichen Harzes enthält, wird mit 200% derjenigen Alkalimenge verseift, die zur Neutralisation nötig ist u. ihre Konz. an festen Bestandteilen auf 22,5% eingestellt. In diesem Zustande ist sie z. B. zur Polymerisation eines Gemisches von Styrol, Butadien, Isoamylalkohol u. K-Persulfat verwendbar. (A. P. 2 434 656 vom 17/6. 1944, ausg. 20/1. 1948.) 805.7165

Allied Chemical & Dye Corp., New York, N. Y., übert. von: Edwin L. Cline, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Vorbehandlung von Pinen enthaltenden Rohmaterialien*. Um aus Pinen (I) enthaltenden Rohmaterialien, Rohterpentinien, bes. aber Sulfatterpentin, das 50 bis ca. 90% I enthalten kann, für die Polymerisation unerwünschte Substanzen zu entfernen, unterwirft man die I-enthaltenden Prodd. 1—3 Stdn. bei 0—3° einer Behandlung mit 2—4% eines mit Säure aktivierten natürlichen Tonen, z. B. einer mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelten Fullererde, u. dest. das erhaltene Prod. mit Dampf. — 200 (Gew.-Teile) eines von 155—168° sd. Sulfatterpentinöls mit 70%  $\alpha$ -I u. 15%  $\beta$ -I rührt man 1 Stde. mit 5 „Supr-Filtrol“ bei 0°, trennt dann den Ton ab u. dest. das Öl bei einer Temp. von 150° mit Dampf. Als Blasenrückstand bleibt ein weiches dunkles Harz. Das Destillat trennt man vom W. ab, verd. das Öl mit der gleichen Menge Toluol, versetzt unter Rühren mit 10 wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> u. rührt das Gemisch 1 Stde. bei 0°. Das durch Dampfdest. aus dem polymerisierten Öl erhaltene Prod. ist ein farbloses Harz mit dem F. 131°. Ohne Vorbehandlung des Sulfatterpentinöls mit säureaktivierten Tonen erhält man ein Harz von wesentlich dunklerer Farbe. (A. P. 2 434 197 vom 13/4. 1943, ausg. 6/1. 1948.) 813.7171

Jean Délorms, *Les Possibilités des Matières Plastiques dans les Industries Mécaniques*. Toulouse: Les Editions Amphora. 1947. (384 S. m. 63 Abb.) fr. 733.—

John Sasso, *Matières plastiques pour usages Industriels*. Paris: Ch. Béranger. 1948. (241 S.) fr. 550.—

Wilhelm Sondermann, *Die chemische Verwertung von Stubben*. Merkblätter des Reichsinstituts für Forst- u. Holzwirtschaft. Herausg. Franz Heske, Hamburg-Reinbek. Reihe 6, Holzverwertung. 1948. DM 2.—

—, *British Plastics Year Book 1948*. London: Hiffe & Sons. (476 S.)

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

S. D. Gehman, *Kriechen, Erholung und bleibender Anteil bei GR-S und Hevea*  
Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 841 referierten Arbeit. (J. appl. Physics 19.  
456—63. Mai 1948. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Co. Res.) 300.7222

L. Bateman, *Photooxydation von Olefinen. Klärung des Reaktionsmechanismus  
durch Analyse der chemischen Kinetik.* Die Entstehung von Biegerissen u. Lichtrissen  
auf den Kautschukoberflächen, die Wrkg. von sichtbarem u. UV-Licht auf Kautschuk-  
lsgg. in An- u. Abwesenheit von  $O_2$  werden besprochen u. ferner die Kinetik der Monoolefin-  
u. 1,4-Diolefinoxydation bes. durch Untersuchung an Cyclohexen, Methylcyclohexen  
u. Äthylolcat verfolgt. (Kautschuk u. Gummi 2. 17—18. Jan. 1949.) 134.7224

Manfred Rachner, *Über Vulkanisation, Vulkanisationsbeschleuniger, Aktivatoren,  
Antiscorcher und Kautschukgifte.* Es wird ein geschichtlicher Überblick über die Auf-  
findung der Vulkanisationsbeschleuniger gegeben; die wichtigsten Vertreter der ver-  
schied. Beschleunigertypen werden aufgezählt. (Kautschuk u. Gummi 2. 54—55.  
Febr. 1949.) 134.7226

N. Ss. Koslow, *Synthetischer Kautschuk.* Populärer Bericht über die Entw. der  
Forschung auf dem Gebiet des synthet. Kautschuks in der UdSSR u. in anderen Ländern.  
(Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1948. Nr. 4. 2—8. April.) 188.7236

—, *Tiefemperaturpolymerisation zur Verbesserung von synthetischem Kautschuk.*  
Die Verbesserung der physikal. Werte von *Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten*, die bei  
Polymerisationstemp. von +5, —10, —18 u. —40° hergestellt sind, wird angegeben.  
Als Katalysator dient Cumolperoxyd; Zucker u. Schwermetallsalze dienen als redu-  
zierende Stoffe (Redoxsystem). An der Entw. von geeigneten Emulgatoren u. Be-  
schleunigern wird weitergearbeitet. (Kautschuk u. Gummi 1. 347. Dez. 1948. — Re-  
feriert nach India Rubber J. 114. Nr. 25. 10. Nr. 26. 13. 1948.) 134.7236

—, *Silicon-Kautschuk und -Lösungen.* Verwendung von Siliconlsgg. als Form-  
einstreichmittel in der Reifen- u. Gummiindustrie. Hinweis auf die Temp.-Beständig-  
keit von Silicon-Kautschuk, der dauernd Temp. von 150° u. bei Ausschluß atmosphär.  
Einw. 260° verträgt; Verwendung dieses Kautschuks als Dichtungsmaterial für die  
Flugzeugindustrie, mit Fiberglas verstärkt für biegsame Leitungen u. Kupplungen  
u. als Heizkissen. (Kautschuk u. Gummi 2. 18. Jan. 1949.) 134.7238

P. D. Brass und D. G. Slovin, *Latexfiltrierbarkeitstest.* Es werden eine Apparatur u.  
ein Verf. zum Filtrieren der Latices von natürlichem u. künstlichem Kautschuk durch  
Filtz im Vakuum beschrieben, die die Menge der größeren Teilchen in diesen Dispersionen  
messen. (Analytic. Chem. 20. 172—74. Febr. 1948. Providence, R. I., U. S. Rubber Co.)  
101.7248

G. E. Proske, *Polarographische Schnellbestimmung von Schwefel, insbesondere in  
Vulkanisaten.* Die Best. wurde in Aceton u. Pyridin als Lösungsm. durchgeführt. Der  
im Aceton gelöste Luft- $O_2$ , der vermutlich mit dem S eine Anlagerungsverb. bildet,  
ist eine Fehlerquelle, die beim Arbeiten mit Pyridin vermieden wird. 0,5 g Vulkanisat  
werden 2mal je 30 Min. mit Pyridin am Rückfluß gekocht, die Lsg. wird durch Nessel  
in 100 ccm Meßkolben filtriert u. aufgefüllt. Je nach S-Menge werden 2—10 ccm dieser  
Lsg. mit reinem Pyridin auf 10 ccm aufgefüllt u. 3 ccm einer Lsg. von 12,5 g Eisessig,  
27,2 g  $NaOOC \cdot CH_3$ , 100 ccm 2%ig. Tyloselsg. u. 500 ccm W. zugegeben u. die Lsg.  
polarographiert. (Kautschuk u. Gummi 1. 339—43. Dez. 1948.) 134.7248

## XV. Gärungsindustrie.

Richard Koch, *Sind Coliuntersuchungen in der Getränkeindustrie notwendig?*  
Auf Grund von zahlreichen Wasserunterss. wurde festgestellt, daß seit Beginn des Jahres  
in 44% der Proben Colibakterien nachweisbar waren, so daß diese Wässer für die  
Getränkeindustrie als nicht verwendbar bezeichnet werden mußten. Diese bakteriolog.  
Unters. muß also als unbedingt notwendig angesehen werden, bes. wenn es sich um die  
Herst. von Limonaden u. Mineralwässern handelt. Hinweis auf die bereits früher er-  
mittelte Tatsache, daß sich echte Colibakterien in Bieren u. Stärke nicht vorfinden  
bzw. getötet werden. Dagegen treten die harmlosen Coli-Acrogenes-Varianten massen-  
haft in Dünnbieren u. Molkengetränken auf. (Braueri, wiss. Beilage 1. 17—19. Nov.  
1948.) 163.7550

N. N. Prosstosserdow, *Über die Färbung der Weine.* Aufzählung der die Färbung der  
Weine bedingenden Faktoren u. Hinweis auf die Bedeutung der Festsetzung von  
Standardmethoden für die Ermittlung der Färbung zur Erzielung gleichmäßiger Fär-

bungen der Weine. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 5. 8—9. Mai 1948.) 240.7554

N. F. Ssajenko und L. A. Ssolowjewa, *Verwendung von Gips bei der Bereitung von Weinen vom Cheresstyp*. In Traubensaft mit 28% Zucker fiel das  $p_H$  bei Zugabe von 1,5 g Gips/l von 3,55 auf 3,37, nach der Gärung von 3,19 auf 3,0. Zusatz von mehr Gips beeinflusst das  $p_H$  nicht mehr. Das Gipsen ist nur für Säfte mit höherem  $p_H$  als 3,5 erforderlich. Voraussetzung für eine merkliche Erniedrigung des  $p_H$ , die durch die Umsetzung  $CaSO_4 + 2KC_4H_5O_6 = K_2SO_4 + C_4H_5O_6 + CaC_4H_4O_6$  bedingt ist, ist das Vorhandensein einer hinreichenden Menge von K-Bitartrat. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 5. 5—8. Mai 1948. Moskau, Zweigstelle des Inst. „Magaratsch“.) 240.7554

Philip J. Elving, Benjamin Warshowsky, Edward Shoemaker und Jack Margolit, *Bestimmung von Glycerin in Gärungsrückständen*. In komplexen Lsgg. wie z. B. Gärungsrückständen läßt sich *Glycerin* bestimmen durch Messung des bei der Oxydation mit  $HJO_4$  gebildeten *Formaldehyds*. Störende Substanzen, die ebenfalls mit  $HJO_4$   $CH_2O$  bilden, werden durch sorgfältig kontrollierte Mengen Kalk in A. wirksam entfernt. Eine vorherige Defäkation mit Pb- oder Ag-Salzen ist unnötig.  $CH_2O$  kann mit jeder guten Meth. bestimmt werden; die polarograph. Meth., die die spezifischste ist, u. die Sulfitmeth. mit elektrometr. Titration, die am besten ist für Reihenunters., werden beschrieben. (Analytic. Chem. 20. 25—30. Jan. 1948. Philadelphia, Pa., Publisher Industries Inc.) 101.7595

Krauss, *Quantitative Bestimmung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure im Hopfen*. Durch Verss. wurde bewiesen, daß die Weichharze des Hopfens den Bittergeschmack des Bieres nicht beeinflussen. Sie haben daher für die Qualität des Hopfens keine Bedeutung. Ihre Best. als Gesamtweichharze oder Fraktion  $\beta$  ist also unnötig. Einzelangaben über ein neues Verf. zur quantitativen Best. der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Säure, wobei die Bitterstoffe zuerst durch chromatograph. Adsorption gereinigt werden. Die  $\alpha$ -Säure wird dann als Bleihumulat zur Wägung gebracht. Die  $\beta$ -Säure wird durch eine potentiometr. Titration bestimmt, hierbei kann bis  $p_H$  8,5—8,6 gegangen werden. — Tabellen. (Brauwissenschaft 1948. 27—29. Aug.) 163.7596

M. Verzele und F. Govaert, *Schnellmethode zur Bestimmung der Hopfenbittersäuren*. Ausarbeitung erfolgte auf Grund früherer Untersuchungen.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Säure werden zusammen potentiometr. bestimmt. Die  $\alpha$ -Säure wird dann polarimetr. u. die  $\beta$ -Säure aus der Differenz ermittelt. Das Verf. dauert 3 Stunden. Einzelangaben über Best. u. Berechnung. (Fermentatio [Gand] 1948. Nr. 4—6. — Ref. nach Brauwissenschaft 1949. 9—10. Jan.) 163.7596

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

J. S. Snyder, *Schutzhülle für gefrorenes Geflügel*. Die Tiere werden in einem Pliofilmbeutel kurze Zeit in W. von fast 100° getaucht. Dadurch wird der Pliofilm so weich, daß er sich durch Wasserdruck absol. dicht an das Fleisch anschmiegt, wobei jede Spur von Luft ausgetrieben wird. Dann wird der Beutel verschlossen u. das Ganze zum Gefrieren gebracht. Die Umhüllung ist luft- u. wasserdicht u. schützt gegen Austrocknung, Verfärbung u. Infektion. Das Verf. wird als „Kling-Pak“-Meth. bezeichnet. (Food Ind. 20. 124. März 1948. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co.) 121.7750

Ju. A. Rawitsch-Sehtscherbo, *Mikrobiologische Grundlagen der Herstellung von Fischbüchsenpräserven*. Eingehende Unters. der biolog. Vorgänge bei Heringspräserven, die bekanntlich keiner Sterilisation unterworfen werden, sondern nur eine sogenannte Reife durchmachen, führt Vf. zur Unterteilung der vorkommenden Mikroorganismen in 2 Gruppen. Fäulnisregende u. anaerobe Organismen (proteolyt. Bakterien, Bac. porfirings, Bac. sporogenes) führen zum Verderben der Präserven, während die Ggw. einer milchsäuren Mikroflora (Gruppe Coli, Str. lactis, Str. citrovorum) zur Widerstandsfähigkeit u. Geschmacksverbesserung beiträgt. Auf den günstigen Einfl. von zugeführtem Zucker wird hingewiesen, wodurch bes. die Milchsäureflora aktiviert u. die Entw. von den Zucker fermentierenden Bakterien begünstigt wird. Kleine Mengen von antisept. Zusätzen, wie 0,1% Na-Benzolat, sind sehr zu empfehlen. (Рыбное Хозяйство [Fischereiwirtschaft] 24. Nr. 6. 39—43. Juni 1948. Leningrad.) 146.7752

A. A. Werschinin, *Wiederholte Verwendung von Pflanzenöl in den Konservenfabriken*. Das in der Fischindustrie beim Braten der Fische verwendete pflanzliche Öl erleidet während der Bratvorgänge eine Reihe von Veränderungen, so daß es hinterher nur noch für techn. Zwecke verwendet werden kann. Vf. zeigt, daß es jedoch nach

Neutralisation bei 90° mit einer Lsg. (enthaltend 10% NaOH u. 10% NaCl) u. anschließendem Waschen erneut zum Fischbraten verwendungsfähig ist. Am rentabelsten erwies es sich, den Bratprozeß mit neutralisiertem Öl zu beginnen u. späterhin frisches Öl hinzuzugeben. (Рыбное Хозяйство [Fischereiwirtschaft] 24. Nr. 6. 37—39. Juni 1948. Astrachan.) 146.7752

