

Nr. 1/2
 1-168

1949. II.
 13. Juli

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

II. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH, Berlin

Inhalt

Geschichte der Chemie		1
A. Allgemeine und physikalische Chemie	2	
A ₁ Aufbau der Materie	5	
A ₂ Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie ..	15	
A ₃ Thermodynamik. Thermochemie	22	
A ₄ Grenzschichtforschung. Kolloidchemie ...	23	
B. Anorganische Chemie	24	
C. Mineralogische und geologische Chemie	25	
D. Organische Chemie	25	
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie	25	
D ₂ Präparative organ. Chemie. Naturstoffe ..	33	
Kohlenhydrate	—	
Glucoside	72	
Alkaloide	73	
Terpen-Verbindungen	75	
Natürliche Farbstoffe	76	
Gallensäuren	—	
Sterine	—	
Hormone	77	
Vitamine	79	
Proteine	80	
Andere Naturstoffe	—	
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin ...	81	
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	81	
E ₂ Enzymologie. Gärung	82	
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog.	84	
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	88	
E ₅ Tierchemie und -physiologie	89	
E ₆ Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene	97	
F. Pharmazie. Desinfektion	100	
G. Analyse. Laboratorium	108	
a) Elemente und anorganische Verbindungen ..	109	
Bibliographie: 2. 5. 15. 22. 25. 81. 82. 84. 87. 97. 100. 106. 112. 113. 114. 115. 117. 118. 122. 123. 131. 133. 144. 147. 148. 149. 151. 153. 157. 163. 164. 168.		
Buchbesprechungen: 164.		
b) Organische Verbindungen	111	
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ...	—	
d) Medizinische und toxikologische Analyse ..	—	
H. Angewandte Chemie	112	
I. Allgemeine chemische Technologie	112	
II. Feuerenschutz. Rettungswesen	113	
III. Elektrotechnik	114	
IV. Wasser. Abwasser	115	
V. Anorganische Industrie	117	
VI. Silicatchemie. Baustoffe	118	
VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung	122	
VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallver- arbeitung	123	
IX. Organische Industrie	131	
X. Färberei. Organische Farbstoffe	136	
XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plasti- sche Massen	138	
XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata	144	
XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik ..	147	
XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke	147	
XV. Gärungsindustrie	148	
XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	149	
XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungs- mittel. Wachs. Bohnermassen usw. ...	151	
XVIII. Faser- und Splintstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe usw.	153	
XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle	157	
XXI. Leder. Gerbstoffe	163	
XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.	164	
XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spe- zialpräparate	—	
XXIV. Photographie	165	

P.52/49/IIa

Namenregister



- Abegg 106.
 Abramson 110.
 Ackermann 25.
 Adelsohn 166.
 Adelt 110.
 Aehnelt [113].
 Agahd 154.
 Ahrens [112].
 Air Reduction Co., Inc. 130.
 Ajl 86.
 Aktiebolaget Astra, Apotekarnes Kemiska Fabriken 102.
 Aktiebolaget Pharmacia 101.
 Albertson 44.
 Alberty 24.
 Alichanjan 12.
 Alichanow 12.
 Alicino 111.
 Alles 73.
 Allied Chemical & Lye Corp. 102, 159.
 Altmann 158.
 Altschul 82.
 Amberg 145.
 Ambrose 36.
 American Cyanamid Co. 105, 133, 136.
 American Enka Corp. 134.
 Amiard 72.
 Ammon [97].
 Antonoff 23.
 Appleby 59.
 Arabekowa 158.
 Archer 47, 49.
 Arend 25.
 Arens 165.
 Armo Steel Corp. 129.
 Armstrong, M. D. 42.
 Armstrong, W. D. 9.
 Arssenjewa-Heil 18.
 Aten jr. 37.
 Attapulgas Clay Co. 113.
 Aufhammer 148.
 Bachmann 54, 55, 57.
 Bäckström 166.
 Baier 153.
 Ballantyne 31.
 Balls 82.
 Band 22.
 Bandt 117.
 Barbaron 14.
 Bardeen 13.
 Barker 86.
 Barnes, R. B. 111.
 Barnes, R. P. 28.
 Barschall 8.
 Bates 152.
 Bauer [115].
 Baumann 117.
 Baumberger 84.
 Baylis 115.
 Beears 40.
 Belval 82.
 Bénézet 147.
 Benk 101.
 Benkowski 159.
 Beresin 164.
 Bergel 105.
 Bergmann, E. 54.
 Bergmann, F. 50, 51.
 Bergmann, L. 88.
 Bergmann, W. 77.
 Bergold 87.
 Bergstrom 66.
 Berlin 7.
 Bernard 144.
 Bernhard 98.
 Bernhauer [112].
 Berniaux 110.
 Bertrand 87.
 Beyer 83.
 Beyersdorfer 100, 120.
 Bickoff 76.
 Bidwell 86, 87.
 Biedermann 109.
 Biget 154.
 Bihlmaier 127.
 Bijvoet 16.
 Biogham 166.
 Bioret 140.
 Birkofer, A. 93.
 Birkofer, L. 93.
 Bischmann 116.
 Blair 70.
 Blangey [138].
 Blicke 60.
 Bloomenthal 18.
 Bockelmann 8.
 Bockwitz 1.
 Boecker 158.
 Boekenooogen [153].
 Böttner 99.
 Boll [2].
 Bonhoeffer [5].
 Bonner 88.
 Born 6.
 Borowik 108.
 Borowik-Romanowa 108.
 Bovet [100].
 Bovet-Nitti [100].
 Boyer-Kawenoki 139.
 Boyland 96.
 Bozorth 21.
 Bracco 88.
 Brady 34.
 Brandes 101.
 Brasch, v. 106.
 Braudhoff 155.
 Brauer [131].
 Braun, F. C. 125.
 Braun, W. 93.
 Bray, H. G. 97.
 Bray, U. B. 163.
 Bredemann 1.
 Breitenbach 34.
 Breitschneider [97].
 Brigando 80.
 Brinton 106.
 Brintzinger 25, 39.
 Brion 87.
 Brode, R. B. 9, 11.
 Brode, W. R. 29.
 Brooks, F. R. 112.
 Brooks, W. 68.
 Broquist 85.
 Brown, A. H. 89.
 Brown, C. J. 30.
 Brown, G. B. 70, 71.
 Brown, R. A. 111.
 Brown, T. B. [5].
 Bruckner 128.
 Brusset 157.
 Buccar, de 1.
 Buchegger 90.
 Bucher 99.
 Budig 100.
 Büchi [106].
 Burk [15].
 Burn [100].
 Burton, A. C. 97.
 Burton, W. E. [147].
 Buu-Hoi 26.
 Byer 88.
 Cachtem 145.
 Cahen 109.
 Cahoon 115.
 Calkins 27.
 Caminade 126.
 Campen jr., van 67.
 Carbide & Carbon Chemicals Corp. 132, 133.
 Cardon 86.
 Carlson, A. J. 149.
 Carlson, W. W. 68.
 Carr 11.
 Cassels 8.
 Cavalieri 70, 71.
 Chaikin 52.
 Chambers 113.
 Chanley 79.
 Charwood 87.
 Charrin 25.
 Chernerda 57.
 Chemical Construction Corp. 117.
 Cholak 110.
 Chrimjan 12.
 Ciba Ltd. 164.
 Claesson, I. 36.
 Claesson, S. 36.
 Clark, D. A. 85.
 Clark, E. L. 22.
 Clark, N. O. 33.
 Clusius [5].
 Cohen, A. 105.
 Cohen, P. P. 83.
 Coles 140.
 Collins 20.
 Coloron Co. 130.
 Comar 94.
 Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargues 118.
 Conway 108.
 Cool 9.
 Cooper 111.
 Copeland 115.
 Corbridge 30.
 Coulson 26.
 Crabtree 166.
 Cretcher 68.
 Cromwell 66.
 Crone 130.
 Crowther [2].
 Cruess 149.
 Csellak 154.
 Cullington 12.
 Cushman 34.
 Daimler 114.
 Dal 122.
 Danna [114].
 Darrow [15].
 Daudel, P. 26.
 Daudel, R. 26.
 Davidson 64.
 Davies 93.
 Davis 94.
 Dawson 68.
 De 88.
 Dechaux 138.
 Degtjar 147.
 Deibner 149.
 Delattre 163.
 Demmler 151.
 Denman 116.
 Dennig [100].
 Dérivière 1.
 Derjagin 23.
 Deutsch, A. J. 12.
 Deutsch, M. 15.
 Dietrich 149.
 Dietzel 119.
 Dijkstra 28.
 Dimant 50, 51.
 Dippel 37.
 Dirscherl [97].
 Distillers Co., Ltd. 132, 133.
 Dittmer 85.
 Djatkina 30.
 Dobry 139.
 Dobson 69.
 Döring 21.
 Doerr [87].
 Dolgina 120, 121.
 Dominion Rubber Co. 123.
 Dorfman 85.
 Doty 35.
 Dounce 83.
 Dow Chemical Co. 156.
 Downs 83.
 Drackett Co. 143.
 Dreven, van 37.
 Dreyfus 132.
 Druckrey 81.
 Dshleypow 8.
 Duclaux 154.
 Dudcommun 158.
 Dudek 126.
 Dulou 147.
 Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 123, 131, 132, 142, 144, 146, 155, 167.
 Dutcher 64.
 Duval 132.
 Duvergne 136.
 Eakin 80.
 Eastman Kodak Co. 165.
 Eberlein 5.
 Ebert, A. [114].
 Ebert jr., A. A. 43.
 Ebert, H. 119.
 Eder [106].
 Edlbacher [97].
 Egli [114].
 Egyesült Izzólámpa és Villamosági R. T. 114.
 Ehrenberg 94.
 Eichhorn 108.
 Eichler 93.
 Eiermann 90.
 Eisenbud 7.
 Elce 132.
 Eliel 61.
 Ellery [106].
 Elliott 26.
 Ellis 138.
 Emerson 46.
 Endell 120.
 Engels 157.
 English 134.
 Erichsen 81.
 Eucken 2, [5].
 Euler, B. v. 94.
 Euler, H. v. 84, 88, 94.
 Evans 4.
 Everett 32.
 Ewart 34.
 Expanded Rubber Co. Ltd. 146.
 Eymann 157.
 Eyring 111.
 Fager 89.
 Fales 84.
 Fary 11.
 Fast [22].
 Fearing 32.
 Ferguson 28.
 Fettweis 157.
 Fiedler 138.
 Fierz-David [138], [157].
 Finkelnburg [15].
 Firestone Tire & Rubber Co. 156.
 Fischer 88.
 Fisher 115.
 Fleischmann 15.
 Flint 5.
 Flück [106].
 Folkers 73.
 Fondersmith 124.
 Forster 115.
 Fowler 9.
 France 145.
 Francis 118.
 Franke 85.
 French 53.
 Freudenberg [81].
 Freymann 13.
 Friedman, H. L. 61.
 Friedman, M. 115.
 Frissman 35.
 Fuchs 150.
 Fulton 100.
 Fuson 47, 50.
 Gaarenstroom 90.
 Gabor [112].
 Gaffron 89.
 Galat 61.
 Galitzenstein 133.
 Galvin 31.
 Garber 151.
 Garlick 15.
 Garner 147.
 Gautier 65.
 Gawrilow 119.
 General Aniline & Film Corp. 167.
 General Foods Corp. 148.
 General Printing Ink Corp. 134.
 Genin 80.
 Gerjuoy 4.
 Gerlach 20.
 Germer 17.
 Getty 29.
 Gilman 38, 58, 67.
 Globe Oil & Refining Co. 161.
 Glöcker 6.
 Gminder 153.
 Godnew 32.
 Goebel 95.