**Talce**, *Desinfektionsmittel und ihre Wirkung*. Vier Forderungen müssen die in milchwirtschaftlichen Betrieben zur Reinigung u. Desinfizierung von Milchgefäßen, Geräten u. Rohrleitungen Verwendung findenden Desinfektionsmittel genügen. Vf. berichtet über Unterss. mit verschied. derartigen Mitteln, inwieweit im allg. diese Bedingungen erfüllt werden (Testmaterial: frisch isolierte Bact.-Coli-Stämme). Als wichtigste Folgerungen resultieren aus diesen Unterss.: 1. Kontrolle der erforderlichen Laugenstärke (pH 11,5) u. gegebenenfalls Neueinstellung der Konz. auch während der Arbeit ist notwendig. 2. Die Mindestanwendungstemp. von 60° ist dauernd einzuhalten. 3. Reichlich akt. Chlor entwickelnde Mittel kommen im allgemeinen nicht in Betracht, ebensowenig Formalin, Sublimat u. Phenol. — 8 Tabellen. (Molkerci-Ztg. 2. 391—92. 9/10. 1948. Weihenstephan-Freising, Südd. Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft.) 449.7756

**P. Kugenew**, *Der Aminosäurebestand des Milchalbumins*. Durch Essigsäure, aus frischen Milchproben abgeschiedenes Albumin, wurde analyt. auf den Bestand von 5 Aminosäuren untersucht, wobei Vf. einen Unterschied im Prozentgeh. dieser Säuren zwischen Albumin u. Casein feststellte. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 4. 30—31. April 1948.) 315.7756

**N. Nowosselow**, *Herstellung von „Belguss“*. „Belguss“ stellt ein gutes Nährprod. — saurer Sahne ähnlich — aus Magermilch oder Buttermilch, am besten einem Gemisch von beiden zu gleichen Teilen dar. Nach Filtration Pasteurisierung bei einer Temp. von 85°. Nach Abkühlung bis auf 28° Einsäuerung mit Sauerteig (5—10% des Rohmaterials), Zufügen von Pepsinpulver u. Stehenlassen ca. 12 Stdn. bis zur notwendigen Konsistenz. Danach sind 10—15% Zucker u. 1 g Vanillin auf 20 kg M. zur Erhöhung des Nährwertes u. zur Geschmacksverbesserung hinzuzufügen. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 4. 39—40. April 1948. Leningrad, Inst. der Kälte- u. Milch-Ind.) 315.7770

**P. Djatschenko, L. Karunina und Je. Bogdanowa**, *Herstellung von Milcheiweißhydrolysaten*. Es gibt 3 Arten der Hydrolyse (I): fermentative, saure u. alkalische. Zur Herst. von Speisehydrolysaten ist die alkal. I nicht anwendbar, da die Prodd. einen unangenehmen Geschmack haben. Allerdings hat die alkal. I den Vorzug, daß sie die physiol. wichtige Aminosäure Tryptophan nicht zerstört. Beschrieben wird die saure I, u. zwar das Autoklavverf. mit nachheriger Neutralisierung mit Ätznatron. Ausbeute 2—2,3 Liter auf 1 kg Casein. Dunkelbraune dicke Fl. mit Fleisch-Pilz-Geschmack, verwendbar zum Würzen u. Nahrhaftmachen von Speisen. Außerdem zur Reindarst. von Aminosäuren für medizin. Zwecke. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 4. 24—26. April 1948. Allunions wiss. Forschungs-Inst. der Milch-Ind.) 315.7770

**Mary E. McKillican**, *Die Stabilität von Carotin in Karotten während der Lagerung*. Für die Viehfütterung ist das Vorprod. *Carotin* (I) eine der Hauptquellen von *Vitamin A*. Während der Einkellerung entnommene Karotten wurden gewaschen, abgespült, die Oberteile abgeschnitten, die Wurzeln gemahlen u. dreifache Proben des Mahlgutes auf Trockengeh. (bei 70°) u. I nach PETERSON u. HUGHES untersucht. In 2 Versuchsjahren war der I-Geh. der Proben am Schluß der Lagerzeit höher als zu Beginn, u. zwar sowohl auf ursprüngliches als auch auf Trockengewicht bezogen. Zu Beginn der Lagerung scheint sich der I-Geh. scharf zu erhöhen, u. zwar durch Aktivität in der Pflanzenwurzel oder scheinbar durch Verlust anderer Bestandteile. Geeignet gelagerte Karotten dürften eine gute I-Quelle für Viehfütterung im Winter u. Vorfrühling abgeben, wenn andere Quellen ungenügend sind. (Sci. Agric. 28. 183—84. April 1948. Ottawa, Canada, Central Exp. Farm.) 253.7790

**M. Tarajewa**, *Anwendung „acidophiler“ Produkte bei der Viehzucht*. Jungvieh leidet häufig an Darmkrankungen, daher ist die Anwendung acidophiler Prodd. wesentlich zur Vermeidung dieser Krankheiten u. ihrer Folgen. Außerdem wirken diese Prodd. günstig im Ernährungssinne. Sie sind leicht herstellbar. Es werden Normen für die Vorfütterung angegeben. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 3. 33—34. März 1948. Hauptverwalt. der Butter-Ind.) 315.7790

**W. Mohr**, *Laboratoriumsmäßige Betriebskontrolle in den Molkereien*. Die Betriebskontrolle der Milch u. Milcherzeugnisse im eigenen Labor. der Molkerei kann nicht er-

setzt werden durch Qualitätskontrollen betriebsfremder Stellen (milchwirtschaftlicher Institute u. ähnliche). Bes. muß die Best. des Fettgeh. unbedingt in der Molkerei vorgenommen werden. Die laufende chem. u. bakteriolog. Betriebskontrolle in der Molkerei umfaßt die Unters. der angelieferten Milch, die Kontrollen während des Produktionsganges u. weiterhin die Unters. aller in den Handel gebrachten Erzeugnisse (bei der Vollmilch direkt vor der Ausgabe Best. des Fettgeh., der D., des Säuregrades u. der Temp., wenn möglich auch Ausführung der Reinheitsprobe, der Keimzahlbest. oder wenigstens der Methylenblau- oder Resazurinprobe) u. die Standproben, das ist Feststellung der Haltbarkeit unter Verhältnissen, die denen des Kleinhandels u. Haushaltes tatsächlich entsprechen. Wichtig sind einwandfreie Instrumente u. Chemikalien. (Molkerei-Ztg. 2. 389—90. 9/10. 1948. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft, Physik. Inst.) 449.7848

Preston E. Marshall, Wayne, Mich., V. St. A., *Pressen von Nahrungs- und Futtermitteln*. Das zu pressende Material wird in einen geschlossenen Behälter gefüllt u. die Luft daraus durch ein inertes Gas verdrängt. Dann wird das Material gepreßt. Auf diese Weise werden die geringen Zwischenräume zwischen den einzelnen Partikeln mit inertem Gas ausgefüllt u. eine Luftoxydation des Materials während der Lagerung verhindert. (A. P. 2 447 417 vom 19/3. 1945, ausg. 17/8. 1948.) 805.7635

Research Corp., New York, N. Y., übert. von: Willem J. van Wagtenonk, Corvallis, Oreg., V. St. A., *Gewinnung von physiologisch wirksamen Substanzen aus Pflanzenextrakten*, bes. aus Zuckerrohr- oder Sorghumsäften. Mit Hilfe organ. Lösungsmittel, die möglichst mit W. nicht mischbar sein sollen, wie Ac., aliphat., arom. u. chlorierte KW-stoffe, werden die Säfte mehrtägig im Durchfluß extrahiert. Nach dem Trocknen der Ätherlsg. u. Konz. im N-Strom wird ein dunkelgrünes Wachs erhalten, dessen Formel nach näher beschriebener Reinigung u. Mol.-Dest. zu  $C_{29}H_{59}O$  ermittelt wurde. Das Prod. kann Nahrungsmitteln beliebig zugesetzt werden, ohne deren Aussehen oder Bekömmlichkeit zu beeinträchtigen. (A. P. 2 439 914 vom 18/3. 1946, ausg. 20/4. 1948.) 823.7695

Ira Milton Jones, Milwaukee, Wis., übert. von: Max P. Cryns, Kansas City, Mo., V. St. A., *Stabilisiertes Weizenkeimpräparat*. Zu 65% Mager- oder Buttermilch werden 30% Weizenkeimmehl, 2,5% Lecithin u. 2,5% Zucker gerührt, u. die M. wird kurzzeitig (10—15 Sek.) auf 160° F (71° C) erhitzt. Anschließend wird auf Heißwalzen das Prod. getrocknet, wobei es Temp. von mindestens 200° F (93° C) annehmen soll. Mitverwendung von Roggen-, Reis-, Mais-, Gersten- oder Hafermehl ist vorgesehen. Das Prod. soll als Backmittel oder zur Herst. von Eiskrempulver od. dgl. verwendet werden. (A. P. 2 450 123 vom 19/4. 1939, ausg. 28/9. 1948.) 823.7729

Otto Engels, Futtercellulose, ihre Gewinnung und Verwertung. Ein Rückblick u. Ausblick. Augsburg: Verl. für chem. Industrie. 1948. (112 S.) 8°. DM 5,90.

N. N. v. Iwanoff, Biochemie der Leguminosen und Fouragepflanzen. Den Haag: W. Junk. 1948. (VII+115 S.) 112,50.

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

Helmut Zahn und Helmut Brauckhoff, *Über die Fixierung von Keratinfasern*. Vff. besprechen zunächst an Hand bisher erzielter Ergebnisse die für Haare so charakterist. Erscheinungen von Superkontraktion u. permanent set (Fixierung). Sie untersuchten systemat. die Beziehungen zwischen Orientierung der Micellen u. Längsquellung von Roßhaaren in Abhängigkeit von der Behandlung mit Dampf, um damit zur Kenntnis der Fixierung beizutragen. Weiße Pferdeschweifhaare lassen sich wie Wollhaare durch Dämpfung in gedehntem Zustand fixieren. Zur Fixierung der Dehnung genügt eine Dämpfdauer von 15 Minuten. Roßhaare zeigen wie Wolle die Röntgenogramme der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form. Die Dehnung der Haare um 60% erfolgt mit einem App., wie ihn SPEAKMAN (J. Soc. Dyers Colourists 52, [1936.] 335) angegeben hat, die Dampfbehandlung in einem geschlossenen wärmeisolierten Glaszylinder. Für die Röntgenaufnahmen (jeweils 10 Haare in einem Bündel vereinigt) dient eine kleine Spezialfaserkammer mit ebenem Film (Kupferstrahlung mit Nickelfilter). Die Längsquellung der Haare bei verschied. Feuchtigkeitsintervallen wird mit einem Ablesemikroskop (50fache Vergrößerung) ermittelt. Beträgt die Dämpfdauer des gedehnten Haares nur wenige Min., so erfolgt eine Verkürzung nach der Entlastung im Dampf über die ungedehnte Länge hinaus (Superkontraktion). Nach 3 std. Dämpfen aber wird eine Fixierung von 41% Dehnung erreicht. Die behandelten Proben besitzen ein  $\beta$ -Keratin-Röntgenogramm. Die Ausbildg. der Interferenzen läßt auf Unterschiede in der Orientierung der Micellen schließen.

Die Längsquellung superkontrahierter Roßhaare ist mit 5,2% im Bereiche von 95 bis 67% relativer Luftfeuchtigkeit etwa 10 mal so groß wie bei unbehandelten Haaren. Zwischen Orientierung der Micellen u. Längsquellung der ganzen Faser u. der jeweiligen prozentualen Änderung der Faserlänge besteht ein enger Zusammenhang. Die Desorientierung der Micellen nimmt wie die Längsquellung bei Schrumpfung der Faser zu. Jedoch ist nur ein Teil der Zunahme der Längsquellung auf die Schrumpfung zurückzuführen. — Vf. untersucht ferner noch die quantitativen Beziehungen zwischen Desorientierung der Micellen, Längsquellung u. Faserlänge bei Roßhaaren nach sehr langen Dämpfzeiten. Hierbei geht die Fixierung des Dehnungszustandes langsam zurück. Es wird mit der Möglichkeit gerechnet, daß während der langen Dämpfung chem. Abbau u. mechan. Schädigung der Faser auftreten, die die Quellsfähigkeit des Haares in der Längsrichtung zusätzlich erhöhen. Schließlich wird der Mechanismus der Schrumpfung zusammenfassend diskutiert. Zum Unterschied von der reversiblen  $\alpha$ - $\beta$ -Transformation beim Dehnen u. Entdehnen von Keratinfasern in kaltem W. ist die Schrumpfung gedehnter Fasern in Dampf mit einer Desorientierung des  $\beta$ -Keratin verbunden. Anzeichen einer besonderen Gitterstruktur der Micellen können selbst bei stark geschrumpften Faserpräpp. nicht beobachtet werden. Auch eine vollkommene Fixierung des Dehnungszustandes von Keratinfasern existiert nicht. Die Fixierung hängt von den bis jetzt nur teilweise krit. untersuchten Einzelheiten der Behandlung ab. Sie scheint mit der Relaxation gedehnter Kautschuksorten oder anderer Substanzen (z. B. Polyvinylacetat) verwandt zu sein. Hier ist der Abfall der Spannung z. B. bei konstanter Deformation die Folge einer tiefgreifenden inneren Umgruppierung. (Biochem. Z. 318. 401—12. 1948.) 248.7992

Th. Lochte und H. Brauckhoff, *Untersuchungen über den Wassergehalt des Haares*. Die Arbeit befaßt sich mit der Einw. von W., auf das Haarkeratin. Bei der W.-Aufnahme quillt das Haar um merbliche Beträge, am stärksten in der Querrichtung. Das W. verursacht dabei innermol. Umwandlungsprozesse, die bes. beim stärker gedehnten Haar auftreten u. sich in einer Wiederzusammenziehung der Mol.-Ketten äußern. Letzteres ist auch bei durch Austrocknung degenerierten Haaren, jedoch in bedeutend geringerem Maße zu beobachten. Außerdem wird die mechan. Dehnung im W. merklich erleichtert. Heißes W. führt bes. bei gleichzeitiger Dehnung des Haares zur Schädigung der Mol.-Ketten u. grundlegenden Veränderungen im Haarkeratin. Das W. spielt für die elast. Eig. des Haares eine sehr große Rolle. W. begünstigt Streckung u. Stauchung der Mol.-Ketten in hohem Maße. Plötzliches Erhitzen auf 100—140° verkürzt überdehnte Haare doppelt bis dreimal so stark als allmähliches Erhitzen auf die gleiche Temp. (hierbei Ausschaltung des Sorptionswassers u. daher nur therm. Beeinflussung). Der W.-Geh. des Haares beeinflußt auch die Temp., bei der die Schädigung einsetzt. W. von 100° schädigt bereits bei kurzer Einwirkung. Auch die Erscheinungen der Superkontraktion u. der Fixierung (permanent set) durch Dampfbehandlung von Haaren werden kurz erörtert. Röntgenograph. Messungen zeigen anschaulich, wie die Micellorientierung bei fortschreitender Dämpfung im entspannten Zustand abnimmt. Im Hygrometersvers. zeigt sich ferner die für jede Schädigung charakterist. Zunahme der Längsquellung, die parallel mit dem Orientierungsverlust geht. Schließlich wird noch auf die charakterist. mkr. Befunde an gedehnten Haaren (Lockerung der Cuticula, einzelne isolierte Markzellen) hingewiesen. (Biochem. Z. 318. 384—92. 1948.) 248.7992

—, *Technik der Wollausrüstung*. Behandelt die Frage der Entfernung des Spinnöls aus Wollwebwaren. Besprochen werden Spinnölmischungen aus Olivenöl u. Glyceriden der Mono- u. Dioleate sowie aus Mineralöl u. Olivenöl. Als geeignete Mischungen werden solche aus Mineralöl u. 7% Oleylalkohol oder 10% Ölsäuremonoglycerid genannt. Einzelheiten hinsichtlich der Entfernbarkeit der einzelnen Spinnöle werden angeführt. Die weiteren Ausführungen beschäftigen sich mit dem Einfl. der Chlorierung der Wolle auf die Anfärbbarkeit. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 100. 652. 3/12. 1948.) 104.7992

G. Kaufmann, *Anstrichmittel zum Zwecke des Holzschutzes*. Vf. zeigt die Anstrich- u. Konservierungsmittel auf, die unter der derzeitigen Rohstofflage zur Verfügung stehen. Eig., Güte, Art der Verwendung u. Einsatzgebiete folgender Prodd.: Emulsionen u. Emulsionsfarben verschied. Art; Holzimprägnierungsöle u. Lackfarben auf der Basis trocknender Mineralöle; Teeröle, Carbolinum, Teerlacke, Teerlackfarben, Imprägniersalze, Wasserglasanstriche, werden beschrieben. Auf die guten Ergebnisse bei Emulsionsfarben mit Polymerisatdispersionen, das sind Emulsionsfarben mit Vinylacetatpolymerisat, bei Außenanstrichen wird bes. hingewiesen. Anwendungen der verschied. Imprägnierungsverf. „Anstrich-, Spritz-, Tränk-, Vakuumdruck- u. Luftverdrängungsverf.“ sind angeführt. (Holztechnik 28. 257—58. Dez. 1948.) 447.8010

—, *Harzleimung*. — *Eine neue Entwicklung in der Papierherstellung*. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Herst. fester, bes. hochnaßfester Druckpapiere aus Zellstoffen kurzfasriger Hölzer (Ahorn, Buche, Birke, Pappel) unter Verwendung von Harzen als Leimungsmittel, bes. von Melamin-CH<sub>2</sub>O-Harzen. Die dadurch erzielten Verbesserungen der Eigg. des Papiers worden diskutiert. (J. Franklin Inst. 246. 252—55. Sept. 1948.) 104.8020

D. Price, *Untersuchungen über Harzleimung*. III. Mitt. *Zusammensetzungen verschiedener Leimfällungen*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1949, I. 452 referierten Arbeit. (Paper Trade J. 126. Nr. 8. TS 95. 1948. — Ref. nach Papier 2., 146. April 1948.) 104.8020

C. S. Maxwell und W. F. Reynolds, *Der Einfluß von Salzen bei der Herstellung naßfester Papiere mittels Melaminharz*. Die Naßfestigkeit von Papieren, zu deren Herst. Melamin-Harz-Säure-Koll. verwendet wurden, hängt weitgehend von den in der Stoff-suspension vorhandenen Anionen ab. Kationen sind dagegen ohne nennenswerten Einfluß. Die Wertigkeit der Anionen spielt hinsichtlich ihrer Wrkg. eine wesentliche Rolle. Vff. geben bzgl. der Verwendung der Harze bei der Papierherst. eine genaue Arbeitsanweisung. (Paper Trade J. 126. Nr. 8. TS 92. 1948. — Ref. nach Papier 2., 145. April 1948.) 104.8030

W. N. Maljutin, *Wege des Umbaus und der Verbreiterung der Sulfatcelluloseindustrie*. Zusammenfassende Übersicht über die notwendigsten Arbeiten unter besonderer Berücksichtigung der Holzbearbeitung u. der verschied. Abteilungen einer Sulfatcellulosefabrik. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 23. Nr. 2. 34—40. März/April 1948.) 146.8044

W. A. Beman und H. E. Corbin, *Die Wirkung des Zusatzes von Petroleumprodukten bei der Herstellung von Zellstoff und Papier*. Durch den Zusatz von emulgierten Petroleumprodd. zur Kochfl. wird eine schnellere Durchdringung der Holzsubstanz ermöglicht u. dadurch eine Herabsetzung der Kochdauer erzielt. (Paper Trade J. 126. Nr. 25. 65—70. 17/6. 1948.) 104.8044

M. P. Bhargava und Chathar Singh, *Zwischenbericht über die Qualität von Zellstoff aus zerkleinerten und unzerkleinerten Bambusschnitzeln*. Gegenstand der Ausführungen ist die Unters. des Einfl. der Zerkleinerung der Bambusschnitzel auf die Eigg. der daraus hergestellten Zellstoffe. Durchgeführt wurden die Verss. an zerkleinerten, halbzerkleinerten u. unzerkleinerten Holz-schnitzeln. Der Aufschluß erfolgte nach dem alkal. Verf. (Natron- bzw. Sulfatverf.) u. nach dem Sulfitverfahren. Die Unterss. erstreckten sich auf die Bleichbarkeit, die Ausbeute u. die Einheitlichkeit der Qualität der Zellstoffe der verschied. Aufschlüsse. Es hat sich gezeigt, daß die Ausbeute des Zellstoffs aus den zerkleinerten Baumbusschnitzeln, u. zwar sowohl hinsichtlich des gebleichten als auch des ungebleichten Zellstoffs am größten war. Der Stoff ist auch bzgl. der Qualität einheitlicher u. erfordert zur Erzielung eines guten Weißes weniger Bleichmittel als die Stoffe aus den halbzerkleinerten oder unzerkleinerten Bambusschnitzeln. Die Ergebnisse werden diskutiert, bes. auch im Hinblick auf die charakterist. Struktur des Bambus. (Paper Trade J. 128. Nr. 8. 63—69. 24/2. 1949.) 104.8044

Ralph M. Kingsbury, Earle S. Lewis und A. Simmonds, *Beobachtungen beim Bleichen von Holzmehlzellstoff*. Beschrieben werden Verss. über das Bleichen von Zellstoffen aus Hart- u. Weichholzmehl mit Na-Peroxyd u. Na-Hypochlorit. (Paper Trade J. 126. Nr. 24. 49—53. 10/6. 1948.) 104.8044

N. W. Tschalow und Ss. Ss. Glasman, *Batteriehydrolyse der Hemicellulosen des Birkenholzes bei Atmosphärendruck*. Zwecks Feststellung der günstigsten Bedingungen, um bei der *Holzhydrolyse* durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit möglichst wenig Säure auszukommen, untersuchten Vff. die Einw. von 2-, 3-, 4- u. 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Holzspane der Birke (Flottenverhältnis 1 : 5 oder 1 : 6). Die Späne enthielten 23,7% Pentosane, bezogen auf absol. trockenens Material, u. ergaben maximal 17—18% reduzierende Substanzen, wobei sich zeigte, daß die Ggw. letzterer das Fortschreiten der Rk. abbremst. Es wird von Vff. eine stufenweise Hydrolyse empfohlen u. eine viertellige Hydrolyse-batterie beschrieben. Am zweckdienlichsten erwies sich die Anwendung 3%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Einwirkungs-dauer von 4 Stunden. Die gewonnenen Hydrolysate enthielten durchschnittlich 9—13% reduzierende Substanzen. Der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verbrauch betrug 42—47 kg auf 100 kg im Hydrolysat vorliegende reduzierende Substanz; das ist 3—5 mal weniger, als sie beim üblichen einstufigen Arbeiten benötigt werden, u. entspricht den bei Autoklavenverf. verwendeten Mengen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 496—501. Mai 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. der Sulfitalkohol-u. Hydrolysenind.) 140.8044

C. Scherer und Frank Masuelli, *Die Löslichkeit von Cellulosenitrat eine Funktion des Polymerisationsgrades*. Zur Feststellung der Löslichkeit von Cellulosenitrat (I)

(N-Geh. 11,98%, Viscosität 625 sec) in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad wurde I in Aceton gelöst u. mit wechselnden Mengen n-Heptan bei 15° fraktioniert gefällt. Die genauen Arbeitsbedingungen werden angegeben. Von den einzelnen Fraktionen werden Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) u. N-Geh. bestimmt sowie die Löslichkeit in einem Gemisch aus Nitromethan (26,8%) u. A. ermittelt. Der Kp. des azetotropen Gemisches beträgt 74,2°. Es wurde gefunden, daß der DP mit der Fraktionsnummer abnimmt, während der N-Geh. prakt. gleichbleibt. Ferner hat sich gezeigt, daß mit abnehmendem DP die Löslichkeit der einzelnen Cellulosefraktionen (prakt. gleicher N-Geh.) zunimmt. Die Versuchsergebnisse, die in 2 Tabellen zusammengestellt sind, werden eingehend diskutiert. (Rayon synthet. Text. 30, Nr. 10, 47—49, Febr. 1949. Blacksburg, Va., Polytechnic Inst.) 104.8046

**A. C. Muhr, Natrium-Carboxymethylcellulose, ein wasserlösliches Cellulosederivat.** Natrium-Carboxymethylcellulose (I) wird hergestellt, indem man Cellulose durch Mercersierung mit konz. NaOH in Alkalicellulose überführt u. dann mit Monochloressigsäure behandelt. Als Ausgangsmaterial eignen sich gleicherweise Sulfitcellulose u. Baumwolllinters (letztere ergeben qualitativ bessere Produkte). I ist hygroskop. u. in warmem u. kaltem W. leichtlöslich. Ggw. von Erdalkalitionen setzt die Löslichkeit in W. stark herab. Ionen von Fe, Zn, Cu, Ag, Cr, Sn, Al u. anderen mehrwertigen Metallen fallen aus Lsgg. von I schwerlöslich, teilweise gefärbte Salze. Behandlung mit konz. Alkali führt nach Abstumpfung der Alkalität zu erhöhter Viscosität. Zur Abwehr von Schimmelbildung sind fungicide Stoffe zuzusetzen. — I ist in USA. als „Na-CMC“ im Handel, in England als „Cellofas“, in Deutschland als „Tylose“, HBR, MGA, HB, MGC u. in der Schweiz als „Glykocellon“. — Anwendung: Textilindustrie als Schlichtemittel u. als Suspensionsmittel bei Druckfarben, Waschmittelindustrie zur Erhöhung des Schmutztragevermögens, Papierindustrie als Caseinersatz, Kunststoffindustrie als Bindemittel, Emulsionstechnik als Schutzkoll., Lebensmittelindustrie als Bindemittel, kosmet. u. pharmazeut. Industrie als Verdickungsmittel usw. (Chimia [Zürich] 2, 242—45, 15/11. 1948. Zürich.) 401.8046

—, *Die Gefahr einer Beschädigung von kunstseidenen Geweben beim Ausrüsten.* I. Mitt. *Die Überwachung beim Reinigen und Bleichen.* Einleitend wird ein kurzer Überblick über die Bedeutung des Schlichtens für die Weiterverarbeitung der Garne gegeben u. dann auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich beim Schlichten, bes. von Mischgeweben ergeben. Einen breiten Raum nehmen die Ausführungen über das Entschlichten ein, wobei auf die Fehlerquellen, die sich bei unsachgemäßem Entschlichten ergeben können, aufmerksam gemacht wird. Vf. bespricht ferner die Entfernung von Ölflecken u. die Reinigung von finnigem, nissigem Material, bes. auch im Hinblick auf den Bleich- u. Färbeprozess. (Silk and Rayon 23, 272, 274, 276, Febr. 1949.) 104.8048

**Albert Schaeffer, Der Wert der Reißfestigkeitsprüfungen als Betriebskontrolle in Färberei und Ausrüstung.** Vf. gelangt auf Grund seiner Ausführungen zu der Ansicht, daß hinsichtlich der Veränderung der Festigkeit von Textilien durch chem. oder physikal. Einww. (Färben, Ausrüsten, Verarbeiten usw.) nur die Prüfung der Einzelfaser in Betracht kommt, keinesfalls Prüfungen am Garn oder Stück. Bei Cellulosefasern wird sich auch die Ermittlung des Durchschnittspolymerisationsgrades als zweckmäßig erweisen. Weitere Einzelheiten werden besprochen. (Textil-Praxis 3, 311—13, Okt. 1948.) 104.8080

**M. Leblanc und A. Laborde, Geeignete Apparate zur Untersuchung der elastischen Eigenschaften von Fasern.** Vff. bestimmen mit Hilfe verschied. Prüfpapp. die technolog. Eigg. von Textilfasern u. -fäden sowie von dünnen Metalldrähten. Eine besondere Unters. erfahren die Fasern hinsichtlich ihrer elast. Eigenschaften. Die Prüfergebnisse der einzelnen App. werden miteinander verglichen u. kurvenmäßig ausgewertet. (Ind. textile 65, 366—72, Dez. 1948.) 104.8080

—, *Ein neuer Universal-Abreibungsfestigkeitsprüfer für Textilien.* Beschrieben wird ein neues Gerät (STOLL-Quatermaster) zur Best. der Abreibefestigkeit von Textilien. — 3 Abb., schemat. Darstellung. (Rayon synthet. Text. 30, Nr. 2, 53—55, Febr. 1949.) 104.8080

**N. S. Wilson, Prüfung der Leimung mit Hilfe der Naßbruchfestigkeit.** Die Arbeit beschäftigt sich mit der Prüfung der Naßbruchfestigkeit von Papieren verschied. Leimungsart, die einen Schluß auf die färber. Eigg., bzw. auf die Saugfähigkeit gegenüber Tinte gestattet. Besprochen wird auch die Best. des Wasseraufnahme- u. -durchdringungsvermögens der verschieden geleimten Papiere. Die Ergebnisse werden graph. wiedergegeben. — 10 Abbildungen. (Paper Trade J. 128, Nr. 5, 13—17, 3/2. 1949.) 104.8097

**Anthony Rinsel und Hans Schindler, Haftfestigkeitsprüfungen mikrokristalliner Wachse.** Die mikrokristallinen Wachse unterscheiden sich wesentlich in ihren Eigg.



bes. hinsichtlich der Haftfestigkeit an Papier, vor allem bei beschichtetem Papier, voneinander. Vf. haben nun eine Untersuchungsmeth. entwickelt, die eine unmittelbare Feststellung der Eignung der Wachse für die Herst. beschichteter Papiere gestattet. Die Prüfmeth. beruht auf der Best. der Kraft, die erforderlich ist, um 2 Cellophanblätter von bestimmtem Flächeninhalt von einem dritten, das beiderseits mit dem zu prüfenden Wachs überzogen ist, zu entfernen. Der App. (2 Abb.) u. dessen Arbeitsweise werden beschrieben. Die Ergebnisse der zahlreichen Verss. sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. (Paper Trade J. 128. Nr. 5. 18—21. 3/2. 1949. New York, Petrolia Labor. L. Sonneborn Inc.) 104.8097