Gontscharrow 120.
 Goodwin 100.
 Gordon 80.
 Gordonoff [97].
 Graham 91.
 Grandchamp-Chaudun, de 82.
 Granjon [114].
 Green 5.
 Greenawald 138.
 Greene 128.
 Gregory, C. 5.
 Gregory, J. T. 39.
 Greisen 10.
 Gresham 39. 40.
 Greve [123].
 Griffith 115.
 Grimm 151.
 Groebl 121.
 Gross 36.
 Grossart 1.
 Grotzler 110.
 Grummer 22.
 Grummitt [15].
 Guastalla, J. 23.
 Guastalla, L. 23.
 Güthert 82.
 Guischart 99.
 Gulf Research & Development Co. 130.
 Gunderson 116.
 Gurd 96.
 Guy 30.

 Hahn [15].
 Hall, M. W. 33.
 Hall, N. F. 3.
 Hamann 152.
 Hamm 27.
 Hammel 42.
 Hamner 93.
 Hangleiter [100].
 Hansen 24.
 Hanske 101.
 Hardiek 125.
 Haring 115.
 Harrard 30.
 Hartl 125.
 Hartough 60.
 Havighorst 149.
 Hawkins 65.
 Haworth, F. E. 17.
 Haworth, J. W. 105.
 Hayano 83.
 Haynes 27.
 Heagy 97.
 Hebert [106].
 Hedenburg 123.
 Hedgcock 106.
 Heimeran 154.
 Heinsen 94.
 Heise 115.
 Helling 126.
 Hellmich [81].
 Henglein [113].
 Henius 148.
 Henne 38. 41.
 Hervey 155.
 Herzfeld 16.
 Hesse [100].
 Hettner 108.
 Hewitt jr. 20.
 Heydt [148].
 Heyningen, van 86.
 Hicks 22.
 Hill 24.
 Hoberman 90.
 Hobson 21.
 Hoek 117.
 Hoerlin 166.
 Hoesen, van 32.
 Hövker 166.

 Hoffmann-La Roche, F., & Co. 105.
 Hoffmann-La Roche, Inc. 104.
 Hofmann 120.
 Holstein 16.
 Hompesch 148.
 Hooker Electrochemical Co. 143.
 Hoover 7.
 Hoppe [106].
 Horning, E. C. 53.
 64.
 Horning, M. G. 53.
 64.
 Houghton, E. F., & Co. 155.
 Hubacher 109.
 Hubbard 110.
 Hudson 129.
 Hug 136.
 Hughes 105.
 Hull 145.
 Hulsizer 12.
 Hundt 153.
 Hunter, A. 83.
 Hunter, I. R. 106.
 Hutchinson 21.
 Hutchison 69.

 Iglon 147.
 Iljin 89.
 Imperial Chemical Industries Ltd. 152.
 135. 136. 137.
 Imperial Paper & Color Corp. 118.
 Insel-H-Corp. 142.
 International Nickel Co., Inc. 129.
 Ionescu 16.
 Israël 17.
 Ivanovics 84.

 Jackson 50.
 Jacobs 150.
 Jacoby 33. 116.
 James 4.
 Jander [25].
 Jansen 39. 40.
 Japhe 51.
 Jarmolinski 143.
 Jassnopolski 158.
 Jeffries 64.
 Jeger 75.
 Jennings 126.
 Jensen, C. O. 64.
 Jensen, R. 100.
 Jessin 3.
 Jochmann 120.
 Jones 38.
 Jong, de 101.
 Jonge, De 28.
 Jongh, de 90.
 Juarez 4.
 Jucker [81].

 Käsemann [106].
 Kahane, E. 28. 110.
 Kahane, M. 28.
 Kalauch 1.
 Kallmann 15.
 Kalpers 128.
 Kapranos 59.
 Kapzow 16.
 Karklit 119.
 Karon 82.
 Karree 76. [81].
 Kartaschow 148.
 Katz 24.
 Kaye 39.
 Kazenko 83.
 Kelly 93.
 Kennedy 113.
 Kernack 69.

 Kersten 20.
 Kesper 113.
 Keuning 37.
 Kibat 85.
 Kiess 152.
 Kisber 164.
 Klein 39.
 Kleine-Natrop 100.
 Klenk, E. 153.
 Klenk, M. M. 47.
 Knight 136.
 Knobloch 93.
 Knoop 96.
 Kobe [118].
 Koch 91.
 Köster 20.
 Kogan 141.
 Kohl 159.
 Kohn 43.
 Koletschkowa 120.
 Kollath 93.
 Koller 99.
 Kothoff 23.
 Konopik 108.
 Kornetzi 21.
 Kratky 37.
 Kraume 1.
 Kraushaar 10.
 Kraybill 11.
 Krenkler 159.
 Kretschmer 148.
 Kreulen 157.
 Kreulen-van Selm 157.
 Krisch 127.
 Krjukowski 114.
 Kuczynski 24.
 Kuehl jr. 75.
 Kühlwein 88.
 Kümmerle 97.
 Küpfmüller 81.
 Kukolew 120. 121.
 Kusnetzko 158.
 Kyame 82.

 Laatsch 122.
 Lachenbruch 6.
 Lacher 38.
 Ladenburg 4.
 Lagerqvist 13.
 La Metallo-Chemique, S. A. 118.
 Lang 80.
 Laschtschenow 157.
 Laskowski 83.
 Lassieur 107.
 Latham 8.
 Laue, v. 18.
 Laugwitz 100.
 Lawford 125.
 Lay 126.
 Lea 38.
 Leberl 108.
 Leckie 124.
 Ledoux [113].
 Lee, L.-T. 85.
 Lee jr., S. W. 59.
 Effingwell 153.
 Leggett 1.
 Leipert [25].
 Le Magnen 147.
 Leonard 153.
 Leonow 120.
 Lepeschkin 37.
 Lerman 113.
 Lesser 139.
 Lessnik 2.
 L'Etat français 132.
 Letort 109.
 Leva 22.
 Levy 140.
 Lilly, E., & Co. 103. 104.
 Lindemann 94.
 Lindenbergl 1.

 Loeb 17.
 Loshin 113.
 Low 104.
 Lowdell 101.
 Lower 147.
 Lucas 46.
 Ludwig 127.
 Lüde [153].
 Luihrand 155.
 Luthy 66.
 Lyon 51.

 McBain 34.
 MacDonald, D. K. 18.
 McDonald, F. F. 96.
 McElroy 85.
 McGauley 115.
 Macht 13.
 McKusick 52.
 McLafferty 112.
 McLean 98.
 MacMillan, C. 138.
 McMillan, F. H. 44.
 Macnair 124.
 McNutt 84.
 Macrae 24.
 Maeder 13.
 Majnarich 92.
 Malleman, de 14.
 Mallinkrodt Chemical Works 102.
 Mangin 128.
 Mannek 153.
 Manton 149.
 Manunta 76.
 Maranca 147.
 Marcellin 158.
 March, A. 9.
 March, R. E. 154.
 Mark 139.
 Markus 112.
 Marquardt [117].
 Marshak 9.
 Martin 26.
 Marton [115].
 Marty 138.
 Masarina 164.
 Mathes 70.
 Mattson 64.
 Matula [25].
 Mayorcas 106.
 Mecke J. 16. 31.
 Medicus 16.
 Medwedewa 110.
 Melkonian 7.
 Melpolder 111.
 Melstrom 58.
 Mendelssohn 18.
 Menzel 149.
 Merian [157].
 Merrill 29. 116.
 Merwe, van der 8.
 Metzger 166.
 Meyer, D. 14.
 Meyer, K. H. 72.
 Meyer, L. 22.
 Michaelis 64.
 Mie [22].
 Miescher 13.
 Miller 110.
 Miller, H. A. 166.
 Miller, H. L. 128.
 Miller, W. 18.
 Miller, Z. B. 98.
 Millprint Inc. 165.
 Minnesota Mining & Mfg. Co. 165.
 Minor 65.
 Möglich 18.
 Mohr 127.
 Moll 157.
 Monsanto Chemical Co. 133.
 Moore, D. C. 11.

 Moore, D. H. 86.
 Moore, T. 93.
 Morgulliss 18.
 Morosow 12. 32.
 Morris 29.
 Moscona 94.
 Mosher 66.
 Mtschedlow-Petrosjan 24.
 Mukherjee 135.
 Muller 77.
 Munkelt 25.
 Munn 47.
 Murdock 112.
 Murray 145.
 Musschelschwili 12.
 Mustel 12.

 N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. 105. 134. 135.
 Nachmansohn 83.
 Nachtrieb 108.
 Naegeli [81].
 National Cash Register Co. 134.
 National Drug Co. 103.
 National Lead Co. 129.
 Naumowa 140.
 Nazli 152.
 Nelson 25.
 Nereson 10.
 Neu 152.
 Neuerburg 14.
 Neumann-Köpenick [168].
 Newton 17.
 Nichol 24.
 Niggli [25].
 Nilsson 5.
 Niithsdale 149.
 Noll 155.
 Nominé 72.
 Norris 92.
 Norwitz 111.

 O'Day 12.
 Odlie 72.
 Øverlic 123.
 Özer 96.
 Ogg 111.
 Ohler [151].
 Olleman 30.
 Olsen 145.
 Opitz [123].
 Ordian 54.
 Orday 96.
 Osmond 21.
 Osmun 117.
 Otvos 9.

 Pack 4.
 Pagel 112.
 Palmer 31.
 Paper Patents Co. 155.
 Pappas 113.
 Park 38.
 Parmeter 47.
 Parravano 27.
 Parsegian 8.
 Patai 50.
 Paterson 22.
 Pellam 3.
 Pennington 30.
 Pennsylvania Industrial Chemical Corp. 146.
 Pereplettschik 152.
 Peterson 84.
 Petri 24.
 Peyer [106].
 Pfannstiel 39.