Georg Jayme und Udo Schenck, *Über die Schnellbestimmung des Cellulosegehaltes von Pappelhölzern*. Es werden die Gründe dargelegt, warum die bisher vorgeschlagenen Cellulosebestimmungsmethoden für zahlreich durchzuführende Reihenunterss. von Pappelhölzern nicht geeignet sind. Da aus Pappelhölzern unter bestimmten Bedingungen hergestellte Sulfatzellstoffe eine ziemlich gleichmäßige chem. Zus. zeigen, wird zur Schnellbest. des Cellulosegeh. der Sulfataufschluß verwendet. Einzelheiten über die Durchführung der Best. werden eingehend besprochen. (Papier 2. 323—27. 9/11. 1948. Darmstadt, TH, Inst. für Cellulosechem.) 104.8099

M. I. Archipow, *Zur Methodik der Viscositätsbestimmung von Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung*. II. Mitt. *Zusammensetzung und Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung*. (I. vgl. Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. [1947.] 773.) Auch unter den üblichen genormten Bedingungen lassen sich nach Vf. nicht einwandfreie Viscositätsmessungen von Cellulose (I) in Kupferoxydammoniak (II) durchführen, wobei bes. die gebildete  $\text{HNO}_2$  störend wirkt. Vf. bestimmt die Viscosität einer hochviscosen Linterscellulose in II-Lsg., die 13,1 g/l Cu, 151,1 g/l  $\text{NH}_3$  u. 2,0 g/l Saccharose enthält, u. der 0,141, 0,517 u. 0,742 g/l  $\text{HNO}_2$  (III) u. wechselnde Mengen  $\text{NaOH}$  (IV) u.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (V) hinzugefügt waren. Zusätze von IV u. V erhöhen die Viscosität der I-Lsg.; bei über 8 g/l V oder 10 g/l IV löst sich I nicht mehr. Bei gleichzeitiger Ggw. von IV u. V hängt die Viscosität der Lsg. vom Äquivalentverhältnis dieser Zusätze zum vorliegenden III ab, indem bei sich entsprechenden Mengen die Viscosität eine niedrigere ist. Anzustreben ist das Vorliegen einer möglichst geringen Menge III u. bei III-Ggw. eine dieser äquivalenten Menge IV. Andernfalls können Fehler bis zu 15% auftreten. Viscositätsmessungen mit gebleichten Linters ergaben, daß eine Erhöhung der Cu-Konz. (11—14 g/l) bei  $\text{NH}_3$ -Konz. von 220,5—151,3 g/l die Viscosität erniedrigt. Bei 150—200 g/l  $\text{NH}_3$  fällt die Viscosität gleichfalls, um bei höheren  $\text{NH}_3$ -Konz. anzusteigen. Saccharosezusätze bis 1 g/l erhöhen die Viscosität. Auf Grund der gemachten Beobachtungen beschreibt Vf. des näheren die Herst. einer geeigneten II-Lsg. durch Lösen von aus dem bas. Salz  $5\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4$  sorgfältig gewonnenem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in verd.  $\text{NH}_3$ -Lsg. unter vollständigem Luftausschluß, wodurch eine Bldg. von  $\text{HNO}_2$  vermieden wird. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1107—13. Nov. 1948. Iwanowo, Chem.-technolog. Inst.) 146.8099

Chemical Laboratories, Inc., übert. von: Thomas C. Whitner, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Verändern von Cellulosezellstoffen mit Hilfe einer Oxalkylamin-Kupferkomplexverbindung*. Man behandelt von Schlichte, Schmutz u. Fett befreite ungefärbte Cellulose-textilfasern, wie Baumwoll- oder Leinenfasern, mit der wss. Lsg. einer Oxalkylamin-Kupferkomplexverb., wobei das Oxalkylamin im wesentlichen als einzige alkal. Substanz zugegen ist, entfernt alsdann die adsorbierte Oxalkylamin-Kupferkomplexverb. ziemlich vollständig von den Cellulosefasern durch Behandeln mit der wss. Lsg. eines wasserlösl. Kupferverb. bildenden Mittels, z. B. einer anorgan. Säure, u. färbt gegebenenfalls die so behandelten Fasern. Die Oxalkylamin-Kupferkomplexverb. kann eine Mono- oder Polyoxverb., z. B. eine Oxäthylamin-, eine Trioxäthylamin- oder eine Dioxäthylamin-Kupferkomplexverb., sein. Die wss. Lsg. der Komplexverb. hält man während der Behandlung zweckmäßig bei einer etwa 100° nicht überschreitenden Temperatur. Die Behandlung der Cellulosefasern kann vor oder nach dem Bleichen oder Mercerisieren erfolgen. Der Glanz des erfindungsgemäß behandelten Textilgutes ist etwas geringer als der des unbehandelten; der Drall des Garnes ist etwas stärker u. sein Griff etwas fester. Ausführungsbeispiele. (A. P. 2 446 682 vom 10/5. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 812.7965

\* Eric B. Higgins, *Pentachlorphenolproteinate*. Bei  $\text{pH}$ -Werten von 4—7 bilden Pentachlorphenol (I) u. Proteine lockere Additionsverb., in denen wahrscheinlich die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Proteins mit dem p-Cl-Atom von I verbunden ist. Die Verb. sind farblos, geruchlos u. verhältnismäßig unlösl. u. geben kein I ab, wenn sie auf Temp.

unter 120° erhitzt werden. Die Verb. können als *Textilschutzmittel* gegen biolog. Angriffe Verwendung finden. (E. P. 596 362, ausg. 2/1. 1948.) 813.7967

Laminating Specialties Inc., übert. von: Robert W. Holden, Burbank, Calif., V. St. A., *Überziehen von Sperrholz mit Polymerisationsharzen* (Polyesterharzen mit niedrigem Styrolgeh.). Eine Mischung des fl. Harzes mit Peroxyd-katalysator wird mit tert. Amin als Polymerisationsauslöser u. eventuell einem Photosensibilisator (Diketon, Benzoinoxim, organ. Halogeniden) versetzt u. auf die Sperrholzoberfläche u. eine polierte Metalloberfläche gestrichen. Auf den Sperrholzüberzug kommt ein als Musterung dienendes Papier oder Gewebe, so daß es die fl. M. durchdringt. Die Platten laufen unter Infrarotlampen hinweg, wobei bei der Wärmeeinw. Lufteschlüsse aus dem erweichten Harz entweichen. Dann folgt Bestrahlung des Harzes auf der Metallplatte mit UV, wobei das fl. Harz in ein Gel übergeht; die Oberfläche bleibt an der Luft klebrig. Man legt die Metallplatte auf die Sperrholzplatte, so daß die Harzschichten sich vereinigen, u. heizt unter 60—170 lbs./sq. in. 6—20 Min. auf 105—135°. Dann kann die Metallplatte abgenommen werden. (A. P. 2 459 279 vom 24/6. 1947, ausg. 18/1. 1949.) 811.8011

\* Syed Mujtaba Karim, *Imprägnierung von Papier*. 25 (Teile) Schellack werden in 100 Methanol gelöst u. 0,5 AlCl<sub>3</sub> in einer kleinen Menge Methanol gelöst zugesetzt. Mit dieser Lsg. wird Papier zur Herst. von Verpackungen, bes. für Fil. hergestellt. Zur Beschleunigung der Härtung können noch Harnstoff oder Oxalsäure in Mengen von 0,1—5% vom Gewicht der Lsg. zugesetzt werden. (Ind. P. 35 336, ausg. 28/1. 1948.) 805.8031

Louis Dissereus, *Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredlung der Textilfasern*. Hilfsmittel in d. Textilindustrie. Bd. 1. Basel: Birkhäuser. 1948. (XII+727 S.) 8°. = Dissereus: Neueste Fortschritte u. Verfahren in d. chem. Technologie d. Textilfasern. T. 2. Sfr. 37,50.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

R. T. Hancock, *Die Verwertung geringwertiger Brennstoffe in Großbritannien*. Brennstoffe mit besonderen Eig. erfordern zu ihrer Nutzbarmachung geeignete Maßnahmen. Besprochen werden die Verwendung von Kohlenschlamm, Koksstaub u. Kohlenstaub sowie geeignete techn. Anordnungen zu ihrer bestmöglichen Ausnutzung. (Brit. Sci. News 2. Nr. 13. 9—11. 1948. London, Combustion Appliance Makers' Assoc.) 205.8120

Hans Wilhelm Quitzow, *Vorkommen ballastreicher Braunkohlen in der sowjetischen Besatzungszone Deutschlands*. Als Beginn einer Aufsatzreihe über ballastroiche Braunkohlen u. die Möglichkeit ihrer Verwendung bringt die Arbeit eine kurze Charakterisierung der einzelnen Braunkohlengebiete hinsichtlich des Auftretens ascherreicher Kohle. Größere Vorkk. dieser Art werden von Bornsdorf (Kreis Luckau) u. Düben a. d. Mulde, kleinere bes. aus der Altmark beschrieben. (Bergbau u. Energiewirtsch. 2. 5—7. Jan. 1949.) 476.8124

P. I. Preobraschenski, *Technologische Schemata für wiederherzustellende und neue Fabriken für Kohleaufbereitung*. Die aufgestellten technolog. Schemata für wiederherzustellende u. neu zu errichtende Anlagen zur Kohleaufbereitung kennzeichnen nach V. den hohen Stand der Aufbereitungstechnik im neuen russ. Fünfjahresplan. Bes. bemerkenswert sind die breite Ausdehnung der Schlammwirtschaft u. die Rückkehr zur Verwendung einer maximalen Menge aufbereiteter Schlammes u. Staubes im Einsatz. Die Verwendung dieser Schemata gibt die Möglichkeit, die Koksgüte zu verbessern u. seine Selbstkosten sowie den Kohleverbrauch zu verringern. (Сталь [Stahl] 8. 107—16. Febr. 1948. Giprokoks.) 310.8134

Fritz Wehrmann, *DVGW-Erfahrungsaustausch 1948 der Gaschemiker*. Erfahrungsbericht über betriebschem. Fragen betreffend Kohle, Gaserzeugungsofen, Gasbeschaffenheit, Gasaufbereitung, Gasentschwefelung, Bzl., Teer, Ammoniak, Koks, Gasbehälter u. Treibgas. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 29.—2—4. Jan. 1949. Duisburg.) 252.8156

Wilhelm Baum, *Ein Verfahren der Absorption von Kohlenmonoxyd aus dem Stadtgas*. Ausführliche Besprechung der C. 1948. I. 1370 referierten Arbeit. (Gas- u. Wasserfach 89. 204—05. Juli 1948. Stuttgart.) 252.8156

D. Tischtschenko, N. Silitschenskaja u. N. Borisowa, *Ununterbrochene Destillation von Gasgeneratorholzteer*. Wie Vff. zeigen, läßt sich durch ununterbrochene Dest. von feuchtem Holzteer mittels einer Anordnung, die in der Hauptsache aus einem 150 cm langen, elektr. beheiztem Cu-Rohr von 0,8 cm Innendurchmesser besteht, eine viel größere Ölmenge erhalten, bei gleichzeitig

größerer Rentabilität, als bei der üblichen Destillation. Die Versuchssapp. benötigte eine Teerzufuhr von 1100 g/Stde.; Temp. der die App. verlassenden Dämpfe 185°. Es konnte nachgewiesen werden, daß man es unter den angewandten Arbeitsbedingungen mit einer Säurehydrolyse höhermol. Teerprodd. zu tun hat. Wurde der feuchte Ausgangsteer mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, so fiel die Ölausbeute von 21% auf 9%. Zugabe von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , entsprechend der vorliegenden  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ergab wieder 22%, weitere  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Mengen führten zu 33% Öl. Bei Anwendung von bei 40° vollständig entwässertem Teer u. Dest. im  $\text{CO}_2$ -Strom findet Verkokung statt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 515—21. Mai 1948. Zentrales Wiss. Holzchem. Inst.)

146.8178

A. Thau, *Technische Entwicklungstendenzen der Kraftstoffsynthesen in den Vereinigten Staaten*. An Hand von Berichten in amerikan. Zeitschriften wird nachgewiesen, daß sich der Aufbau der Anlagen für synthet. Kraftstoffe auf deutschen Erfahrungen aufbaut. Kurze Skizzierung der bestehenden Anlagen unter Angabe der gewonnenen Erzeugnisse. (Erdöl u. Kohle 1. 202—04. 1948.)

206.8184

M. K. Djakowa und N. A. Dawtjan, *Thermische Lösung fester Brennstoffe*. IV. Mitt. *Die Rolle der chemischen Struktur des Lösungsmittels*. Es wurden vergleichende Lösungsverss. an 2 sich stark verschiedene verhaltenden Kohlen, einer Steinkohle mit reiner Huminstruktur (77,95[%] C; 5,66 H; 2,22 N; 14,77 O + S) u. einer Bogheadkohle mit überwiegender (70—80%) Sapropelstruktur (78,06[%] C; 9,62 H; 9,7 O; 1,97 S), bei 400° bzw. 380° mit 21 Lösungsmitteln (Naphthalin,  $\alpha$ -Methylnaphthalin, Anthracen, Diphenyl, Fluoren, Tetralin, Dekalin, Paraffin, Ceresin, Palmitinsäure, Phenol, p-Kresol, 1.3.4-Xylenol,  $\beta$ -Naphthol, Thymol, Anilin, Dimethylanilin, Naphthylamin, Diphenylamin, Acetamid, Chinolin) durchgeführt. Die Aufslg. der Humuskohle hängt stark von der chem. Struktur des Lösungsm. ab (fallend von Aminen über Phenole, cycl. KW-stoffe zu aliphat. KW-stoffen). Bei der Bogheadkohle ist diese Abhängigkeit weit schwächer ausgeprägt, folgt jedoch unter milden Bedingungen (oberhalb 400° findet völlige Lsg. statt) obiger Reihenfolge. In beiden Fällen wirken polare Lösungsmittel infolge der chem. Rkk. stärker als unpolare. Bei der Humuskohle ist der Unterschied zwischen arom. KW-stoffen u. paraffin. KW-stoffen gering. Die Einführung einer Carboxylgruppe in paraffin. KW-stoffe wirkte stark begünstigend. Ebenso wirkten Methylierung, Hydrierung u. Aminierung u. Methylierung der Amine lösungsbegünstigend. Die günstige Wrkg. des Tetralins wird auf seine leichte Dehydrierung durch die Kohle zurückgeführt. Bei der Bogheadkohle wirkten kondensierte arom. Verbb. besser als gesätt. cycl. u. paraffin. KW-stoffe. Eine Hydrierung des Naphthalins setzt dessen Lösungswrkg. stark herab. Im übrigen wirkten Methylierung u. Amidierung wie bei der Humuskohle. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 113—25. Febr. 1948.)

295.8184

A. M. Tschegodajew, *Zur Frage der beschleunigten Waschung von Erdölbohrungen*. Die Bedingungen des Waschprozesses werden mathemat. behandelt u. es wird eine Formel für die prakt. Auswertung abgeleitet sowie eine für schnelles Waschen geeignete Vorr. beschrieben. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 4. 16—21. April 1948.)