- Phillips Petroleum Co. 159, 160.
Pierce 6.
Pigman 154.
Pillemer 86.
Pinsent 32.
Pippard 19.
Piret 33.
Pittsburgh Plate Glass Co. 141.
Platt 53.
Ploquin 70, 32.
Plouvier 33.
Plunkett 67.
Poethke 112.
Pomerance 7.
Pomp 127.
Pound 25.
Pratt jr. 149.
Preston 96.
Prettyman 37.
Price, H. P. 1.
Price, W. C. 13.
Prim 22.
Pumphrey 126.
- Quittkat 123.
- Rabbitts 108.
Rait 123.
Rämuz 1.
Rath 155.
Rauscher 109.
Ravdin 96.
Ravel 80.
Raybestos-Mannhat-tan Inc. 121.
Redemann 32, 73.
Reekie 21.
Reeve 128.
Reinefeld 42.
Renault 65.
Retallack 9.
Reuter 19.
Rheinboldt [164].
Rice, F. O. 27.
Rice, W. J. 142.
Richter 125.
Riedel 159.
Rinse 25.
Ritter, D. M. 30.
Ritter, F. 139.
Ritter, W. 150.
Ritzhaupt 101.
Robin 13.
Roche Products Ltd. 104, 105.
Roe 65.
Roeder 150. [151].
Röhm & Haas Co. 142.
Römpf [25].
Roevcr 101.
Rompe 18.
Rose 6, 7.
Rosenberger 98.
Rosenqvist 127.
Rossteutscher 129.
Rotariu 32.
Rothschild 3.
Rubber Stichting 146.
Ruben 114.
Ruderman 43.
Rüdiger 21.
Rüst [114].
- Ruh 38.
Russel 152.
Ruzicka 75.
Ryman 97.
Ryschkewitsch [122].
- Sadhu 89.
Salt 133.
Samson 151.
Sandoz Ltd. 137.
Sartor 59.
Savary 27.
Savit 32.
Scaife 132.
Schade 88.
Schäfer 2.
Schätzer 120, 121.
Schapfro 164.
Scharapov 158.
Schatenstein 28.
Schauenstein 37.
Scheibe, E. 99.
Scheibe, G. 14.
Scheidler [100].
Schein 11.
Schemjakin 147.
Scherztzinger 115.
Schklowski 12.
Schlögl 8.
Schmelsser 24.
Schmidt, H. W. 150.
Schmidt, -K. 154.
Schmidt, M. 125.
Schmidt-Thome 85.
Schmuskewitsch 18.
Schneider, F. 42.
Schneider, H. 34.
Schöberl 42.
Schofield 1.
Schooley 108.
Schroder 114.
Schubert 9.
Schuffelen 122.
Schultz 140.
Schulze, A. 114.
Schulze, W. [5]. 99.
Schumacher, E. [163].
Schumacher, E. A. 115.
Schupp 16.
Schwartzkopf 80.
Schwarzenbach 25, 109.
Schwenkenbecher 97.
Schwyzer 76.
Scott 54, 55.
Seagondollar 8.
Sears 53.
Seebeck 73.
Seeman 153.
Seemann 126.
Seymour 46.
Shapiro 23.
Shaver 39, 40.
Sheets 60.
Shell Development Co. 133, 163.
Shelton 67.
Shilenko 147.
Shive 80.
Shorland 152.
Sholl 84.
Siegrist 72.
Silk 105.
Singer 94.
- Sircar 88.
Skidmore 117.
Smirnow 24.
Smirnowa 164.
Smith, E. T. [82].
Smith, G. [84].
Smith, R. A. 127.
Smith, R. I. 104.
Smith, W. V. 34.
Snell 84, 85.
Snellman 100.
Snyder 61.
Sobotka 79.
Soc. d'innovations chimiques 131.
Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 136.
Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 159, 161.
Soder [144].
Somers 95.
Sondheimer 19.
Sosa 73.
Sosa-Bourdouil 88.
Späth 145.
Speckfort 95.
Spencer, C. F. 73.
Spencer, R. W. 29.
Spies 61.
Spiwak 16.
Springer, A. 144.
Springer, L. 119.
Ssadowski 124.
Ssolbelman 109.
Stadler 155.
Stahl 154.
Standard Oil Development Co. 131, 160, 161, 162, 163.
Stanley 133.
Stather [164]*.
Stearns-Roger Mfg. 148.
Stein 35.
Steinberger 11.
Stephen 136.
Stephenson 90.
Stevens 77.
Stewart, F. D. 70.
Stewart, T. D. 27.
Stiller 44.
Stoljarowa 16.
Stoll 73.
Stora 80.
Strain 76.
Strauss 97.
Street 9.
Subner 14.
Suhrmann [5].
Sujewa 164.
Suter 47, 50.
Swann 6.
Swedish jr. 70.
Swerdlow 153.
Sylvén 100.
Syreia 43.
Szabo 44.
Szego 90.
Szmuskowicz 50.
- Taufel 152.
Talce 150.
Taylor 27.
- Temple 36.
Templeton 3.
Tewes [131].
Texas Co. 162.
Theil [114].
Thinius 141.
Thomas 115.
Thompson 82.
Thorpe 97.
Thring 124.
Thürmer 118.
Thurlow 85.
Tidjo 9.
Tilford 67.
Tint 145.
Titone 8.
Toeldte 145.
Tomonaga 5.
Toot 124.
Townes 13.
Treiber 37.
Truce 50.
Trumbull 125.
Tschamler 107.
Tschuprakowa 124.
Tuerck 132.
Tuerkischer 91.
Tullar 49.
Tyvaert 118.
- Uhle 62.
Uhlenhuth [100].
Gillyot 68.
United States of America, Secretary of Agriculture 123, 151.
United States Gypsum Co. 121.
U.S. Industrial Chemicals, Inc. 132.
Universal Oil Products Co. 161.
Urdang 1.
Utsch 97.
- Vail 38.
Valley 10.
Vars 96.
Vassiliev 38.
Vassy, A. 13.
Vassy, E. 13.
Velluz 77.
Velzman 98.
Venzmer [2].
Vessem, van 16.
Vigneaud, du 42.
Vodar 13.
Vogel, G. 95.
Vogel, H. [149].
Vogt 112.
Volcanl 86.
Voorhis, van 4.
- Wagner, R. 159.
Wagner, R. H. 111.
Walden 82.
Waldman 98.
Walker 64.
Walther [163].
Wankel 66.
Wanscheldt 140.
Warminsky 15.
Warschawski 28.
- Wartanjan 31.
Weibel 136.
Weibull 22.
Weinland 145.
Weintraub 22.
Weir 153.
Weiss, M. S. 83.
Weiss, P. R. 13.
Welzmann 50.
Wendt [25].
Werf, Vander 64, 65.
Werkman 86.
Werth, van der 153.
Wertheimer 91.
Westinghouse Electric Corp. 130.
Wetterau 49.
Tomonaga 5.
Wexler 108.
Whalen 128.
Whately 140.
Wheeler 67.
Whitaker 155.
White, A. 90.
White jr., I. 24.
White, R. R. 112.
Wiesman 152.
Wilber 89.
Wilbrandt 92, 99.
Wiley 64.
Wilkins 15.
Williams, F. E. 14.
Williams, G. C. 107.
Willits 111.
Wilson, E. D. 108.
Wilson, H. A. 7.
Wilson III, J. W. 68.
- Windh 153.
Winkler 4.
Winkle [87].
Winsor 26.
Winston 150.
Winterstein 96.
Wirtz 37.
Wisegarver 73.
Witt, de [97].
Witt, De 41.
Wittfoht [144].
Wladow 8.
Woitkewitsch 25.
Wolfstien 46.
Wolkowa 106.
Wonsowski 20.
Wood 125.
Woodward 43.
Wosstokow 147.
Wright 17.
Wright 37.
Wuttke [131].
Wyss 125.
- Yngve 11.
- Zahn 112.
Zackwer 91.
Zeerleder, v. 126.
Zeile 101.
Zeingner 31.
Zekert [106].
Zinke [115].
Zoutewelle 142.
Zuithoff 126.
Zweiling 113.
Zwetkow 35.

Chemisches Zentralblatt

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

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

Chemisches Zentralblatt

1949. II. Halbjahr.

Nr. 1/2

13. Juli

Geschichte der Chemie.

G. Bredemann, *Professor Dr. Emil Haselhoff †*. Kurze Würdigung u. Aufzählung der Arbeiten des am 10. März 1948 im Alter von 85 Jahren gestorbenen Agrikulturchemikers EMIL HASELHOFF, der sich vor allem um die Futtermittel- u. Rauchschadenforschung verdient gemacht hat. — Lichtbild. (Bot. oecon. [Hamburg] 1. 117—19. Aug. 1948.) 273.1

—, *Leben und Werk Berthollets*. Würdigung der Arbeiten von CLAUDE-LOUIS COMTE DE BERTHOLLET aus Anlaß seines 200. Geburtstag (1748—1822). Von ihm stammt die erste Erklärung des Begriffs der Säure. Er erkannte das Vorhandensein von N neben C, H u. O in animal. Stoffen u. gilt als Begründer der physikal. Chemie. — 1 Bild. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1065—68. Nov./Dez. 1948.) 407.1

C. Kalauch, *Faraday-Gedenkblatt — Gedanken von Michael Faraday 1791—1867*. Kurze histor. Reminiscenzen, entnommen dem Werk von B. JONES (The Life and Letters of Faraday, London 1870). (Arch. Metallkunde 2, 109—10. 1948 [ausg. 7/10.] 149.1

W. Lindenberg, *Museum der Pharmazie. Edward Jenner (1749—1823)*. (Pharmazie 3. 84—89. Febr. 1948. Berlin-Heiligensee.) 306.1

M. Schofield, *Rouelle, ein exzentrischer Pharmazeut und Chemiker*. ROUELLE lebte in der Mitte des 18. Jahrhunderts u. lehrte in Paris. (Pharmac. J. 161. ([4] 107.) 199. 18/9. 1948.) 306.1

M. Dérivière und M. de Buccar, *Die Silicone*. Geschichtlicher Überblick. (Chim. Peintures 11. 38—42. Febr. 1948.) 164.2

H. Parry Price, *Anästhesie. 100 Jahre Fortschritt*. Zusammenfassender Überblick über die Entwicklung der Anästhesie von 1846 bis zur Jetztzeit. (Chem. Prod. chem. News 11. 49—51. März/April 1948.) 110.2

George Urdang, *Geschichte der Pharmazie als akademisches Lehrfach*. (Pharmaz. Ztg. 84. 318—21. 15/7. 1948.) 306.2

Emil Kraume, *Die geschichtliche Entwicklung der Erzaufbereitungen im Harz*. Überblick über die verschied. Entwicklungsstufen der Anlagen u. Verff. zur Aufbereitung der Oberharzer Pb-Sn-Ag-Cu-Erze seit etwa 1200 bis in die neueste Zeit. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 2—12. April 1948. Goslar.) 118.2

Aimé Ramuz, *Die Entwicklung der Aluminiumindustrie*. (Vgl. C. 1948. II. 1162.) Die Anfänge der Aluminiumerzeugung u. ihre Entwicklung durch die deutsche Industrie bis zu ihrer heutigen modernen Stellung bei einer Weltproduktion von ca. 2 000 000 t im Jahre 1948. (Chimia [Zürich] 2. 75—78. 10/4. 1948. Lausanne.) 259.2

W. F. Leggett, *Ein kurzer geschichtlicher Überblick über den Handdruck. Herstellung der Druckstöcke*. Vt. gibt einen kurzen geschichtlichen Überblick über die Entw. des Textildrucks im Osten, über das Vordringen nach Europa, bes. nach Frankreich, Deutschland, Holland u. England, sowie nach Amerika. Besprochen werden die damals angewandte Drucktechnik u. die Herst. der Druckklötze. Erwähnt werden die in jener Zeit für den Druck gebräuchlichen Farbstoffe. Auch auf den Übergang vom Handdruck auf den Maschinendruck wird hingewiesen. (Rayon synthet. Text. 29. Nr. 12. 93—95. Dez. 1948. 30. Nr. 1. 84—85. Jan. Nr. 2. 97—98. Febr. 1949.) 104.2

M. Grossart, *Memorandum über die Mittel zur Herstellung von Kautschukgegenständen mittels der Flaschen, die aus Brasilien kommen*. Die Flaschen werden in Streifen, geschnitten, in Ae., Terpentin- oder Lavendelöl gequollen oder in kochendem W. erweicht u. zu Rohren geformt. Übersicht über den Stand der Kenntnisse über Kautschuk im Jahre 1791. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 178—80. Mai 1948. Nachdruck von Ann. Chimie 11—12. [1791.] 143—55.) 134.2

Hans H. Bockwitz, *Die Papiermacherkunst und ihre kulturelle Bedeutung im Reiche der Azteken und Mayaindianer*. Kurzer geschichtlicher Überblick. (Papier 3. 53—55. 15/3. 1949.) 104.2

- Marcel Boll, *Mémoire du chimiste. I. Partie scientifique*; 3e éd. Paris: Dunod, 1949. (IX + 702 S.) fr. 1650.
- J. G. Crowther, *Große englische Forscher (British Scientists of the nineteenth century)*. Aus dem Leben und Schaffen englischer Wissenschaftler des 19. Jahrhunderts. (Übers. v. Polyxene Preuss.) Berlin: Pontes-Verlag, 1948. (380 S.) 8°. DM 12,—.
- Gerhard Venzmer, Paul Ehrlich. *Leben u. Wirken*. Stuttgart: Mundus-Verlag, 1948. (94 S. m. 17 Abb.) — Quellen d. Wissens. Bd. 2. DM 4,80.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. G. Lessnik, *Über gerichtete Valenzen*. Unter Zugrundelegung der Vorstellungen von HEITLER u. LONDON werden alle nur möglichen spd-Kombinationen mit einer stabilen Konfiguration (oder mehreren) verglichen. Die Betrachtung vollständiger Einelektronenfunktionen erlaubt qualitative Schlüsse über verschied. Atomabstände in den einzelnen Richtungen für z. B. in PCl_5 , TeCl_4 , SeCl_4 an ein Fremdatom gebundene Atome gleicher Art, die von einem Zentralatom in einem der Valenzzustände d^p , d^s , spd^2 , p^d , sp^d (u. einigen anderen) gebildet werden. Bei mehreren Kombinationsmöglichkeiten kann auf Grund der hier entwickelten Meth. die wahrscheinlichste angegeben werden. (*Журнал Физической Химии* [J. physik. Chem.] 22. 541—48. Mai 1948. Kiew, Univ., Lehrstuhl für Metallphysik.) 421.15

Klaus Schäfer, *Die Struktur der Flüssigkeiten*. Vf. bespricht zunächst die Theorien des Schmelzens von LENNARD-JONES u. DEVONSHIRE (C. 1939. I. 4731; 1939. II. 605) u. von KIRKWOOD u. MONROE (C. 1942. I. 973). Nach LENNARD-JONES u. DEVONSHIRE läßt sich das Zustandekommen des F. in zwei Schritten erklären: Zunächst stellt man unter der Annahme, daß die ideale Gitteranordnung der Atomschwerpunkte erhalten bleibt, bei gegebener Temp. die Abhängigkeit des Druckes vom Vol. fest. Dieser Druckisotherme überlagert sich ein Druckanteil, der von dem Übergang Ordnung \rightarrow Unordnung allein herrührt. Die Theorie gibt befriedigende Auskunft einerseits über die Erscheinungen selbst (scharfer F. T_c , Vol.-Sprung beim Schmelzen, Schmelzentropie, Schmelzwärme u. Verhältnis T_c/T_{krit}), darüber hinaus aber auch über die quantitative Größe der Schmelzwärme, die Lage des F. usw. Fußend auf dieser Theorie bespricht Vf. die Schmelz- u. Umwandlungserscheinungen bei isotropen Molekularverb. u. leitet eine Formel her zur Berechnung der relativen Verschiebung des Umwandlungspunktes ($\text{CD}_4\text{-CH}_4$, $\text{D}_2\text{S-H}_2\text{S}$, $\text{D}_2\text{Se-H}_2\text{Se}$). Tabellar. sind die berechneten u. experimentellen relativen Verschiebungen angegeben. Anschließend bringt Vf. thermodynam. Betrachtungen über die Kondensationserscheinungen in der Nähe des krit. Punktes sowie einige Angaben über die Zustandssummen bzw. freien Energien von Fll. im Zwischengebiet, aus denen die inneren Energien u. Molwärmen entnommen werden können. (*Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 52. 245—54. Dez. 1948. Heidelberg, Univ., Inst. für physikal. Chem.) 110.19

Arnold Eucken, *Assoziation in Flüssigkeiten*. Diskutiert werden zuerst die Bedingungen, unter welchen überhaupt eine Assoziation in reinen Fll. erwartet werden kann. Es ist dies dann der Fall, wenn sich an einem bestimmten Punkt der Oberfläche ein lokalisiertes Kraftzentrum befindet, das, um sich im Sinne einer Anziehung auswirken zu können, eines zweiten Kraftzentrums an der Oberfläche einer anderen Partikel bedarf. Die beiden Kraftzentren können gleich beschaffen sein; dann werden sie sich im allgemeinen gegenseitig absättigen, u. die Assoziation bleibt bei einer Doppelmolekularbildung stehen. Sind sie aber verschiedenartig, so können sich auch höhere Aggregate bilden. Diese besprochene Bedingung erfüllt die sogenannte Wasserstoffbrückenbindung. Überall, wo sich auf Grund des Molekelbaues H-Brückenbindungen ausbilden können, vor allem bei Vorhandensein von OH-Gruppen, findet man daher eine Assoziation im Flüssigkeitszustand. Unter den im Gebiete n. Tempp. existenzfähigen Fll. scheint eine Assoziation zu höheren Aggregaten sich sogar ausschließlich auf solche zu beschränken. Den wichtigsten empir. Zugang zu dem Assoziationsproblem reiner Fll. bilden Messungen der Molwärme C_p , aus der sich ein für die Assoziation charakterist. Anteil herauschälen läßt. Bei Alkoholen bieten therm. u. calor. Messungen an Lsgg. in einem „milieugleichen“ Lösungsm. die Möglichkeit einer Erfassung der für die Assoziation kennzeichnenden Größen. „Milieugleich“ bedeutet, daß das Lösungsm. in bezug auf die allg. isotropen Molekularkräfte mit dem Alkohol übereinstimmen soll; es soll ihm die für eine Assoziation maßgebende Fähigkeit zur Bldg. von H-Brücken fehlen. Durch experimentelle Unters. wurde für Alkohole (speziell A. u. Propylalkohol) der Nachw. erbracht, daß hier eine Kettenassoziation vorliegt. Ein ausgesprochenes Maximum des Assoziationsfaktors erhält man bei einer Assoziation von 5 Einzelmolekeln; größere Aggregate als die achtfachen scheinen nicht aufzutreten. Vom thermodynam. Standpunkt betrachtet, besagt dieser Befund, daß die verschied. Aggregate sich durch ihre

Entropie (pro Mol Alkohol) recht erheblich von einander unterscheiden, während die Assoziationswärme (pro Mol Alkohol) überall gleich groß zu sein scheint. Beim Wasser besteht die Assoziation in einer Bldg. von Zweier-, Vierer- u. Achter-Aggregaten, für deren Verteilung vom Vf. zwischen 0 u. 100° nähere Angaben gemacht werden. Die Achteraggregate, deren Häufigkeit mit steigender Temp. rasch abnimmt, zeichnen sich durch einen erhöhten Volumenbedarf aus u. sind dadurch in erster Linie für die therm. Anomalien des W. verantwortlich. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 265—69. Dez. 1948.) 110.19

Reinhard Mecke, *Kräfte in Flüssigkeiten*. Hauptsächlich auf Grund eigener Unters. berichtet Vf. über das spektroskop., dielektr. u. elektrolyt. Verh. der Assoziation durch Wasserstoffbrückenbindungen. Besprochen werden zuerst die ultrarote Absorption von Fl., die Breite u. Form ultraroter Absorptionsbanden, die ultrarote Absorptionsstärke u. das Bindungsmoment, die Beziehungen zwischen Ultrarotspektrum u. Wasserstoffbrücke. Abschließend wird noch auf die innere Wasserstoffbrücke (Scherenbindung) eingegangen. Es handelt sich im wesentlichen um eine innere Brückenbindung des H, indem er infolge seiner Stellung im Mol. mehr oder weniger zwangsweise in das Kraftfeld des Nachbarsubstituenten hereingebracht u. von diesem festgelegt wird. Betreffs des Wesens der Scherenbindung u. gleichzeitig auch der Wasserstoffbrückenbindung stellt Vf. fest, daß zunächst ein Haftmechanismus etwa in Gestalt einer Zwangslage (Benzolring) oder einer starken Dipolwrkg. (OH-Gruppe) vorliegen muß, um den Wasserstoff in die Wirkungssphäre des Nachbaratoms hereinzuzwingen, damit Zeit gewonnen wird, die wellenmechan. Austauschkräfte mit den einsamen Elektronenpaaren des Sauerstoff-, Stickstoff- oder Halogenatoms voll zur Wrkg. zu bringen. In einem weiteren Abschnitt wird das Verhältnis zwischen Dipolmoment u. Assoziation ausführlich an Hand eines reichen Versuchsmaterials behandelt. Zum Schluß werden die Beziehungen zwischen elektrolyt. Dissoziation u. Wasserstoffbrückenbindung eingehend besprochen. Zahlreiche Tabellen u. graph. Darstellungen ergänzen die Ausführungen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 269—82. Dez. 1948.) 110.19

John R. Pellam, *Das Phänomen der Wellenfortpflanzung und Brechung in flüssigem Helium II*. Es wird eine Meth. ausgearbeitet zur Behandlung der akust. Fortpflanzung u. der Grenzflächenprobleme in fl. He II. Dieses wird betrachtet als ein Gemisch von zwei fl. Komponenten, die einem speziellen Syst. hydrodynam. Gleichungen genügen. Ihnen entsprechen zwei voneinander unabhängige Arten der Schallfortpflanzung. Erfolgen diese beiden Schallausbreitungen gleichphasig, so liegt der n. Schall vor, bei gegenphasiger Ausbreitung der „zweite Schall“. Die klass. Grenzbedingungen der Stetigkeit von Druck u. Teilchengeschwindigkeit an der Grenzfläche werden auf jede der beiden Komponenten des HeII angewandt. Es ergeben sich Ausdrücke für die Reflexionseigenschaften der verschied. Grenzflächen. Es wird unterschieden zwischen HeII-durchlässigen u. -undurchlässigen Reflektoren. Stoffe mit verschied. Grenzbedingungen für die beiden Komponenten können die eine Schallart durch Reflexion teilweise in die andere verwandeln. Undurchlässige Grenzflächen reflektieren den „zweiten Schall“ vollständig, Kopplung tritt z. B. bei porösen Grenzflächen auf. Der Kopplungsfaktor zwischen den beiden Schalltypen ist in beiden Umwandlungsrichtungen gleich. Außerdem wird der Fall der Kopplung behandelt, bei dem das fl. HeII in Wärmeaustausch mit der Grenzfläche steht. (Vgl. BAND u. MEYER, C. 1949. II. 22.) (Physic Rev. [2] 73. 608—17. 15/3. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) 450.19

B. F. Rothschild, C. C. Templeton und Norris F. Hall, *Die Verteilung von Thoriumnitrat zwischen Wasser und gewissen Alkoholen und Ketonen*. Untersucht wurde die Verteilung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ zwischen W. u. Isoamylalkohol, n-Hexylalkohol, Methylisobutylketon, Methyl-n-amyketon u. n-Hexylketon. Außerdem wurde der Einfl. von in verschied. Menge zugesetzter HNO_3 auf die Verteilung zwischen W. u. n-Hexylalkohol bzw. Methyl-n-hexylketon bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. Zusatz von HNO_3 bewirkt verstärkte Anreicherung des Nitrats in dem organ. Lösungsmittel. Es wurden schließlich noch vorläufige Unters. angestellt zur Trennung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ von einem Gemisch von Zirkonylnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 u. einem Nitratgemisch von seltenen Erden, u. zwar aus fester Phase wie aus wss. Lösung. Als organ. Lösungsm. wurde für diese Unters. Methyl-n-hexylketon benutzt. (J. physic. colloid Chem. 52. 1006—20. Juni 1948. Madison, Wis., Univ., Dep. of Chem.) 110.21