[295.8190]

A. A. Warow, *Die Anwendung der Methode der gepufferten Schicht beim Fluten von Tuimasi-Schichten*. Beim „Fluten“ von Erdöllagern durch Hineindrücken von W. durch Injektionsbohrungen zur eigentlichen Förderbohrung hin können Störungen auftreten durch Wechselwrkgg. zwischen dem durch die Injektionsbohrungen zugeführten Oberflächenwasser u. dem Grundwasser der devon. Erdölschichten bes. infolge der Bldg. von Ndd., auch solchen von Eisenoxyhydraten. Nach dem von GORIN entwickelten Flutungsverf. soll die Zus. des Oberflächenwassers so auf das Grundwasser abgestimmt werden, daß an der Grenzfläche W.-Öl eine akt. Schicht erzeugt wird, die einen konstanten W.-Durchfluß bei Aufrechterhaltung der Strömungsverhältnisse auch für das Öl für lange Zeiträume sicherstellt. Hierbei genügt es, bis zur Bldg. der akt. Schicht u. zum Ausbreiten des devon. W. mit seinem hohen Fe-Geh. verhältnismäßig viel HCl zuzusetzen, woraufhin anschließend nur ein gerade weichgemachtes W. ( $\text{pH}$  7,0—7,2) ausreicht zur Aufrechterhaltung der akt. Schicht. Dieser Vorteil, der eine wesentliche Ersparnis an HCl bedeutet, wird auf die verhältnismäßig langsame Durchmischung von Oberflächenwasser u. Grundwasser infolge der großen Differenz ihrer spezif. Gewichte (1,00 gegen 1,18—1,19) zurückgeführt. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 3. 15—18. März 1948.)

295.8190

W. J. Klein, *Das Sigma-Handcalorimeter*. Beschreibung des nach der Strömungsmeth. arbeitenden Calorimeters zur Heizwertbest. von Gasen. Betriebsweise u. Vgl.

mit den Ergebnissen eines Junkers-Handcalorimeters. Die Übereinstimmung ist gut. (Gas [s-Gravonhago] 68. 187—89. 1/8. 1948.) 252.8250

**Rudolf Koetschau**, *Typische Farbkonstanten viscoser Mineralöle im System der Wellenzahlen*. In einem vom VI. zugrunde gelegten Lichtabsorptionsdiagramm enthält die Ordinate die absol. Farbwerte, während auf der Abszisse die Wellenlängen aufgetragen werden. Bei viscosen Ölen werden vor allen Dingen gleichseitige Hyperbeln, sowie höhere Hyperbeln beobachtet, letztere vorwiegend bei hellen, von Alterungsstoffen befreiten Raffinaten u. bei erdölharzfreien, dünnfl. Ölen. Die Äste dieser verschied. hyperbol. Farbkurven sind im sichtbaren Spektrallicht nur sehr schwach gekrümmt u. im Bereich Gelb-Grün prakt. linear. Vt. verwendet daher in diesem Falle das System der reziproken Wellenlängen, wobei die gleichseitigen Hyperbeln in Gerade übergehen, während die Form der konvex oder konkav zur Abszisse gekrümmten Hyperbeln parabol. wird. Diese Kurven dienen im System einer „mathemat. Colorimetrie“ als Grundlagen eines Bezugssystems. Hierbei wird unter Fixierung des Grünpunktes der Steilheitsgrad für den Vgl. als maßgeblich zugrunde gelegt. Aus zahlreichen Messungen ergab sich, daß der Alterungsgrad eines Öles u. auch die Alterungsneigung mit der relativen Lage der Farbkurve zu den Bezugskurven in gesetzmäßiger Beziehung stehen. Man erhält für jedes viscoso Mineralöl eine typ. Farbkonstante. Diese Farbkonstante eines viscosen Mineralöles ist im Wellensystem prakt. gleich der Differenz der Farbwerte des grünen u. gelben Quecksilberlichtes. Die Ergänzung hierzu ist der Farbindex, das ist der Quotient zweier Farbkonstanten beim Vorliegen stärkerer Krümmungen, die bei dünnfl. Raffinaten von Bedeutung sind. Für die Beurteilung von Turbinenölen ist ein vom VI. eingeführter Alterungsindex von Wichtigkeit. Zur graph. Darst. wurde ein Farbdigramm entwickelt mit eingezeichneten Bezugskurven. (Erdöl u. Kohle 1. 157—64. 1948. Hamburg.) 206.8252

**United Gas Improvement Co., Pa.**, übert. von: **Charles Gordon Milbourne**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Pyrolytische Spaltung von flüssigen Kohlenwasserstoffen*, bes. von Rohpetroleumölen u. Fraktionen davon, zwecks Gewinnung von Ölgas in einem mit feuerfesten Steinen ausgekleideten Kessel. Dabei werden ein Verdünnungsgas u. Wasserdampf zugeleitet u. der Zustrom von Öl wird entsprechend der gespeicherten Wärme geregelt. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 442 093 vom 18/6. 1945, ausg. 25/5. 1948.) 808.8161

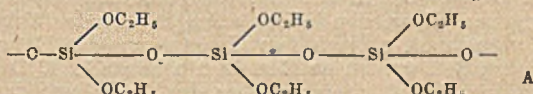
**Allén G. Eickmeyer**, Salt Lake City, Utah, und **Charles M. McKnight**, Tulsa, Okla., V. St. A., *Behandlung von Erdölbohrlöchern*. Zur Erhöhung der Ergiebigkeit u. zur Erleichterung des Zuflusses des Rohöls aus den Erdschichten, welche dem Bohrloch benachbart sind u. welche ganz oder teilweise aus porösem kalkhaltigem Gestein bestehen, wird eine Lsg. eines oleophilen oberflächenakt. Mittels in Form von höheren Fettsäuren oder Verbb., z. B. Seifen, davon eingeführt. Genannt sind z. B. Ölsäure, Palmitin- oder Stearinsäure oder ihre Seifen, welche mit höhermol. Aminen, z. B. mit Dodecylamin, Octadecylamin oder Octadecenylamin, gebildet werden. (A. P. 2 452 736 vom 28/8. 1945, ausg. 2/11. 1948.) 808.8191

**Standard Oil Development Co., Del.**, übert. von: **Robert V. J. McGee**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Polymerisieren von gasförmigen Olefinen mit Schwefelsäure* zwecks Gewinnung von Motortreibmitteln. Als Ausgangsstoffe dienen bes. Olefine mit 3 bis 5 C-Atomen, z. B. Butene. Die  $H_2SO_4$  ist 55—70%ig.; zur Gewinnung von höheren polymeren Verbb., z. B. trimeren Verbb., wird eine 70—85%ig.  $H_2SO_4$  verwendet. — Die Polymerisation wird zunächst in einer ersten Polymerisationszone mit 55—70%ig.  $H_2SO_4$  unter den üblichen Temp. von etwa 140° F (60° C) u. den üblichen Drucken ausgeführt. Das dabei entstandene Polymerisat wird von der  $H_2SO_4$  getrennt, welche noch nicht polymerisierte Olefine enthält. In einer zweiten Polymerisationszone wird die olefinhaltige  $H_2SO_4$  auf höhere Temp. u. niedrigeren Druck erhitzt, wobei ein zweites fl. Polymerisat gewonnen wird, welches sich von der  $H_2SO_4$  trennt. Die anfallende  $H_2SO_4$  hat dieselbe Konz. wie die Ausgangsschwefelsäure in der ersten Polymerisationszone, wo sie wieder verwendet wird. — Zeichnung. (A. P. 2 444 057 vom 19/1. 1946, ausg. 29/6. 1948.) 808.8201

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Herman D. Kluge** und **John A. Patterson**, Wappingers Falls, N. Y., V. St. A., *Verhinderung der Oxydation von Mineralschmierölen* durch Zusatz von 0,005—3,0 Gew.-% eines öllösl. Alkylesters einer niedermol. aliphat. Dicarbonsäure, welcher mindestens 10 C-Atome im Mol. enthält, u. durch

weiteren Zusatz von 0,01—5,0 Gew.-% eines alkylsubstituierten Diaminodiphenylmethans oder -äthans. Genannt sind z. B. die Bernstein säure- oder Citraconsäure-alkylester; ferner andererseits Tetraäthylaminodiphenylmethan, Diisoamylaminodiphenylmethan, Tetraamylaminodiphenylmethan, Dimethylaminodiphenylmethan, Tetramethylaminodiphenyläthan: (A. P. 2 452 320 vom 30/11. 1945, ausg. 26/10. 1948. Can. Prior. 2/12. 1944.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: David W. Young, Roselle, und William J. Sparks, Cranford, N. J., V. St. A., Herstellung eines Mineralschmieröles mit verbesserten physikal. Konstanten durch Zusatz von 0,1—10% eines Polyester-kondensationsprod. einer Dicarbonsäure oder eines niedermol. aliph. Esters davon mit einem höhermol. Glykol, welches etwa 10 C-Atome enthält, unter Verwendung eines Mineralschmieröles mit einem Viscositätsindex von mindestens 100. Die Polyesterfraktion soll möglichst frei sein von in Mineralölen weniger lösl. Anteilen. Die Polyester sind gut brauchbar im Gemisch mit weiteren Zusatzmitteln für Schmieröle, z. B. mit Farben u. polymerisierten Siliconen (A). Das Kondensationsprod. besteht z. B. aus



dem Polyesterprod. von *Dilinoeinsäure* (I) u. *Dekamethylen glykol* (II). — Ein Gemisch aus 37 (g) des *Methylesters* von I u. 11,2 II wird mit 0,25 p-Toluolsulfonsäure als Katalysator in Ggw. eines Stickstoffstromes etwa 98 Stdn. erhitzt. Dabei bildet sich ein Polyesterprod. mit dem Mol.-Gew. von etwa 22 500. Es ist in Chlf. bei Raumtemp. löslich. Von dem Polyester werden 30 g in 200 g Barosa 43 Mineralöl bei 140° C gelöst unter Zuführung von N<sub>2</sub> u. danach auf 15—20° F (–9 bis –7° C) abgekühlt u. bei dieser Temp. 17 Stdn. stehen gelassen. Der unlösl. Anteil des Polyesters scheidet sich dabei ab u. wird abgetrennt. Das erhaltene Filtrat wird danach mit 15 Vol.-% Phthalsäure-dibutoxyäthylester u. etwa 50 Vol.-% eines 99%ig. Isopropylalkohols versetzt, um den Rest des Polyesters, welcher noch in dem Mineralöl gelöst war, abzuscheiden. Dabei werden 17 g des lösl. Polyesters mit einem Mol.-Gew. von etwa 9000 gewonnen. Von diesem Prod. werden einem Pennsylvan. Mineralschmieröl etwa 1—5% zugesetzt. (A. P. 2 435 619 vom 15/1. 1944, ausg. 10/2. 1948.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Eugene Lieber, West New Brighton, Staten Island, N. Y., V. St. A., Mittel zur Herabsetzung des Stockpunkts von Mineralschmierölen, bestehend aus dem Autokondensationsprod. eines Säureamids der allg. Formel R·CO·NH<sub>2</sub>, in welcher R der Rest eines gesätt. aliph. KW-stoffes mit mehr als 2 C-Atomen oder eines aliph. Olefin-KW-stoffes mit mehr als 10 C-Atomen oder eines gemischten arom. aliph. oder eines Naphthen-KW-stoffes ist. Das Autokondensationsprod. wird hergestellt durch Behandlung mit einem Katalysator nach FRIEDEL-CRAFTS, z. B. mit AlCl<sub>3</sub> bei Raumtemp. bis zu 500° F (260° C), anschließend durch Hydrolysieren u. Dest. unter vermindertem Druck von weniger als 50 mm bei Temp. bis zu 600° F (315° C). Das erhaltene Prod. hat ein Mol.-Gew. von 600—1600. Davon werden 0,5—10% dem Schmieröl zugesetzt. — Z. B. werden die Amide der Stearinsäure, Palmitinsäure, Erdnußölfettsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Phenylstearinsäure, Oxyphenylstearinsäure, Ölsäure, Butter- u. Valeriansäure in der beschriebenen Weise behandelt. (A. P. 2 435 631 vom 26/9. 1942, ausg. 10/2. 1948.) 808.8221

Gebauer Chemical Co., übert. von: Charles L. Gebauer, Cleveland, O., V. St. A., Schmiermittel, bestehend aus einer koll. Dispersion von Graphit in einem halogenierten KW-stoff-Lösungsm.-Gemisch, welches 2—10 Vol.-Teile Graphit auf 98—90 Teile enthält. Das Lösungsm.-Gemisch besteht aus 20 (Vol.-Teilen) Dichlormonofluormethan u. 80 Äthylchlorid oder Methylenchlorid. (A. P. 2 449 114 vom 25/10. 1944, ausg. 14/9. 1948.) 808.8223

L. Sonneborn Sons, Inc., übert. von: Joseph Phillips, Petrolia, Pa., V. St. A., Gewinnung von lichtbeständigen, sich nicht verfärbenden Petroleumwachsen aus entfärbtem lichtempfindlichem Petroleumwachs durch Zusatz eines im wesentlichen aus arom. KW-stoffen bestehenden Extraktes, welcher erhalten wird bei der Extraktion von Petroleumdestillaten. Als Extraktionsmittel, welche die arom. KW-stoffe herauslösen, kommen z. B. in Betracht Dichloräthyläther, Dichlorisopropyläther, Dichlorbutyläther, Furfurol, Phenol, Nitrobenzol, Aceton, Methyläthylketon, fl. SO<sub>2</sub>. — Gulf Coast-Destillat wird mit Furfurol im Gegenstrom extrahiert. Der Extrakt wird einer Vakuumdest. bei 5 mm Druck u. bis zu 240° F (115° C) Bodentemp. unterworfen. — Californisches Erdöldestillat wird mit fl. SO<sub>2</sub> extrahiert. Der Extrakt wird vom

Lösungsm. befreit u. danach mit Wasserdampf destilliert. — Mid Continent- u. Pennsylvania-Neutraldestillat werden im Gegenstrom mit Dichloräthyläther extrahiert, u. danach wird das Lösungsm. entfernt. — Von den erhaltenen Extrakten wird dem Petroleumwachs 1% zugesetzt. (A. P. 2 444 269 vom 26/2. 1947, ausg. 29/6. 1948.)  
808.8227

**Émile-Jacques Muntzer**, Frankreich (Bas-Rhin), *Herstellung wässriger Emulsionen von Teer, Bitumen usw.*, gek. durch gleichzeitige Verwendung von Fettstoffen als Emulgiermittel; von Fettdest.-Rückständen (Stearteer) als plastifizierende Emulgiermittel u. von wss., alkal. Zubereitungen zermahlener Roßkastanien als Stabilisierungsmittel. — Beispiele. — Verwendung für *Straßenbau* usw. (F. P. 929 805 vom 26/6. 1946, aus. 8/1. 1948.)  
832.8231

## XXIV. Photographie.

**W. F. Berg**, *Die physikalische Chemie des in Gelatine-Silberhalogenid-Emulsionen gebildeten latenten Bildes*. Die Arbeit stellt eine Zusammenfassung der angloamerikanischen Anschauungen dar. Es werden darin die Fragen nach der Wrkg., die das im AgBr absorbierte Licht verursacht, u. nach dem Mechanismus der Entwicklung behandelt. In dem ausführlichen Ref. werden im Einzelnen behandelt: 1. Die Natur des photograph. latenten Bildes, 2. opt. u. elektr. Eigg. des Ag-Halogenids (spektrale Absorption, Elektronenprozeß, Ionenprozeß), 3. Bldg. des latenten Bildes (Mechanismus, Größe des latenten Bildes, Bldg. der Reifkeime), 4. Entwicklung (einige wichtige Daten, Übersättigungstheorie der Entwicklung, Entwicklung als heterogene Katalyse), 5. photograph. Effekte (SCHWARZSCHILD-Effekt, HERSCHEL-Effekt, CLAYDEN-Effekt, Solarisation, ALBERT-Effekt, SABATTIER-Effekt, Quanten hoher Energie). Zuletzt wird eine zusammenfassende Tabelle über photograph. Prozesse gebracht. (Annu. Rep. Progr. Chem. 39. 50. 1942. — Ref. nach Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 43. 146—55. 1948.)  
286.8594

**T. Thorne Baker**, *Höchstempfindliche Emulsionen*. Steigerung der Gesamttempfindlichkeit einer Halogensilberemulsion ist z. Zt. nur durch Mittel durchführbar, die ihre Fähigkeit zur Lichtabsorption erhöhen, da die übrigen Möglichkeiten wie Variationen in der Ausfällung u. Reifung der Emulsion, in der Menge der Halogenide u. der Art des Schichtträgers durch die heutige Emulsionstechnik erschöpft sind. Auch der Zusatz von Verb. mit doppelt gebundenem S wirkt nur bis zu einer gewissen Grenze empfindlichkeitssteigernd. Eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit ist z. Zt. nur durch *Supersensibilisierung* möglich, d. h. den Zusatz von Stoffen, die selbst keine Allgemein- oder Farbsensibilisatoren sind, zu Farbsensibilisatoren. Der wirksamste Supersensibilisator ist z. Zt. *p-Dimethylaminocinnamalacetophenon*, von dem man etwa 100 mg auf je 200 Halogensilber verwendet. Mit geeigneten Farbsensibilisatoren kann man damit eine „Empfindlichkeitssteigerung von 1000%“ gegenüber der unsensibilisierten Emulsion erzielen. Gleichzeitig muß der empfindlichkeitsmindernde KBr-Überschuß, den die meisten Emulsionen enthalten, durch andere Schleierschutzmittel, z. B. 5-Mercaptotetrazolo, ersetzt werden. (Amer. Photogr. 42. Nr. 2. 96—97. Febr. 1948.)  
121.8604

**John Spence und B. H. Carroll**, *Desensibilisierung durch sensibilisierende Farbstoffe*. Vff. führen Messungen über die Wirksamkeit von Sensibilisatoren in photograph. Emulsionen durch. Als Maß der sensibilisierenden Wrkg. dient  $1/E_{max}$ , wobei  $E_{max}$  die Energie der Lichtwellenlänge an der Stelle des Sensibilisierungsmaximums ist, die eine entwickelte Schwärzung von 1,0 bewirkt. Als Maß für die Desensibilisierung dient die Änderung der Energie  $E_{400}$  für die farbstoffsensibilisierte bzw. unsensibilisierte photograph. Schicht bei der Wellenlänge 400 m $\mu$ , die zur gleichen entwickelten Schwärzung führt. Vff. stellen fest, daß 3 Faktoren für die opt. Sensibilisierung verantwortlich sind: 1. die von dem Farbstoff absorbierte Energie, 2. die Stärke des Energieüberganges vom Farbstoff zum Silberhalogenid, 3. die Desensibilisierung durch den Farbstoff. Die Stärke des Energieüberganges ist von der Farbstoffkonzentration unabhängig. Absorption u. Desensibilisierung steigen mit Erhöhung der Farbstoffmenge, aber mit verschied. Funktionen, so daß das Verhältnis Absorption/Desensibilisierung, das die Größe der opt. Sensibilisierung bestimmt, durch ein Maximum hindurchgeht; es wird gezeigt, daß dieses Maximum mit der Farbstoffmenge für optimale Sensibilisierungswrkg. zusammenfällt. Eine Beziehung zwischen optimaler Farbstoffmenge u. Sättigung der Kornoberfläche mit Farbstoff besteht nicht. (J. physico. colloidal Chem. 52. 1090—1103. Juni 1948. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.)  
378.8606

J. Rzymkowski, *Eine neue Methode, beim Entwicklungsprozeß farbige Bilder zu erzielen.* Beim neuen Entwicklungsverf. des Vf. wird neben dem Bildsilber ein kolloidaler, als Beize wirkender Stoff abgetrennt. Als Entwicklersubstanz werden dabei Metallkomplexverbindungen von der allg. Formel  $\text{Alk}_x [(\text{RCOO})_y \cdot \text{Me}_z]$  verwendet, die neben dem belichteten Ag bei der Entwicklung Hydroxyde ablagern. Hierbei bedeutet  $\text{Alk Na}$  oder  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Me}$  ist  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$  oder  $\text{V}$ ,  $\text{R} = -\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{COO}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$  u. x, y u. z stellen die Wertigkeiten dar. Die Rk. verläuft nach folgendem Schema:  $\text{Ti}^{++} + \text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ag} + \text{TiO}_2 + 4\text{H}$ . Für jedes Metall besitzt der Entwickler einen optimalen  $\text{pH}$ -Wert, für  $\text{Ti}$  z. B. 0,5—1,0, für  $\text{Fe}$  6—7, sonst entsteht zu starker Schleier, der aber durch  $\text{KBr}$ -Zusatz ohne Verzögerung der Rk. weitgehend unterdrückt werden kann. Bei der Auswahl der Verb. ist ferner darauf zu achten, daß sie die Gelatine nicht anfärben. Zur Herst. eines Entwicklers gibt man z. B. zu 13 ccm einer 25%ig.  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. 2 ccm einer 10%ig.  $\text{KBr}$ -Lsg., 80 ccm einer Auraminlsg. 1:2000 u. 5 ccm einer 10—15%ig.  $\text{TiCl}_3$ -Lsg., entwickelt, badet mit 1%ig.  $\text{HCl}$  u. fixiert wie üblich, dann muß noch das Ag durch eins der üblichen Mittel herausgelöst werden, das den Farbstoff nicht angreift. Fixierung u. Ag-Entfernung können in einem einzigen Bade ausgeführt werden, wenn man dazu z. B. einen Abschwächer verwendet. Das Verf. ist auch zur Entwicklung von Papierbildern anwendbar, wenn dabei der Papierfilz vor Eindringen des Farbstoffs geschützt wird. Verwendet man Komplexe mit niedrigen Oxydationsstufen der Metalle, so muß die Lsg. vor Luftoxydation durch Luftabschluß, elektrol. oder durch Einleiten von  $\text{H}$  geschützt werden. (Fotografie 1948. 63—64. Mai/Aug.)

121.8610

—, *Über den Mikrodol-Entwickler.* Einige Angaben über den Gebrauch des neuen KODAK-Feinkornentwicklers „Mikrodol“, dessen chem. Zus. vom Hersteller z. Zt. nicht bekanntgegeben worden ist (es handelt sich wahrscheinlich um ein *p*-Phenylendiaminderiv.) u. des dazugehörigen, an Stelle von  $\text{KBr}$  zu verwendenden Verzögerers „Anti fog“, der vermutlich ein Nitroderiv. eines Imidazols oder Triazols darstellt. (Foto-Kino-Techn. 2. 255. Okt. 1948.)

121.8610

Eastman Kodak Co., übert. von: William F. Smith und Adrian P. H. Trivelli, Rochester, N. Y., V. St. A., *Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen.* Lichtempfindliche Emulsionen, die zur Hauptsache aus  $\text{AgBr}$  bestehen, werden in ihrer Allgemeempfindlichkeit durch Zusatz von Verb. der Metalle der 8. Gruppe des Period. Systems mit einem Atomgewicht von über 100 erheblich gesteigert. Die Verb. besitzen die allg. Formel  $\text{R}_m\text{MX}_n$ , in der  $\text{R}$  ein  $\text{H}$ -Atom, ein Alkalimetall oder  $\text{NH}_4$  bedeutet,  $\text{X}$  ein Halogenatom u.  $\text{M}$  ein Metall, z. B.  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$  oder  $\text{Pt}$ , oder die Formel  $\text{R}_m\text{M}'\text{H}_n$ , in der  $\text{M}'$   $\text{Pt}$  oder  $\text{Pd}$  darstellt. Beispiele für prakt. verwendbare Verb. sind:  $\text{NH}_4$ - oder *K*-Chlorpalladat,  $\text{NH}_4$ -, *Na*- u. *K*-Chlorplatinat,  $\text{NH}_4$ -, *Na*- oder *K*-Bromplatinat,  $\text{NH}_4$ -Chlorrhodinat,  $\text{NH}_4$ -Chlorruthenat,  $\text{NH}_4$ -Chloriridat,  $\text{NH}_4$ -, *Na*- u. *K*-Chlorplatinat u.  $\text{NH}_4$ -, *Na*- u. *K*-Chlorpalladit. Die Verb. werden in Mengen von 0,8—19,7 mg auf 100 g  $\text{Ag}$  der Emulsion in Form von Lsgg. in  $\text{W}$ .,  $\text{A}$ . oder Methanol in irgendeinem Zustande ihrer Herst. zugesetzt. Außerdem können auch  $\text{S}$ -haltige Allgemeinsensibilisatoren zugegeben werden, z. B. Thioharnstoff, Thiosinamin oder Allylthiocyanat. Zu einer  $\text{AgBr}/\text{J}$ -Gelatine-Emulsion, die in 6 Liter 218 g Halogensilber enthält, gibt man z. B. unmittelbar nach der Ausfällung 0,005 g  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  u. reift damit in der üblichen Weise weiter. (A. P. 2 448 060 vom 15/7. 1946, ausg. 31/8. 1948.)

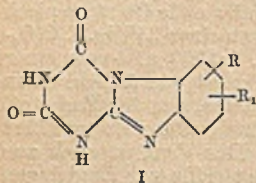
805.8605

Franz Urbach, Rochester, N. Y., V. St. A., *Sensibilisierung von Halogensilber mit Cystein.* Zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit von Auskopier-Halogensilberschichten wird der Emulsion vor dem Vergießen eine gesätt. Lsg. von Cystein- oder Hydroxylamin-HCl zugesetzt oder die vergossene u. getrocknete Emulsion in einer solchen Lsg. gebadet. Im letztgenannten Falle ist es zweckmäßig, die Schicht vorher mit Formalin gut zu härten, damit die genannten Verb. die Gelatine nicht zu stark angreifen u. die Behandlung nicht länger als 30 Min. auszudehnen. Auch andre Verb., die die  $\text{SH}$ -Gruppe enthalten, z. B. Thioharnstoff, können für das Verf. verwendet werden. Den sensibilisierten Schichten können auch Farbkuppler zur Herst. farbiger Kopien zugesetzt werden, ebenso kann damit ein Mehrschichtmaterial zur Herst. mehrfarbiger Kopien aufgebaut werden. Die  $\text{Na}$ -Behandlung dieser Emulsionen wird mit den üblichen Tonfixierbildern, z. B. mit  $\text{AuCl}_3$ -Zusatz ausgeführt. (A. P. 2 449 153 vom 3/4. 1944, ausg. 14/9. 1948.)

805.8605

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Newton Heimbach und Robert H. Clark, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Schleierverhütungsmittel für photographische Emulsionen.* Zur Verhinderung der Entw. von Grauschleier bei der Lagerung von Halogensilberemulsionen werden denselben vor dem Vergießen 5.7-Diketo-3.4.6-tri-

azaindolizine von der allg. Formel I zugesetzt. Hierin bedeutet R ein H-, Cl- oder Br-Atom u. R<sub>1</sub> ein H-Atom, eine Alkyl-, Alkoxy- oder Carbalkoxygruppe oder dieselben Substituenten wie R. Die Verb. werden nach dem in BEILSTEIN, Bd. 26, S. 497 beschriebenen Verf. durch Rk. von 1 Mol eines o-Phenylendiamins mit 3 Mol CNBr in Ggw. von 4 Mol NaHCO<sub>3</sub> oder KHCO<sub>3</sub> gewonnen. (Die genaue Stellung der Phenylsubstituenten im entstehenden Indolizin kann nicht angegeben werden.) Auf diese Weise erhält man z. B. aus o-Phenylendiamin das 5.7-Diketo-4.5.6.7-tetrahydro-3.4.6-triaza-1.2-benzindolizin (II) u. aus 1.2-Diamino-4.6-dibrombenzol das 5.7-Diketo-4.5.6.7-tetrahydro-3.4.6-triaza-1.2-(dibrombenzo)-indolizin, ferner 5.7-Diketo-4.5.6.7-tetrahydro-3.4.6-triaza-1.2-(chlorbenzo)-indolizin, 5.7-Diketo-4.5.6.7-tetrahydro-3.4.6-triaza-1.2-(brombenzo)-indolizin, 5.7-Diketo-4.5.6.7-tetrahydro-3.4.6-triaza-1.2-(methoxybenzo)-indolizin, 5.7-Diketo-4.5.6.7-tetrahydro-3.4.6-triaza-1.2-(carboxybenzo)-indolizin. Zur Herst. von II löst man z. B. 7 g o-Phenylendiamin in 200 ccm 50%ig. A. u. gibt eine Lsg. von 28 g KHCO<sub>3</sub> in 150 ccm W. zu. Hierin wird eine Lsg. von 22,5 g Bromcyan in 50 ccm 95%ig. A. verrührt, wobei die Temp. von selbst auf 50–60° steigt. Beim Abkühlen fällt II in Nadeln aus, F. (aus Eisessig) über 320°. Die Verb. werden



in A. oder W. + A. gelöst u. der gießfertigen Emulsion in Mengen von 25–200 mg auf 1 Liter zugesetzt. (A. P. 2 444 609 vom 18/5. 1946, ausg. 6/7. 1948.) 805.8607

Addressograph-Multigraph Co., Cleveland, übert. von: Charles H. von Dusen, Willoughby, O., V. St. A., *Lichtempfindliche Schicht aus Blutalbumin*. An Stelle von Eialbumin kann Blutalbumin nur dann zur Herst. von lichtempfindlichen Schichten verwendet werden, wenn es von seinen spezif. Verunreinigungen befreit wird, was durch Kieselgur u. Aktivkohle möglich ist. Man löst z. B. 71(g) pulverisiertes Blutalbumin in 1500 W., filtriert durch Kieselgur u. desodoriert durch 30 Min. langes Verrühren mit 0,7 g Aktivkohle. Dann wird nochmals filtriert u. die Lsg. durch Zusatz von 19 g pulverisiertem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. Einstellung des p<sub>H</sub>-Wertes auf 9,1 (mit NH<sub>3</sub>) lichtempfindlich gemacht. (A. P. 2 434 727 vom 7/8. 1944, ausg. 20/7. 1948.) 805.8609