O. Jessin, *Der Einfluß der Kieselsäure auf das Gleichgewicht von flüssigem Eisen mit einfachsten basischen Schlacken*. Die Experimentalwerte über das Gleichgewicht in den fl. Zweiphasensystemen Fe, Me, O/FeO, MeO u. Fe, Me, O/FeO, MeO, SiO_2 wurden vom theoret. Standpunkt vollständiger Ionenlsgg. (vorgeschlagen von

TEMKIN [C. 1948. I. 791]), durchanalysiert; u. es wurde festgestellt, daß die metall. Phase nahezu eine ideale Lsg. ist. Für $Mo = Mn, Ni$ u. Co verursacht die Abweichung der geschmolzenen Schlacke, die kein SiO_2 enthält, von der völlig ionisierten Lsg. infolge der kleinen Dimensionsdifferenzen u. der Polarisierbarkeit der Kationen, sowie auch infolge der Gleichheit ihrer Ladungen keine Versuchsfehler. Dagegen entspricht bei Ca u. Fe , wo der Unterschied der Kationen genügend groß ist, die nach elektrostat. Überlegungen beurteilte Veränderung der Aktivitätskoeff. mit der Zus. dem Erwarteten. Der experimentell festgestellte scharfe Unterschied im Verh. derselben Kationen bei Anwesenheit von SiO_2 wird durch die größere Ordnung der Teilchen in der Schlacke im Vgl. mit einer vollständig ionisierten Lsg. erklärt. Diese ist auch durch die verschied. Wechselwrkg. der Kationen mit O^{2-} bedingt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 617—23. Mai 1948. Swerdlowsk, Ural-Industrie-Kirow-Inst., Lehrstuhl für Theorie metallurg. Prozesse.) 310.22

E. Gerjuoy, *Brechung von Wellen einer punktförmigen Quelle beim Übergang in ein Medium höherer Geschwindigkeit*. Im Hinblick auf das Problem des Eintritts von Schallwellen aus Luft in W . werden nach zwei verschied. Methoden unter Vernachlässigung der Absorption die Felder in einem Medium mit höherer Wellengeschwindigkeit berechnet, das von dem die punktförmige Quelle enthaltenden Medium durch eine unbegrenzte ebene Grenzfläche getrennt ist. (Physic. Rev. [2] 73. 1442—49. 15/6. 1948. Los Angeles, Calif., Univ. of South. California, Univ. Park.) 283.60

Antonio Romero Juarez, *Ausbreitung von Wellen mit endlicher Amplitude*. Es werden kurz die Ergebnisse einer Unters. über ebene Wellen, deren Amplitude nicht als unendlich klein betrachtet werden kann, mitgeteilt. Als Medium wird ein Gas angenommen, u. es wird eine Beziehung zwischen der Teilchengeschwindigkeit u. dem Druck abgeleitet. Eine Beziehung wird gewonnen zwischen der Wellengeschwindigkeit u. dem Gasdruck für jeden Raumpunkt. (Physic. Rev. [2] 73. 654. 15/3. 1948. Mexico, Univ.) 286.60

D. C. Paek, W. M. Evans und H. J. James, *Die Ausbreitung von Erschütterungswellen in Stahl und Blei*. Unters. über die Ausbreitung elast. Wellen in Metallen, speziell über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von durch Detonationen an Metalloberflächen ausgelösten Deformationen. Eine Extrapolation von Kompressibilitätsdaten (BRIDGMAN) führt zu dem Schluß, daß für die durch eine Detonation erzeugte Stoßwelle die Anfangsgeschwindigkeit in Stahl kleiner, in Blei größer ist als die Geschwindigkeit ebener elast. Wellen. Die Zeit, die der schnellste Impuls braucht, um verschied. Weglängen in Stahl- u. Bleiblöcken zu durchlaufen, wird experimentell bestimmt. Die Resultate bestätigen, daß bei Stahl die ebenen elast. Wellen sich schneller fortpflanzen, während für Blei bei den angewandten hohen Explosionsdrucken die „plastische Welle“ vor ihrer Dämpfung eine Geschwindigkeit hat, welche die der elast. Wellen merklich übersteigt. (Proc. phys. Soc. 60. 1—8. Jan. 1948. Ministry of Supply, Armament Res. Dep.) 283.60

R. Ladenburg, J. Winckler und C. C. van Voorhis, *Interferometrische Untersuchungen von Überschallgeschwindigkeitsphänomenen*. I. Mitt. *Der Gasstrom um verschiedene Objekte im freien homogenen Überschallgeschwindigkeitsluftstrom*. Vff. verwenden zur Best. der D . einen von MACH u. ZEHNDER modifizierten JAMINSCHEN Interferentialrefraktor. Dieser teilt den einfallenden Lichtstrahl in zwei weit voneinander getrennte kohärente Lichtstrahlen, so daß die Phänomene in dem einen Strahl die in dem anderen nicht stören. Ein weiterer Vorteil dieses Interferometers ist, daß die Interferenzstreifen bei zweckmäßiger Plattenanordnung in irgendeiner Ebene erzeugt werden; auf diese Weise kann eine Fokussierung der Streifen simultan mit dem Gasstrom auf eine photograph. Platte erfolgen; es können so die Dichteänderungen, die durch das bewegte Gas hervorgerufen werden, aufgezeichnet werden. Die Interferenzstreifen stellen die Höhenschichtlinien einer Fläche dar, die man erhält, wenn man über jeder Stelle Lichtweg multipliziert mit der opt. Dichte aufträgt. — Die Anordnung wurde zur Unters. verschied. Überschallgeschwindigkeitsphänomene verwendet. In dieser ersten Arbeit werden die Ergebnisse wiedergegeben, die um verschied. Gegenstände, die in einem freien homogenen Ultraschallstrom zylindr. Symmetrie aufgehängt waren, gewonnen wurden. Es handelt sich also um einen offenen Windkanal. Es wurden die D ., der Druck, die Temp. u. die MACH-Zahl mit genügender Genauigkeit ermittelt. Abbildungen einer Karte der Isopyknen um einen 30° ., einen 60° ., einen 90° -Konus u. um eine Kugel, auf der die starken Veränderungen der D . gegenüber der stationären D . ($1,2 \text{ mg/cm}^3$) zu erkennen sind. (Physic. Rev. [2] 73. 1359. 1/6. 1948.) 232.60

- K. F. Bonhoeffer, Über physikalisch-chemische Modelle von Lebensvorgängen. Berlin: Akademie-Verl. 1948. (19 S.) 8° = Deutsche Akademie d. Wissenschaften zu Berlin. Vorträge u. Schriften. H. 29. DM 2,—.
- Thomas Benjamin Brown, Foundations of modern physics. 2nd ed. New York: Wiley. 1948. (407 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 5,—.
- Klaus Clusius, Physikalische Chemie. Bd. 30 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939 bis 1946“. (Für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT-Review of German Science.) Wiesbaden: Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung. 1948. (270 S.) DM 10,—.
- A. Eucken und R. Suhrmann, Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. 2. erw. Aufl. Leipzig: Akademische Verl.-Ges. 1948. (XII + 324 S. m. 115 Fig.) DM 13,50.
- Werner Schulze, Allgemeine und physikalische Chemie. 3. Aufl. T. 1. (146 S. m. 22 Fig.) T. 2. (160 S. m. 36 Fig.) Berlin: de Gruyter. 1949. = Sammlung Göschen. Bd. 71. 698. Je DM 2,40.

A₁. Aufbau der Materie.

Sin-Itiro Tomonaga, *Unendliche Feldreaktionen in der Quantentheorie der Felder*. Vf. beschreibt kurz den Stand der Arbeiten der Tokiogruppe. Das Unendlichwerden von Feldreaktionen, der Streuquerschnitt von Elektronen wurden untersucht, zum Teil durch versuchsweise Einführung von Zusatzfeldern. (Physic. Rev. [2] 74. 224—25. 15/7. 1948. Tokyo, Japan, Tokyo Bunrika Daigaku, Physics Inst.) 388.78

Alex E. S. Green, *Feldgleichungen höherer Ordnung*. Bei Anwendungen von Feldgleichungen von höherer als 2. Ordnung verschwinden die 1/R-Singularitäten in den Ausdrücken für die Wechselwirkungsenergie zwischen Kernteilchen u. Feldern, die Selbstenergie wird endlich. Die Ergebnisse der Feldtheorie 4. Ordnung für das Deutonen zeigen Übereinstimmung mit dem Experiment in bezug auf Energieniveaus u. Streuung. (Physic. Rev. [2] 73. 519. 1/3. 1948. Cincinnati, O., Univ., Dep. of Physics.) 388.78

S. Bertil Nilsson, *Die Berechnung von Selbstenergien in der Quantentheorie durch analytische Fortsetzung*. Den Methoden von RIESZ (Lösung der hyperbol. Differentialgleichung durch analyt. Fortsetzung) u. GUSTAFSON (Anwendung, um in der Quantentheorie Singularitäten des gewöhnlichen Grenzüberganges zu beseitigen) gelingt es, im Falle eines einzelnen Elektrons alle normalerweise auftretenden Divergenzen in den Ausdrücken der Selbstenergie, abgesehen von logarithm., zu beseitigen. So wird die totale Selbstenergie des Elektrons zu 0 gefunden, während in der gesamten Theorie die logarithm. divergierenden Ausdrücke von WEISSKOPF bleiben. (Physic. Rev. [2] 73. 903—09. 15/4. 1948. Lund, Schweden, Univ., Inst. of Mechanics and Mathematical Physics.) 388.78

W. F. Eberlein, *Die charakteristischen Werte der Wellenfunktionen in rotations-elliptischen Koordinaten*. Für die charakterist. Werte der Wellengleichung in rotations-ellipt. Koordinaten wird auf dem Wege über die asymptot. Lösung eine Reihendarstellung angegeben. In einem Spezialfall stimmt die Gleichung bei geeigneter Substitution mit der von MATHIEU gewonnenen überein, u. die Darst. der charakterist. Werte enthält die Ausdrücke, die von INCE u. GOLDSTEIN auf völlig anderem Wege erhalten wurden. (Physic. Rev. [2] 74. 190—91. 15/7. 1948. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Study.) 388.78

Christopher Gregory, *Ein Beitrag zum quantisierten Raum*. Die Zahl der infinitesimalen Gruppenelemente, bei denen die quadrat. Form $-\eta^2 = \eta_0^2 - \eta_1^2 - \eta_2^2 - \eta_3^2 - \eta_4^2$ invariant bleibt, beträgt mindestens 15, während SNYDER (Phys. Rev. [2] 71. [1947.] 38) nur 10 benutzt. Es ist nämlich leicht zu verifizieren, daß folgende 5 Elemente:

$B_0 = i\alpha \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta_0} + \eta_0 / \eta \alpha \frac{\partial}{\partial \eta^2} \right) \alpha = 0, 1, \dots, 4; B_j = i\alpha \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta_j} - \eta_j / \eta \alpha \frac{\partial}{\partial \eta^2} \right) j = 1, 2, 3, 4$ die Form invariant lassen. Die 10 möglichen Kommutatoren dieser B's erzeugen bis auf einen numer. Faktor die von SNYDER benutzten Elemente. Für $\eta^2 > 0$ ist das B₀-Spektr. diskret, während die B_j-Spektren kontinuierlich sind. Für $\eta^2 < 0$ benutzt man die alternativen Operatoren \bar{B}_0 u. \bar{B}_j . Bezüglich der Spektren liegen hier die Verhältnisse umgekehrt. Diese Überlegungen können auf hyperquadrat. Formen von n-Dimensionen ausgedehnt werden. Die physikal. Bedeutung der Operatoren B₁ u. \bar{B}_1 ist noch nicht definitiv gefunden worden. Es scheint, daß zur Deutung die Annahme eines konstanten PLANCKschen Operators notwendig wird. (Physic. Rev. [2] 73. 806. 1/4. 1948. Honolulu, Hawaii, Univ.) 333.78

H. T. Flint, *Quantisierung von Raum und Zeit*. Die physikal. Gesetze haben nur herab bis zu einer kleinsten Länge Gültigkeit. Dieser Gedanke findet seinen Ausdruck in der Einführung einer 5. Dimension, die zu den Raum-Zeit-Koordinaten hinzutritt, während die Wellenfunktion den Faktor $\exp(h\nu x_5 / l_0)$ erhält. l_0 ist die COMPTON-Wellenlänge $h/m_0 c$. Um den physikal. Zustand beschreiben zu können, führt der Vf. abweichend

von KALUZA geeignete Operatoren ein. Es ergibt sich, daß die Messung der Eigenzeit eines Teilchens stets mit einem Fehler $\geq h/m_0c^2$ behaftet ist, während die Beobachtung der Ortskoordinate um mehr als $\frac{v}{c} \frac{h}{m_0c}$ falsch ist. (Physic. Rev. [2] 74. 209—10. 15/7. 1948. London, Univ. of London, Bedford Coll.) 388.78

W. F. G. Swann, *Die Beziehung Masse — Energie*. Die Relativitätstheorie beschäftigt sich mit der Beziehung von Energie zur M., soweit es sich um die durch Bewegung zusätzlich entstandene M. handelt. Die Theorie des Elektromagnetismus liefert für geladene Teilchen eine Erklärung der Ruhemasse mit dem bekannten falschen Faktor 4/3. Für ungeladene Teilchen sagt die Theorie nichts. Vf. entwickelt eine Hypothese, nach der die Energie der Ruhemasse durch die kinet. Energie kleiner Körperchen erklärt wird, aus denen sich die Elementarteilchen zusammensetzen. Der Gedankengang entspricht demjenigen der Verss., die potentielle Energie als eine Form kinet. Energie zu deuten. Die Betrachtung der neuen Körperchen schließt auch die Lichtquanten ein, die nur die besondere Eig. haben, daß sie infolge ihrer verschwindenden Masse erst dann Energie u. Impuls besitzen, wenn sie fast Lichtgeschwindigkeit haben. Die Ableitung wird mit klass. Methoden gemäß dem Grundsatz durchgeführt, daß auf der Suche nach einer übereinstimmenden Quantentheorie man zuerst eine konsequente klass. Darst. finden muß. (Physic. Rev. [2] 74. 200—05. 15/7. 1948. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Found.) 388.78

W. F. G. Swann, *Die Beziehung Masse — Energie*. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1270. 15/5. 1948.) 388.78

Max Born, *Die Quantenmechanik und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik*. Der Weg von der klass. Mechanik zur Irreversibilität führt über eine Reduktion der exakten mechan. Bewegungsgleichung: Diese „Fälschung“ ist ein Ausdruck unserer Unwissenheit über mkr. Einzelheiten. Die Quantentheorie verlegt den Verzicht auf die genaue Kenntnis eines Syst. in die Mechanik selbst u. erklärt unsere Unkenntnis für unvermeidlich. Vf. zeigt, daß der Entropiesatz direkt aus der Grundgleichung der Quantendynamik abgeleitet werden kann. (Ann. Physik [6] 3. 107—14. 1948.) 388.78

Richard Glocker, *Die Abhängigkeit der Reichweite der Elektronen von ihrer Energie*. Es wird eine Näherungsformel nach Art der von FLAMMERSFELD (C. 1948. I. 430) für die Abhängigkeit der maximalen Reichweite von der Elektronenenergie im Bereich von 15 keV bis nahe 100 MeV angegeben. Der Exponent im WHIDDINGTONSchen Gesetz ist kleiner als 2. Für die spezif. Ionisation der Luft wird von 4—200 keV eine Näherungsformel angegeben. Weiter werden die geringen Unterschiede zwischen wahrer, prakt. u. maximaler Reichweite erklärt. (Z. Naturforsch. 3a. 147—51. März 1948. Stuttgart, TH, Röntgeninst.) 286.81

J. R. Pierce, *Ionenbedingte Schwankungen in Elektronenstrahlen*. Durch einfache analyt. Betrachtungen wird nachgewiesen, daß sich in einem Elektronenstrahl, der positive Ionenraumladungen enthält, immer Intensitätsschwankungen einstellen müssen, sofern der Strahl nur lang genug ist. Aus physikal. Gründen liegt die Frequenz dieser Schwankungen bei etwa 1 MHz oder 10 kHz. Ein eindimensionales Beispiel u. ein weiteres mit dem Strahl in der Achse eines leitenden Zylinders u. mit einem ebenfalls koaxialen Magnetfeld werden durchgerechnet. Haben die Ionen keine einsinnige Geschwindigkeitskomponente, so fällt jede Dämpfung fort u. die Amplitude der Intensitätsschwankungen wächst bei bestimmten Frequenzen über alle Grenzen. (J. appl. Physics 19. 231—36. März 1948. Bell Telephone Laborr.) 298.81

S. H. Lachenbruch, *Elektronenbewegung im ablenkenden Feld eines magnetischen Dipols*. Bericht über die ausführliche Diskussion der möglichen Elektronenbahnen im Feld eines magnet. Dipols. (Physic. Rev. [2] 73. 1244. 15/5. 1948. Nat. Bur. of Standards.) 298.81

M. E. Rose, *Die Ladungsverteilung im Kern und die Streuung von Elektronen großer Energie*. Infolge der endlichen Größe des Kerns entstehen große Abweichungen von der MORRSchen Streuung, wenn die Wellenlänge der Elektronen in die Größenordnung der Kerndimensionen fällt. Aus diesen Abweichungen folgt bei großen Streuwinkeln die Möglichkeit der Bestimmung der Form der Ladungsverteilung u. der Größe des Kerns. Im Falle der sphär. symm. Ladungsverteilung erhält man durch eine FOURIER-Analyse sofort die Kernladungsdichte. Bei großen Streuwinkeln u. Elektronenenergien von etwa 50 MeV, wobei die gestreuten Elektronen keinen merklichen Energieverlust erleiden, können unelast. Stöße oder Zertrümmerungen vernachlässigt werden. In diesem Falle wird die Bremsstrahlung um den gleichen Faktor wie die elast. Streuung

vermindert, so daß zwischen beiden nicht unterschieden werden kann. (Physic. Rev. [2] 73. 279—84. 15/2. 1948. Oak Ridge, Tenn., Clinton Nat. Labor.) 286.81

M. E. Rose, *Die Ladungsverteilung im Kern und die Streuung von Elektronen großer Energie.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Möglichkeit der Bestimmung der Ladungsverteilung im Kern u. diejenige der Kernladung durch Streuung von Elektronen hoher Energie untersucht. Bei Annahme einer COULOMBSchen Wechselwirkung zwischen den Ladungselementen des Kerns u. den Elektronen kann der Kernformfaktor nach MOTT bestimmt werden. Da der totale Wirkungsquerschnitt sich im allg. nicht ändert, unterscheidet sich der Wirkungsquerschnitt für große Momtänderungen vom MORTSCHEN Wert durch leicht beobachtbare Beträge. Die direkte Best. der Wellenfunktion ohne Quadrupolwirkung wurde durch Streuverss. für Deutonen untersucht. (Physic. Rev. [2] 73. 1242. 15/5. 1948. Clinton Nat. Labor.) 286.81

T. H. Berlin, *Notiz für das Milneproblem bei der Kugel.* Eine formelle Lösung für das Problem: Vollkommen absorbierende Kugel in einem Neutronen isotrop ohne Geschwindigkeitsverlust streuenden Medium wird angegeben. Man erhält den Schatten der Kugel u. es ergeben sich Diskontinuitäten der Verteilungsfunktion, wenn die Richtung in einem Punkt in den Schattenraum der Kugel übergeht. Die beiden Fälle: 1. Der Beobachtungspunkt ist sehr weit von der Kugel entfernt, 2. er liegt dicht vor der Oberfläche, führen auf das MILNE-Problem für die Ebene. Prinzipiell läßt sich aus dem krit. Winkel, bei dem die Unstetigkeit in der Verteilungsfunktion auftritt, in jedem beliebigen Punkt der Umgebung der Radius der Kugel bestimmen. (Physic. Rev. [2] 73. 437—40. 1/3. 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Rowland Physical Labor.) 388.82

H. A. Wilson, *Die Streuung von Teilchen an einem Zentrum anziehender Kräfte, die umgekehrt proportional zu der dritten Potenz des Abstandes sind.* Vgl. gibt eine Näherungslösung des in Frage stehenden Problems, die im allg. genügen dürfte. Danach wird

der Wirkungsquerschnitt der Streuung gegeben durch: $(\pi/k^2) \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)(e^{i\pi\alpha_n} + 1)$, wobei $k=2\pi/\lambda$; $\lambda=$ DE BROGLIE-Wellenlänge der einfallenden Teilchen, $\alpha_n = [4\beta - (2n+1)^2]^{1/2}$, $\beta=8\pi^2 \text{ my}^2/\text{h}^2$ u. $-\gamma/r^2=$ potentielle Energie eines Teilchens mit dem Abstand r von dem anziehenden Zentrum sind. (Physic. Rev. [2] 73. 655. 15/3. 1948. Rice Inst.) 333.82

L. Eisenbud, *Die Formel für die Neutronen-Protonen-Streuung.* In der Arbeit von FLÜGGE u. HÜCKEL (Phys. Rev. [2] 73. [1948.] 520) ist dargelegt worden, daß die Wirkungsquerschnitte der Neutronen-Protonen-Streuung für niedrige Energien der einfallenden Neutronen durch einen ähnlichen Ausdruck wie in der BRER-WIGNER-Formel erhalten werden. Für die Energie des Singlettniveaus geben sie den Wert von etwa 1,5 MeV an. Dieser Wert weicht um etwa $\epsilon' = 0,1$ MeV von $E' = \hbar^2 k^2/M$ ab. Aus der in der Theorie von WIGNER u. EISENBUD (C. 1948. II. 157) enthaltenen Formel für das Resonanzniveau ergibt sich bei bestimmten Annahmen für die n-p-Wechselwirkung im Singlettzustand der Energiewert zu 1,9 MeV. Mit demselben Wechselwirkungsgesetz läßt sich auch der Abweichungswert ϵ' berechnen, er ergibt sich zu 0,1 MeV. (Physic. Rev. [2] 73. 1407. 1/6. 1948. Upton, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.) 333.82