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Francis Peter Alles, North Plainfield, N. J., V. St. A., *Bindemittel für Lichthofschutzschichten*. Als Schichtbildner wird *polymeres Vinylpyridin* benutzt, das nicht alkali-, sondern nur säurelöslich ist, auch in sauren Fixierbädern. Hierzu wird α-, β- oder γ-Vinylpyridin oder eine homologe Alkylverb. mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Alkylgruppe benutzt, die in saurer Lsg. in Ggw. von Peroxyden 100–200 Stdn. bei 20–50° polymerisiert worden ist. Es können auch *Copolymerer von Vinylpyridin* mit Styrylverb., Acrylsäureestern, Acrylonitrilen u. Methacrylonitrilen verwendet werden. Die damit hergestellten Farbstoffschichten werden auf der Rückseite des transparenten Schichtträgers für die lichtempfindliche Emulsion angebracht u. erhalten eine Unterschicht aus polymerem Vinylpyridin ohne Farbstoffzusatz u. eine Schutzschicht aus Cellulosederivv., Casein oder Alginaten. Zur Herst. der Schicht werden die polymeren Verb. zu 0,20–20% in A. oder Methanol zusammen mit dem entsprechenden Farbstoff gelöst u. die Rückseite des Films damit begossen, so daß sich eine 1–10 μ starke Schicht bildet. (A. P. 2 448 507 vom 1/8. 1946, ausg. 7/9. 1948.) 805.8609

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: William L. Brice, Oak Ridge, Tenn., V. St. A., *Bilderzeugung in Halogensilberschichten*. Eine Gelatine-Halogensilberemulsion wird in der üblichen Weise belichtet u. entwickelt, jedoch nicht fixiert. Die Entwicklerlsg. wird oberflächlich mit mechan. Mitteln (z. B. Rollenquetschern) entfernt u. das Bild mit einer „Stabilisierungs“-Lsg. behandelt, die ein Alkali- oder Ammonrhodanid u. ein Metall enthält, das in der Spannungsreihe unter dem Ag u. über dem Os steht. Hierdurch wird das unbelichtete Ag in eine lichtenempfindliche transparente Verb. verwandelt. Man verwendet dazu vorzugsweise die *Chloride von Au, Pd, Pt* u. *Ir* oder H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 0,01–1%ig. wss. Lsg., sie können auch in Mengen von 0,04 g auf 1 Liter der gießfertigen Emulsion zugegeben werden. Das Rhodanid wird in 5–10%ig. Lsg. angewandt, worauf kein Fixieren mehr nötig ist. Eine für das Verf. geeignete Lsg. enthält z. B. im Liter: 0,24 g AuCl<sub>3</sub>, 60 g NH<sub>4</sub>CNS u. 10 ccm Eisessig oder 0,1525 g PdCl<sub>2</sub> + 30 g NH<sub>4</sub>CNS in 500 ccm W. oder 0,325 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 30 g NH<sub>4</sub>CNS in 500 ccm Wasser. Die Bilder brauchen in diesen Lsgg. nicht gebadet zu werden, es genügt eine Anfeuchtung der lichtempfindlichen Schicht damit, auch Auswaschen ist nicht nötig. (A. P. 2 448 857 vom 25/10. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 805.8611

Keller-Dorian Colorfilm Corp., New York, N. Y., übert. von: Arthur Wright, Forest Hills, N. J., V. St. A., *Lichtempfindliches Material für die Farbenphotographie*. Auf einem durchsichtigen Film befindet sich eine lichtempfindliche Halogensilber-



gelatineschicht von 0,005—0,008 mm Dicke u. darüber oder auf der anderen Seite eine Einkernschicht von natürlicher oder synthet. dichroit. Krystallen von etwa 0,005 mm Durchmesser, die orangerotes, rotes oder grünes Licht absorbiert. Zur Herst. dieser dichroit. Schicht verwendet man z. B. *Turmalin*, *Zirkon* ( $ZrSO_4$ ), *Alexandrit* oder *Cymophan* ( $BoAl_2O_4$ ). In diese Schicht ist ein Linsenraster aus Zylinderlinsen von etwa 1,22 mm Durchmesser eingeprägt, u. sie hat die dreifache Dicke des Linsendurchmessers. Der Film kann außerdem noch eine polarisierende Hilfsschicht aus pulverisiertem *Calcit* oder isländ. Doppelspat enthalten. (A. P. 2 437 924 vom 27/7. 1944, ausg. 16/3. 1948.)

805.8617

\* **Kodak Ltd.**, übert. von: D. Porter und Arnold Weissberger, *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Derivate von 3-Amino-5-pyrazolon (I) werden zuerst diacyliert u. dann hydrolysiert. Die Acylierung wird durch Erhitzen von 1 Mol I mit 2 Mol Acylchlorid in Lösungsm. ausgeführt, worauf das Reaktionsprod. mit kaltem W. ausgefällt wird. Hydrolysiert wird in organ. Lösungsmitteln durch Zugabe von heißem W.; beim Abkühlen kryst. das Reaktionsprod. aus, das mit Diazoverbb. oder den Oxydationsprod. von prim. arom. Aminen zu Purpurfarbstoffen koppelt. Beispiele für erfindungsgemäße Farbkuppler sind: 1-(2-Benzothiazolyl)-I, F. 252—254°, 1-(2-Pyridyl)-I, F. 277—279°, 1-(3-Pyridyl)-I, F. 215—216°, 1-(4-Pyridyl)-I, F. 238—239° (Zers.), 1-(2-Chinolyl)-I, F. 196—197°, 1-(2-Chinolyl)-N-benzoyl-I, F. 187—188°, 1-(2-Benzoxazolyl)-I, F. 266—267°. (E. P. 599 919, ausg. 24/3. 1948.)

805.8617

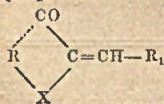
\* **General Aniline & Film Corp.**, übert. von: Fritz H. Mueller und Abraham Bavley, *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Die Verb. stellen Pyrazolon- oder Barbitursäurederiv. dar u. enthalten heterocycl. Ringe, die durch eine einzige Mothinkette miteinander verbunden sind. Ein Beispiel dafür ist *Methenylbisthiobarbitursäure*, rotbraune Krystalle, die durch 4 std. Kochen von 5,5 g Thiobarbitursäure, 50 ccm Essigsäureanhydrid u. 4 g Äthylformiat am Rückflußkühler gewonnen werden. Bevorzugt angewandt werden Verb. von der allg. Formel X·R·CO·C:CHR', in der R die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus nötigen Atome darstellt, R' eine arom. Gruppe u. X ein O-, S- oder Se-Atom oder eine CO-Gruppe ist. (Can. PP. 449 834 u. 449 835, ausg. 13/7. 1948.)

805.8617

**General Aniline & Film Corp.**, New York, N. Y., übert. von: Walter Zeh, Wolfen, Kr. Bitterfeld, Wilhelm Schneider und Alfred Fröhlich, Dessau, *Farbkuppler für die Farbenphotographie* stellen 1-Phenyl-5-pyrazolone dar, die in der 3-Stellung des Pyrazolonkernes eine diffusionsfestmachenden Substituenten, u. in der 3,4- oder 5-Stellung der Phenylgruppe einen wasserlöslichmachenden u. verschied. andere Substituenten wie z. B. Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio- oder Alkylselenogruppen besitzen. Sie werden durch Rkk. von Phenylhydrazinsulfon- oder -carbonsäuren, die entsprechend substituiert sind, mit Acylessigsäureestern dargestellt. Die Farbkuppler werden der photograph. Emulsion zugesetzt u. geben bei der üblichen farbigen Entw. rote Töne. Man neutralisiert z. B. 10 g 1-(4'-Methylphenyl-3'-sulfonsäure)-3-heptadecyl-5-pyrazolon mit verd. NaOH, füllt mit W. auf 200 ccm auf u. gibt diese Lsg. zu 1 kg giobförmiger Emulsion. Nach der Belichtung wird mit einer Lsg. von 2,5 g p-Dimethylaminoanilinsulfat, 75 g  $K_2CO_3$ , 2,5 g KBr, 2,5 g  $Na_2SO_3$  in 1 Liter W. entwickelt, wobei ein bläulich-rotter Farbstoff mit dem Absorptionsmaximum 530  $\mu$  entsteht. Weitere Beispiele für prakt. verwendete Farbkuppler sind: 1-(4'-Bromphenyl-3'-sulfonsäure)-3-heptadecyl-5-pyrazolon, 1-(3'-Chlorphenyl-4'-sulfonsäure)-3-heptadecyl-5-pyrazolon, 1-(4'-Chlorphenyl-3'-carbonsäure)-3-heptadecyl-5-pyrazolon, 1-(4'-Methoxyphenyl-3'-sulfonsäure)-3-heptadecyl-5-pyrazolon, 1-(4'-Meththiophenyl-3'-sulfonsäure)-3-heptadecyl-5-pyrazolon, 1-(4'-Phenoxyphenyl-3'-sulfonsäure)-3-heptadecyl-5-pyrazolon, 1-(4'-Phenoxyphenyl-3'-sulfonsäure)-3-heptadecyl-5-pyrazolon u. 1-(3'-Chlor-4'-methylphenyl-5'-sulfonsäure)-3-heptadecyl-5-pyrazolon. (A. P. 2437 063 vom 17/2. 1942, ausg. 2/3. 1948. D. Prior. 8/8. 1940.)

805.8617

**General Aniline & Film Corp.**, New York, N. Y., übert. von: Fritz W. H. Mueller und Abraham Bavley, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Farbkuppler für die Farbenphotographie* stellen *Arylaldehydderiv.* mit einer einzigen Methingruppe dar, die nebenst. allg. Formel besitzen. Hierin bedeutet R<sub>1</sub> eine Arylgruppe, die durch Alkylradikale mit bis zu 24 C-Atomen, durch prim., sek. u. tert. Amino- oder COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen substituiert sein kann, X ein S-, Se- oder O-Atom oder eine CO-Gruppe u. R diejenigen Atome, die zur Bildg. eines 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus nötig sind. Als solcher kommt z. B. ein Oxythionaphthen-, Cumaron-, Oxy-selenonaphthen-, Thiobarbitursäure-, Oxindol-, Isohydantoin-, Rhodanin- oder Selenazolonthionring in Frage. Die Verb. werden nach dem im A. P. 2 036 546 beschriebenen Verf. durch Kondensation mol. Mengen von arom. oder cycl. Aldehyden mit 5- oder 6-gliedrigen, eine Methylengruppe



enthaltenden Heterocyclen dargestellt. Sie kuppeln in der üblichen Weise mit Oxydationsprodd. von Entwicklern in Abwesenheit von Sulfit. Sie können dem Entwickler oder der lichtempfindlichen Schicht zugesetzt werden. Im letzteren Falle ist es zweckmäßig, durch Einführung bekannter Substituenten ihre Diffusionsfestigkeit zu erhöhen. Man löst z. B. äquimol. Mengen von Benzaldehyd u. Methyloxythionaphthen in einem Gemisch aus heißem A. u. einigen cm<sup>3</sup> konz. HCl u. läßt über Nacht stehen. Die abgeschiedenen gelben Krystalle von 2-Benzal-5-methylthioindoxyl werden aus Eisessig u. A. umkryst., in alkoh. KOH gelöst u. einem der üblichen Entwickler zugesgeben, der ein prim. arom. Amin enthält. Es entsteht ein purpurfarbenes Bild neben dem Ag-Bild, das dann ausgebleicht wird. In analoger Weise können dargestellt u. verwendet werden: 2-Benzalthioindoxyl, 2-(3'-Sulfo)benzal-thioindoxyl, 2-(4'-Sulfo-5'-stearylaminobenzal)-thioindoxyl u. 2-(4'-Dimethylamino-6'-sulfo)benzal-thioindoxyl. (A. P. 2 449 244 vom 25/1. 1945, ausg. 14/9. 1948.) 805.8617

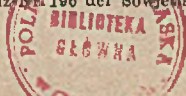
Eastman Kodak Co., übert. von: Wesley T. Hanson jr. und Thomas H. Farrell, Rochester, N. Y., V. St. A., *Mehrfarbige Kopien auf einem Einschießfilm*. Der Film enthält eine n. Positivemulsion, auf die nacheinander die Teilfarbenegative kopiert werden. Nach jeder Kopie wird der Film mittels eines farbgebenden Entwicklers in der betreffenden Farbe entwickelt, das verbrauchte Halogensilber einer Gesamtbelichtung ausgesetzt u. einer Entw. zu einem lösl. Farbstoff unterworfen. Dieser wird ausgewaschen, das Ag rehalogeniert, wenn nötig sensibilisiert, u. darauf das nächste Teilfarbenegative kopiert. Man verfährt dabei z. B. wie folgt: 1. Belichtung durch das Negativ für Rot; 2. 6 Min. in einem Blauentwickler von folgender Zus. behandeln: 2,5 (g) 2-Amino-5-diäthylaminotoluol-HCl, 1 2,4-Dichlor- $\alpha$ -naphthol, 20 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 20 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2 KBr, 0,5 NaOH, 0,5 NaCNS, 0,03 6-Nitrobenzimidazol, W. zum Auffüllen auf 1 Liter; 3. 3 Min. waschen; 4. Allgemeinbelichtung des unveränderten Halogensilbers; 5. 8 Min. in einer Lsg. entwickeln, die denselben Entwickler wie unter 2 enthält mit Ausnahme des 2,4-Dichlor- $\alpha$ -naphthols, das hier zur Erzeugung eines lösl. Farbstoffs durch 0,5 g Resorcin ersetzt ist; 6. 3 Min. in W. waschen; 7. Rehalogenierung des Ag mit einer Lsg., die im Liter enthält: 5 (g) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 40 K-Alaun, 20 KBr u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Herst. eines pH-Wertes von 2,7—2,8; 8. 6 Min. in W. waschen; 9. Resensibilisieren durch 2 Min. langes Baden in einer Lsg. von 5 g Na-Bisulfit; 10. 3 Min. waschen; 11. eventuell trocknen; 12. registerhaltig das Grünnegative aufkopieren; 13. mit einem Purpurentwickler behandeln, Zus. wie unter 2., jedoch statt des 2,4-Dichlor- $\alpha$ -naphthols 3 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon + 0,1 g Elon; 14. Wiederholung der Operationen 3—11; 15. das Blaunegative registerhaltig aufkopieren; 16. mit einem Gelbentwickler behandeln, Zus. wie unter 2., jedoch 4 g o-Benzoylacetylaminid statt des 2,4-Dichlor- $\alpha$ -naphthols u. 2,5 g statt 0,5 g NaOH; 17. das Rest-Ag mit folgender Lsg. ausbleichen: 10 g K-Ferricyanid + 5 g KBr in 250 ccm W.; 18. Fixieren; 19. Waschen u. Trocknen. (A. P. 2 443 909 vom 28/6. 1946, ausg. 22/6. 1948.) 805.8617

Eastman Kodak Co., übert. von: Ralph S. Colt, Rochester, N. Y., V. St. A., *Druckform aus Celluloseestern*. Zur Herst. der Druckfläche wird der Celluloseester einer organ. Säure, z. B. eine Platte aus Celluloseacetat benutzt, deren Oberfläche hydrolysiert ist, so daß sie Fettfarben abstößt. Es kann dazu auch ein Zweischichtmaterial benutzt werden, dessen Grundplatte aus Celluloseacetat mit einer aufgeklebten dünnen Folie aus hydrolysiertem Celluloseacetat besteht. Die Oberfläche wird in der üblichen Weise mit Bichromat lichtempfindlich gemacht, ein Halbtönenegative darauf kopiert u. die nicht belichteten Stellen mit ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. weggeätzt, worauf die Platte druckfertig ist. Man hydrolysiert z. B. Celluloseacetatpropionatfilm in einer für das Verf. geeigneten Stärke durch 5 Min. langes Baden bei n. Temp. in einer Lsg., die 50 (g) NaOH in 400 A. + 600 W. enthält. Die Ätzung kann auch mit Na-Chlorit, Na-Hypochlorit oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeführt, u. als lichtempfindlicher Stoff kann auch Dicinnamalketon benutzt werden. (A. P. 2 448 861 vom 23/8. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 805.8625

B. T. J. Glover and G. L. Wakefield, Perfect negatives. New York: Transatlantic Arts. 1948. (110 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 1,80.