H. Pomerance und J. I. Hoover, *Absorptionswirkungsquerschnitte thermischer Neutronen bei getrennten Isotopen.* Die Wirkungsquerschnitte der Absorption therm. Neutronen wurden an kleinen Probestücken, die angereichert waren mit Isotopen, gemessen. Es wurden u. a. folgende Werte in barns gefunden: ^{107}Ag 30,0; ^{109}Ag 83,7; ^{60}Ni 4,3; ^{60}Ni 4,3; ^{54}Fe 2,1; ^{56}Fe 3,1; ^{57}Fe 0,5. Diese Werte wurden durch Vgl. der unbekanntenen Stücke mit einer Au-Probe, für die ein Querschnitt von 95 barns angenommen wurde, erhalten. (Physic. Rev. [2] 73. 1265. 15/5. 1948. Clinton Nat. Labor.) 333.82

Edward Melkonian, *Mit einem Neutronenstrahlspektrometer gemessene Wirkungsquerschnitte langsamer Neutronen bei Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Proton in Methan, Athan, n-Butan, Äthylen und Butadien.* Die Probestoffe befanden sich in der Gasphase. Eine vollständige theoret. Darst. der Neutronenstreuung durch O₂-Moll. muß auch die magnet. Streuung einschließen. Der Wirkungsquerschnitt bei freien O-Atomen ergab sich zu: $3,68 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. Die Querschnitte von N₂ u. Ar bei therm. Streuung können dargestellt werden durch: N₂: $(9,60 + 0,48 E^{-1/2}) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, A: $(0,640 + 0,123 E^{-1/2}) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ pro Atom, wobei E die Neutronenenergie in eV ist. Der Querschnitt bei Protonen war konstant für Neutronenenergien zwischen 2,5 u. 15 eV. Im Durchschnitt wurde für freie Protonen der Wert $19,96 \pm 0,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ gefunden. Unter 2,5 eV Neutronenenergie spielen die chem. Bindungen eine Rolle, wie die Kurven für die verschied. Moll. zeigen. (Physic. Rev. [2] 73. 1265. 15/5. 1948. Columbia Univ.) 333.82

V. L. Parsegian, L. V. Titone und C. W. van der Merwe, *Messungen von Wirkungsquerschnitten mit schnellen Neutronen kontinuierlicher Energie*. Der Gesamtwirkungsquerschnitt $\sigma_t(E)$ eines Zerstreuers wird gewöhnlich durch Transmissionsmessungen von einer Serie monoenerget. Neutronenstrahlen bestimmt. Demgegenüber schlagen Vff. eine Meth. der Best. von $\sigma_t(E)$ mit Hilfe von Neutronen kontinuierlicher Energie, wie sie Ra-Be-Mischungen liefern, vor. BALDINGER, HUBER u. STAUB haben gezeigt, daß $\sigma_t(E)$ bestimmt werden kann, durch Messung der Energieverteilung $H(E)$ von Kernrückstößen, wie sie in einer Ionisationskammer vorkommen. Vff. haben gezeigt, daß folgende Relation gilt: $\exp[-n\sigma_t(E)x] = [dH(E)/dE]/[dH_0(E)/dE]$, wobei $dH(E)/dE$ u. $dH_0(E)/dE$ die Anstiege der Rückstoßverteilungskurven bei der Neutronenenergie E mit u. ohne Zerstreuer sind, während n die Anzahl der Atome pro cm^3 u. x die Länge des Zerstreuers ist. $\sigma_t(E)$ gewinnt man so aus dem Verhältnis der Anstiege von zwei Verteilungskurven. Die Meth. gestattet auch, Resonanzeffekte zu bestimmen. (Physic. Rev. [2] 73. 1265. 15/5. 1948. New York, Univ.) 333.82

Friedrich Schlögl, *Berechnung einiger Wirkungsquerschnitte am Beryllium*. Es wird für den Be-Kern ein vereinfachtes Zweikörpermodell entwickelt, an dem die Wirkungsquerschnitte für den Kernphotoeffekt, die Neutronenstreuung u. den $(n, 2n)$ -Prozeß mit Hilfe einer Störungsrechnung bis zu maximalen Einstrahlungsenergien von einigen MeV berechnet u. mit empir. Daten verglichen werden. Die gemessene Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für den Kernphotoeffekt spricht dafür, daß der Grundzustand des ^9Be ein P-Zustand ist. Die Größenordnung u. der mit wachsender Energie stark abfallende Verlauf des Wirkungsquerschnittes für die Neutronenstreuung werden durch die Rechnung wiedergegeben, allerdings nicht weitere Details in der Energieabhängigkeit, die nach neueren Messungen bestehen. Die berechneten Wirkungsquerschnittswerte für $(n, 2n)$ hängen kaum vom Neutronenradius, aber stark vom Kernrumpfradius ab; sie scheinen im Vgl. zu den gemessenen vom Modell zu klein geliefert zu werden. (Z. Naturforsch. 3a. 229—40. April 1948. Göttingen, Univ., Inst. für physikal. Chem.) 283.82

C. K. Bockelman, L. W. Seagondollar und H. H. Barschall, *Gesamtwirkungsquerschnitte bei Fe, Ni und Bi für schnelle Neutronen*. Vff. haben eine frühere Arbeit (vgl. SEAGONDOLLAR u. BARSCHALL, C. 1948. II. 460) über die Streuung von schnellen Neutronen fortgesetzt. Neutronen mit kontinuierlich veränderlicher Energie wurden durch Bombardierung einer dünnen Li-Platte mit Protonen erzeugt. Über einen Energiebereich von 10 keV — 500 keV mit einem Auflösungsvermögen von 20 keV u. über einen Bereich von 200—1500 keV mit einem Auflösungsvermögen von 150 keV wurden die Wirkungsquerschnitte bei Fe, Ni u. Bi gemessen. Im zweiten Fall wurden deutliche Maxima u. Minima bei Fe u. Ni, aber nicht bei Bi gefunden. Diese Werte stimmen gut überein mit früheren Messungen mit Hilfe von Photoneutronenquellen. Im ersten Fall ergab sich, daß die Gesamtwirkungsquerschnitte bei jedem der 3 Elemente monoton abnehmen mit wachsender Neutronenenergie. (Physic. Rev. [2] 73. 1218. 15/5. 1948. Univ. of Wisconsin.) 333.82

R. Latham und J. M. Cassels, *Streuung von Neutronen an Blei*. Die unter Winkeln zwischen 30 u. 160° gestreuten Neutronen werden mit einem BF_3 -Zähler gezählt. Der Streuquerschnitt fällt von 11 barns ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) bei kleinen Neutronenwellenlängen auf einen Wert von $0,6 \pm 0,3$ barn bei Wellenlängen über 6 Å. Bei großen Wellenlängen sollte ein ideales, aus ident. kohärenten Streuzentren bestehendes Gitter nicht streuen. Die beobachtete Reststreuung setzt sich aus Beiträgen zusammen, die von den Wärmeschwingungen, von Kristallbaufehlern, der Ggw. von Isotopen u. den verschied. Kernspinorientierungen herrühren. Die Messungen werden kurz diskutiert u. mit den Ergebnissen anderer Beobachter verglichen, wobei eine Diskrepanz ungeklärt bleibt. (Nature [London] 161. 282—83. 21/2. 1948. Cambridge, Cavendish Labor.) 283.82

N. A. Wlassow, *Experimente mit monochromatischen langsamen Neutronen*. Ausführliche histor. Übersicht u. Bericht über die neueren angloamerikan. Arbeiten. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 35. 352—83. Juli; 469 bis 513. Aug. 1948.) 421.82

W. Ss. Dshelepov, *Über radioaktive Kerne des Typs ${}^{2Z-1}_Z\text{M}$* . Unter Zugrundelegung der Vereinfachung von WIGNER (C. 1937. I. 3105; 1940. I. 333) für den Kerntyp ${}^{2Z-1}_Z\text{M}$ werden mit befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment (Fehler $\sim 20\%$) die Halbwertszeit u. a. Parameter für radioakt. (β -Zerfall) Elemente der Ordnungszahlen 6—21 (ausgenommen 13, 19, 20) berechnet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 62. 51—54. 1/9. 1948. Radiuminst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 421.90

W. D. Armstrong und Jack Schubert, *Bestimmung von radioaktivem Kohlenstoff in festen Proben.* Die Best. von Radio-C (¹⁴C) in festen Proben, hier in BaCO₃, mittels eines GEIGER-Zählers oder eines Elektroskops ist beschrieben. Das Verf. ist freilich weniger genau als das der Messung von radioakt. CO₂. (Analytic. Chem. 20, 270—71. März 1948. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) 101.90

John W. Otvos, *Ionisation durch ¹⁴C-Strahlung in der Ionisationskammer.* Um die ¹⁴C-Konz. in Gasen mittels der Ionisationskammertechnik zu messen, wurden die relativen Ionisationswahrscheinlichkeiten von 10 KW-stoffen u. von CO₂, CO, N₂, O₂, N₂O, Hc, Ne u. a. mit von ¹⁴C, ¹⁴CO u. ¹⁴CO₂ stammenden β -Teilchen bestimmt. Es wurde gefunden, daß die Ionisationswahrscheinlichkeiten für eine Anzahl KW-stoffe mit der Zahl der Valenzelektronen zunehmen, daß sich die Wahrscheinlichkeiten für Gase, die sich aus den Nachbarelementen von C zusammensetzen, additiv auf der Basis der Valenzelektronen zusammensetzen u. daß der Wert für CH₄, das mit Ne isoelektron. ist, beträchtlich höher ist. Die Ionisationswahrscheinlichkeiten lassen keine Beziehung mit den Ionisationsspannungen oder den chem. Eigg. erkennen, scheinen jedoch mit geometr. Anordnungen wie mit dem Molvol. in Beziehung zu stehen. (Physic. Rev. [2] 73, 537. 1/3. 1948. Shell Development Co.) 286.90

J. G. Retalack und R. B. Brode, *Über die Mesonenmasse.* Mit der Nebelkammer, die sich in einem Magnetfeld von 4750 Gauß befindet, werden 41 Mesonen im Energiebereich zwischen 50 u. 600 MeV auf ihre M. untersucht. 37 Teilchen besitzen eine M. von (192 ± 5) Elektronenmassen. 4 Mesonen besitzen MM. von 474, 538, 588 u. 717 Elektronenmassen. (Physic. Rev. [2] 73, 532—33. 1/3. 1948. Berkeley, Univ. of California.) 204.100

R. E. Marshak, *Über das neutrale Meson.* Nach der Hypothese von ANDERSON u. Mitarbeitern (C. 1948, II. 796) zerfällt das leichte Meson in ein Elektron u. ein neutrales Meson der M. 70 MeV. Weiter identifiziert man dieses neutrale Meson mit dem bisher unbeobachteten Teilchen, das das leichte Meson bei der Umwandlung des schweren Mesons begleitet. Vf. zieht aus dieser Gleichsetzung 3 Folgerungen: 1. die M. des schweren Mesons ist 180 MeV; 2. sein Spin ist $\frac{1}{2} \hbar$; 3. der Einfang leichter negativer Mesonen durch schwere Kerne bedingt die Schöpfung negativer schwerer kerngebundener Mesonen. Der Zerfall leichter Mesonen sowie der Kerneinfang eines leichten Mesons sollten von der Emission zweier Lichtquanten begleitet sein. (Physic. Rev. [2] 73, 1226. 15/5. 1948. Univ. of Rochester.) 333.100