B. T. J. Glover and G. L. Wakefield, Photographic filters. New York: Transatlantic Arts. (106 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 2,25.

Verantwortlich für den Inhalt: Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanien-Allee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79, 6191, für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19. Fernsprecher: 42 35 92, 42 69 18. Postcheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/25-26 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 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 273/4022. — Nr. 519. Veröffentlicht unter der Lizenz Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.



Lark-Horovitz 1334.  
 1335.  
 Laves 1379.  
 Leblanc 1344.  
 Letort 1344.  
 Lehner 1388.  
 Lehninger 1379.  
 Leigh [1393].  
 Leonard 1380.  
 Le Rütte 1330.  
 Levis 1433.  
 Liedholm 1412.  
 Litschitz 1336.  
 Lihl 1414.  
 Lindner 1398.  
 Lingelfelter 1347.  
 Lodte 1432.  
 Lobausen 1414.  
 Lohmann 1414.  
 Ionza Elektrizitäts-  
 werke und me-  
 chemische Fabriken,  
 Akt.-Ges. 1405.  
 Loomis 1380.  
 Lorch 1414.  
 Lowy 1387.  
 Lucas 1382.  
 Lukasiewicz 1367.  
 McBride jr. 1350.  
 McCombie 1420.  
 McCrone 1346.  
 McKillican 1430.  
 McKnight 1438.  
 MacLachlan 1407.  
 McWhirter 1370.  
 Maetz 1410.  
 Mahl 1330.  
 Maisuss 1343.  
 Majer 1368, 1369.  
 Maljutin 1433.  
 Malluche 1391.  
 Mandke 1389.  
 Manson 1337.  
 Maral 1381.  
 Margolit 1429.  
 Marine Magnesium  
 Products Co. 1405.  
 Mark 1399.  
 Marshall 1431.  
 Mastagli 1360.  
 Masuelli 1433.  
 Matsen 1345.  
 Matthews 1382.  
 Maxwell 1433.  
 Mayer 1393.  
 Mellanby 1325.  
 Mentha 1348.  
 Mentzer 1362.  
 Mering 1333.  
 Merrit jr. 1347.  
 Meyers 1342.  
 Michailow 1329.  
 Military Chemical  
 Works 1404.  
 Miller 1394.  
 Mitchell 1350.  
 Mochel 1350.  
 Mohler 1325.  
 Mohr 1430.  
 Molho 1362.  
 Mooney, M. 1348,  
 1349.  
 Monney, R. C. L.  
 1333.  
 Moore 1391.  
 Moretti 1352.  
 Moritz 1397.  
 Morlock 1338.  
 Morris 1447.  
 Morton 1397.  
 Mousseron 1360.  
 Mühle 1393.  
 Müller 1390.  
 Muhr 1434.  
 Muntzer 1440.  
 Murray jr. 1367.  
 N. V. de Bataafsche  
 Petroleum Mij.  
 1396, 1417.  
 N. V. Orgachemia  
 1394.  
 Natusch [1402].  
 Needham 1384.  
 Neff 1347.  
 Neiman 1331.  
 Neuwald 1394.  
 Nicolas 1409.  
 Niederl 1408.  
 Nolte 1404.  
 Nordblom 1404.  
 Normant 1365.  
 Nottbom 1383.  
 Nowikow 1406.  
 Nowosselow 1430.  
 Oelsen 1410.  
 Oppenheimer 1338,  
 1349.  
 Orzechowski 1389.  
 Ott 1379.  
 Palmer 1412.  
 Parke, Davis & Co.  
 1395.  
 Parker 1391.  
 Parkins 1327.  
 Paterson 1414.  
 Peale 1415.  
 Pearson 1355.  
 Pell-Walpole 1412.  
 Peng 1385.  
 Periman 1380.  
 Peshkow 1336.  
 Peters 1357.  
 Pfannenschmidt 1410.  
 Pfestorf 1404.  
 Phibbs 1343.  
 Philipp 1330.  
 Phillips, E. N. [1403].  
 Phillips, J. P. 1347.  
 Phillips Petroleum  
 Co. 1416, 1417,  
 1419.  
 Pianka 1364.  
 Pines 1399.  
 Pink 1346.  
 Piper 1403.  
 Pool 1331.  
 Potthoff 1403.  
 Pratt 1420.  
 Preobraschenski 1436.  
 Price 1433.  
 Procopius 1336.  
 Produits Chimiques  
 de Ribecourt 1408.  
 Proske 1428.  
 Prossotserdow 1428.  
 Pullman, A. 1345,  
 1346.  
 Pullman, B. 1346.  
 Purdue Research  
 Foundation 1416.  
 Quayle 1348.  
 Quitzow 1342, 1436.  
 Rabaté 1424.  
 Rabinovitch 1376.  
 Radner 1428.  
 Raf 1405.  
 Ramon 1382.  
 Ramsey 1334.  
 Kandolph 1401.  
 Rapoport 1401.  
 Kawitsch-Schtscherbo  
 1429.  
 Raymond-Hamet  
 1374.  
 Reboul 1401.  
 Redlich 1402.  
 Rees 1327.  
 Rehbein 1330.  
 Reilly Tar & Che-  
 mical Corp. 1421.  
 Renker [1388].  
 Renzo, de 1385.  
 Research Corp. 1431.  
 Resow 1412.  
 Rettaliata 1412.  
 Reynolds 1433.  
 Richardson 1425.  
 Richou 1382.  
 Ricner 1366.  
 Rinsel 1434.  
 Rivlin 1339.  
 Rjabtschikow 1398.  
 Robinson 1338.  
 Röschl 1392.  
 Romanowski 1415.  
 Rosenmund 1383.  
 Rossini 1399.  
 Rowland 1370.  
 Ruess 1332.  
 Rüttner 1374.  
 Rumpf 1346.  
 Rush 1412.  
 Ruston 1332.  
 Rzymkowski 1441.  
 Sack 1358.  
 Saini 1325.  
 Salazar 1347.  
 Salt 1420.  
 Sanderson 1377.  
 Sándorfy 1345.  
 Sasso [1427].  
 Saunders 1420.  
 Savostianoff 1373.  
 Scanlon 1335.  
 Schaeffer 1434.  
 Scheminzky [1388].  
 Schenk 1435.  
 Scherer 1433.  
 Schindler 1434.  
 Schkabara 1342.  
 Schmid 1344.  
 Schmidt 1413.  
 Schneider 1424, 1425.  
 Schöberl 1376.  
 Schoen [1393].  
 Schoep 1342.  
 Schumann 1341.  
 Schuphan 1407.  
 Schwartz 1406.  
 Schwietzke 1409.  
 Scott 1329.  
 Sexl [1333].  
 Shell Development  
 Co. 1419.  
 Sherber 1380.  
 Sherman 1398.  
 Shockley 1335.  
 Shoemaker 1429.  
 Sica 1385.  
 Siebel 1414.  
 Siegel 1346.  
 Silbereisen 1413.  
 Silberstein 1404.  
 Simmonds 1433.  
 Sinclair 1393.  
 Singh 1433.  
 Sinner 1415.  
 Sinowjewa 1336.  
 Slater 1358.  
 Slovín 1428.  
 Smith 1327.  
 Snyder, H. S. 1329.  
 Snyder, J. S. 1429.  
 Soc. des Usines Chi-  
 miques Rhône-Pou-  
 lenc 1394.  
 Socony-Vacuum Oil  
 Co., Inc. 1402,  
 1416, 1418, 1420.  
 Sohn 1414.  
 Sondermann [1427].  
 Sonneborn, L., Sons,  
 Inc. 1439.  
 Sorel 1404.  
 Spence, J. 1440.  
 Spence, P., & Sons  
 Ltd. 1421.  
 Spiegelberg 1388.  
 Spring 1415.  
 Ssajenko 1429.  
 Sslijschtschenskaja  
 1436.  
 Ssokolow 1429.  
 Ssoolowjewa 1429.  
 Stacey 1380.  
 Standard Oil Co.  
 1417.  
 Standard Oil Deve-  
 lopment Co. 1417,  
 1418, 1419, 1420.  
 Watzlawek [1333].  
 1438, 1439.  
 Stanley Elmore Co.  
 1405.  
 Stannard 1378.  
 Stark 1411.  
 Stathis 1398.  
 Steacie 1344.  
 Stepanenko 1405.  
 Stephen 1354.  
 Sterns [1403].  
 Stevens 1351.  
 Stocken 1387.  
 Stradiot 1342.  
 Strikowa 1398.  
 Streng 1422.  
 Strong 1407.  
 Suter 1341.  
 Süss 1380.  
 Svartholm 1329.  
 Swallow 1381.  
 Swan 1412.  
 Tainter 1394.  
 Talce 1430.  
 Taleporowskaja 1421.  
 Talet 1426.  
 Tarajewa 1450.  
 Tartar 1347.  
 Tendam 1334.  
 Texas Co. 1417, 1438.  
 Thau 1437.  
 Thieffry 1392.  
 Thiery 1382.  
 Thinius 1425.  
 Thomas 1336, 1348.  
 Thompson 1399.  
 Thomson 1391.  
 Tide Water Asso-  
 ciated Oil Co. 1420.  
 Tischtschenko 1436.  
 Tolley 1328.  
 Tomaschewitsch 1405.  
 Torriani 1381.  
 Tratelet 1400.  
 Trautmann 1412.  
 Treend 1403.  
 Treiber 1327.  
 Treitel 1382.  
 Truce 1358.  
 Tschalow 1433.  
 Tschegodajew 1437.  
 Turcan [1329].  
 Ubbelohde 1346.  
 Underdahl 1379.  
 Undritz 1385.  
 Union Oil Co. of  
 California 1417.  
 United Gas Improve-  
 vement Co. 1438.  
 Urbach 1441.  
 Velsicol Corp. 1408.  
 Verzar 1384.  
 Verzele 1429.  
 Vogtli 1384.  
 Vogt 1393.  
 Voigt 1340.  
 Vollier 1386.  
 Wakefield [1444].  
 Walsh, E. O'F. 1379.  
 Walsh, G. 1379.  
 Wardhol 1410.  
 Warow 1437.  
 Warren 1346.  
 Warschowsky 1429.  
 Watson 1332, 1333.  
 Watts 1385.  
 1418, 1419, 1420.  
 Watzlawek [1333].  
 Webb, M. 1380, 1381.  
 Webb, T. J. 1399.  
 Wehrmann 1436.  
 Weissler 1337.  
 Wells 1397.  
 Werschmín 1429.  
 Wheeler 1347.  
 White 1325.  
 Whitney 1346.  
 Widmann 1389.  
 Wiedling 1389.  
 Wiemann 1350.  
 Wikander 1389.  
 Wiley 1349.  
 Willenbücher 1391.  
 Williams 1330.  
 Wilson, N. S. 1434.  
 Wilson, W. 1365.  
 Wineman 1347.  
 Winfoot Corp. 1421.  
 Winnick 1387.  
 Wínting, v. 1325.  
 Wínternitz 1360.  
 Wójahn 1354.  
 Wójtowicz 1332, 1333.  
 Wood 1389.  
 Woodruff 1392.  
 Woods 1338.  
 Woodward 1373.  
 Woronin 1406.  
 Woodwishenski 1325.  
 Wudkel 1354.  
 Wurmser 1384.  
 Wyeth Inc. 1395.  
 Xuong 1362.  
 Young jr. 1379.  
 Zaffarano 1350.  
 Zafitriadi 1360.  
 Zahn 1431.  
 Zeller 1594.

# Medizinisches und Chemisches Institut Erfurt

LEITER: DR. H. WOLF (15a) ERFURT WALDENSTRASSE 10a RUF 21043

## ÄRZTLICHE ABTEILUNG:

Alle medizinisch-diagnostischen Untersuchungen.  
— Erprobung und Begutachtung von Medikamenten.

## CHEMISCHE ABTEILUNG:

Alle chemisch-pharmazeutischen, nahrungsmittelchem., chem.-techn. und agrilkulturechem. Untersuchungen und Begutachtungen von Trinkwasser, Nutz- und Abwässern. Analytisches Laboratorium, Mikrophotographie.

Als Forschungsinstitut genehmigt. Als Untersuchungsstelle für Brot, Mehl, Getreide anerkannt u. zugelassen

## ABTEILUNG für GETREIDEVERWERTUNG:

Untersuchung u. Begutachtung von Brot, Mehl, Getreide (einschl. Futtermitteln). Brotprüfdienst für Thüringen.

## BIOLOGISCHE ABTEILUNG:

Keimfähigkeit-prüfungen, Untersuchung u. Begutachtung von Schädlingsbekämpfungsmitteln usw.

## STÄNDIGE FACHBERATUNGEN:

Bearbeitung spezieller Untersuchungsfragen. Entwicklungsarbeiten.

Anlagen zur Herstellung von  
*Kunstharzen,*  
*Preß- u. Spritzmassen,*  
Apparate, Maschinen u. Verfahren  
liefert

**Christian Stark, Ingenieurbüro**  
(1) Berlin-Dahlem, Rohlf's-Str. 8  
Telefon: 765683  
Telegramm-Adresse: Inglabor Berlin

## STREICHFARBE

für Gewächshaus-Holzbau  
(innen und aussen),  
nicht pflanzenschädlich,  
laufend gesucht von

**OSKAR WENNRICH**  
Dresden A 20, Rayskistr. 16

## VERLAGE UND BUCHHANDLUNGEN

erhalten nach unserer neuesten Anzeigenpreisliste für Anzeigen in unserer Zeitschrift „Chemisches Zentralblatt“ einen

**Sondernachlaß von 20 %**

*Bitte fordern Sie unser Angebot an*  
AKADEMIE-VERLAG . BERLIN NW 7  
Anzeigen-Abteilung

## Organiker, DIPL.-CHEMIKER

32 Jahre, verheiratet, an selbständiges wissenschaftliches Arbeiten gewöhnt, Labor- und Betriebspraxis,  
sucht für sof. passende Dauerstellung

in Industrie oder Forschungsinstitut.

Angebote unter Ch 301 an die Anzeigenabteilung des Akademie-Verlages GmbH., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19

## CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Soeben ist erschienen:

### SACHREGISTER 1944

Preis: DM 35.—

Bisher sind folgende Register als Ergänzungsbände erschienen:

Formelregister 1943 DM 12.—

Formelregister 1943 DM 12.—

Sachregister 1943 DM 35.—

Autorenregister 1944/II DM 8.—

Bestellungen an eine Buchhandlung oder an den Verlag erbeten

**AKADEMIE-VERLAG BERLIN NW 7**