A. March, *Zerfall negativer Mesonen in leichten Elementen.* Die experimentellen Beobachtungen von Zerfallelektronen, wenn negative Mesonen in leichten Elementen, wie z. B. C, gestoppt worden, stehen in krassm Widerspruch zu den theoret. Erwartungen. Hiernach sollte ein negatives Meson in einer Zeit von 10^{-18} Sek. eingefangen werden, während die mittlere Zerfallsdauer 10^{-6} Sek. beträgt. Diese Diskrepanz von 12 (1) Größenordnungen kann beseitigt werden, wenn man in die Theorie die Idee der fundamentalen kleinsten Länge $l_0 \approx 10^{-13}$ cm einführt. Nach dieser Idee ist es prinzipiell unmöglich, experimentell 2 Teilchen zu unterscheiden, die sich in Ruhe näher als l_0 befinden. Während in der älteren Theorie eine Aussage darüber gemacht wird, daß ein Meson von dem Proton absorbiert wird, muß jetzt die angegebene Wahrscheinlichkeit darauf bezogen werden, daß der Meson von irgendeinem Proton absorbiert wird, das sich in („Längen-“) Koinzidenz mit dem Proton befindet. Ein Kern, der nur aus Protonen besteht, sollte nach der neuen Theorie überhaupt keine pseudoskalaren Mesonen absorbieren können; für die longitudinalen Vektormesonen ist die Wechselwirkung jedoch von Null verschieden. (Physic. Rev. [2] 73, 1205. 15/5. 1948. Innsbruck, Univ., Inst. für theoret. Physik.) 204.100

E. C. Fowler, R. L. Cool und J. C. Street, *Ein Beispiel des β -Zerfalls des leichten Mesons.* Mit Hilfe einer großen WILSON-Nebelkammer, die am oberen Ende eine 1 cm dicke Pb-Platte, ferner 8 Al-Folien von 0,020 cm Dicke und am Grunde 2 Pb-Platten von je 0,9 cm Dicke enthält, haben Vff. eine bemerkenswerte Spur eines Teilchens photograph. festgehalten. Ionisationstärke u. Streuung lassen vermuten, daß die Spur von einem leichten gebremsten Meson herrührt. Theoret. Überlegungen führen zu dem Schluß, daß das beobachtete Ereignis nicht den Zerfall eines schweren Mesons zu einem leichten darstellt, sondern interpretiert werden muß als β -Zerfall eines leichten Mesons. (Physic. Rev. [2] 74, 101—02. 1/7. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Lyman Labor.) 333.100

Harold K. Ticho, *Die mittlere Lebensdauer negativer Mesonen.* Die Tatsache, daß sich Mesonen, die in Stoffen niedriger Atomzahlen gebremst werden, umwandeln, ist durch Einfang u. Kernumwandlung der Kerne des Absorbers erklärt worden. Diese

Erklärung würde eine Änderung der mittleren Lebensdauer der negativen Mesonen bedingen. Um diesen Effekt experimentell zu bestätigen u. um zu bestimmen, ob die neuen in Climax (C. 1948. II. 10) über die mittlere Lebensdauer erzielten Ergebnisse fundiert sind, hat Vf. eine App. benutzt, mit der er die Lebensdauer der positiven u. negativen Mesonen getrennt messen konnte. Die Genauigkeit der Einrichtung wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] 73. 1226. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) 333.100

W. L. Kraushaar, *Über die Lebensdauer von negativen Mesonen*. Zur Best. der mittleren Lebensdauer von Mesonen liegen mehrere Experimente vor. Die Verss. von VALLEY u. ROSSI (C. 1948. II. 796) über in Al abgebremste Mesonen besagen, daß die Lebensdauer größer als $0,74 \mu\text{Sek.}$ ist. SIGURTERSON u. YAMAKAWA (Physic. Rev. [2] 71. [1947]. 319) fanden den Wert von etwa $2,2 \mu\text{Sek.}$ für Mesonen beider Vorzeichen. Aus den Verss. der Vff., deren Einzelheiten noch später veröffentlicht werden, ergeben sich für positive Mesonen $2,15 \pm 0,07 \mu\text{Sek.}$, für negative Mesonen $2,28 \pm 0,34 \mu\text{Sek.}$ (Physic. Rev. [2] 73. 1408. 1/6. 1948. Ithaca, New York, Cornell Univ.) 333.100

Norris Nereson, *Zerfall von positiven und negativen Mesonen in verschiedenen Absorberrn*. Bei B-, C-, Al- u. Fe-Absorberrn wird der β -Zerfall positiver u. negativer Mesonen studiert. In allen 4 Absorberrn erleiden positive Mesonen einen Zerfall, während negative nur bei B- u. C-Absorberrn ein Zerfallsphänomen (mit mittl. Lebensdauer $> 0,6 \text{ Sek.}$) zeigen. Diese Ergebnisse stimmen mit anderen Experimenten gut überein, nach denen negative Mesonen in Absorberrn kleiner Atomnummer Zerfallsphänomene zeigen, während sie in solchen großer Atomnummer eingefangen werden. (Physic. Rev. [2] 73. 565—69. 15/3. 1948. Albuquerque, N. Mex., Univ., Dep. of Phys.) 286.100

G. E. Valley, *Der Zerfall der langsamen Mesonen*. Die mittlere Lebensdauer beim Zerfall langsamer positiver u. negativer Mesonen, die in Be gebremst wurden, ist untersucht worden. Innerhalb der Versuchsfehler ergab sich für Mesonen beider Vorzeichen der gleiche Wert von ungefähr $2,2 \mu\text{Sek.}$ Man fand, daß annähernd gleich viele Mesonen eines jeden Vorzeichens in Be zerfallen. Daher ist es nicht wahrscheinlich, daß mehr als ein geladenes Partikel während des Zerfalls eines positiven oder negativen Mesons in Be emittiert wird. Das Experiment wird wiederholt, um das Verh. des in Mg gebremsten Mesons zu untersuchen. (Physic. Rev. [2] 73. 1251. 15/5. 1948. Mass. Inst. of Technol.) 333.100

Kenneth I. Greisen, *Über schwere Mesonen und die kosmische Strahlung in größeren Tiefen*. Experimentelle Ergebnisse zeigen, daß das Energiespektr. der kosm. Strahlung in einer Tiefe von mehr als 400 m Wasseräquivalent nicht mehr durch ein Potenzgesetz mit dem Exponenten $-1,9$ beschrieben werden kann, sondern daß der Exponent hier mit etwa $-2,9$ angegeben werden muß. Die Erklärung für diesen Befund, daß das Primärspektr. vielleicht oberhalb einer Energie von 10^{11} eV steiler ist als für geringere Energien, besteht nicht zu Recht, da die Verss. an großen Teilchenstößen auch für höhere Energien das gleiche Primärspektr. wie für niedrigere Energien ergeben. Es bleibt nur anzunehmen, daß der Strahlungsverlust für die in Frage stehende Teilchengruppe beträchtlich wird. Es wird gezeigt, daß letztere Annahme theoret. gut begründet werden kann: Bei Annahme der Existenz der schweren Mesonen, die den Spin 0 besitzen, ergibt sich genau der experimentelle Befund, wenn die Lebensdauer dieser Mesonen $6 \cdot 10^{-8} \text{ Sek.}$ beträgt. (Physic. Rev. [2] 73. 521. 1/3. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 204.100

Kenneth I. Greisen, *Über neutrale Mesonen in der kosmischen Strahlung*. Die Annahme von neutralen u. schweren Mesonen in der kosm. Strahlung gestattet, eine Reihe von experimentellen Ergebnissen richtig zu beschreiben, die bisher nur unbefriedigend dargestellt werden konnten. Neben dem positiven Temp.-Effekt in großen Tiefen u. der steileren Teilchenabnahme unter 400 m Wasseräquivalent ist die Stoßhäufigkeit unter dicken Schichten als Funktion der Höhe richtig beschreibbar, wenn man annimmt, daß entweder ein primäres Proton oder ein schweres Meson mit einem Kern in Wechselwrkg. tritt u. dadurch eine Gruppe von neutralen u. schweren Mesonen mit beiden Vorzeichen erzeugt; die neutralen Mesonen zerfallen sofort in 2 Photonen, welche Kaskadenschauer erzeugen. Die Häufigkeit dieses Prozesses steigt mit der Höhe stark an, wie es dem Anwachsen der großen Stöße mit der Höhe entspricht. — In den großen Luftschauern sind stets einige Prozent durchdringender Teilchen — wahrscheinlich Mesonen — enthalten, so daß die Annahme der Erzeugung zahlreicher Teilchen in einem einzigen Akte nahegelegt wird. Auch hier bietet die Wechselwrkg. mit schweren u. neutralen Mesonen eine richtige Darstellungsmöglichkeit. Das starke Anwachsen der Zahl der Elektronen mit der Höhe kann dadurch erklärt werden, daß die Elektronen aus Kaskaden entstehen, die durch die Zerfallsphotonen der neutralen Mesonen gebildet werden. Eine Reihe von Testversuchen wird angeregt. (Physic. Rev. [2] 73. 521—22. 1/3. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 204.100

Donald C. Moore und Robert B. Brode, *Energieschwache Mesonen in großen Höhen*. Vorläufige Mitt. über Nebelkammermessungen an kosm. Strahlenteilchen in größeren Höhen, wobei die verschied. Teilchengruppen durch ihre Abbremsung in den 6 Fe-Platten, die in der Kammer horizontal angebracht sind, unterschieden werden. (Physic. Rev. [2] 73. 532. 1/3. 1948. Berkeley, Univ. of California.) 204.100

Victor H. Yngve, Marcel Schein und Henry L. Kraybill, *Die Ost-West-Unsymmetrie der Mesonenkomponente in 35 000 ft. Höhe*. Die Ost-West-Unsymmetrie der Mesonen, die eine 22 cm dicke Pb-Platte durchdrangen, wurde in einem B-29-Flugzeug in einer Höhe zwischen 30 000 u. 40 000 ft. gemessen. In 27° nördlicher magnet. Breite u. in 35 000 ft. Höhe betrug die Unsymmetrie bei einem Zenitwinkel von 45° bis 45%. Diese große Unsymmetrie liegt nahe bei dem durch die Theorie von LEMAITRE u. VALLARTA vorhergesagten Wert unter der Annahme, daß die Ursprungsstrahlen in dem vom Experiment erfaßten Energiebereich alle positiv geladen sind. Aus den Ergebnissen folgt zwingend, daß der Anteil der kosm. Strahlung, der die Mesonen erzeugt, überwiegend aus Protonen besteht. (Physic. Rev. [2] 73. 1226. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) 333.100

E. F. Fary und Marcel Schein, *Zersplitterungsproduktion in einer Höhe von 11 200 ft.* Die Häufigkeit starker Zersplitterungen kosm. Strahlen wurde im Gefolge extensiver atmosphär. Schauer entdeckt u. durch vier unabhängige Zähler in einer horizontalen Ebene registriert. Die Kammer, in der die Zähler sich befanden, war mit reinem Ar (50 at) gefüllt u. zuerst mit einem 7,7 cm dicken, später mit einem 12 cm dicken Pb-Mantel umgeben. Nur wenige % der starken Zersplitterungen hinter dem Pb-Mantel waren durch atmosphär. Schauer in einer Höhe von 11 200 ft. begleitet. Weil diese Zersplitterungen in der Atmosphäre zwischen Meereshöhe u. 11 200 ft. stark absorbiert werden, muß man annehmen, daß sie durch Zerfall von Mesonen mit einer Lebensdauer von weniger als 10^{-8} Sek. entstehen. (Physic. Rev. [2] 73. 1227. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) 333.100

J. Steinberger und Marcel Schein, *Berechnungen über die Mesonenverteilung am erdmagnetischen Äquator*. Das Energiespektr. in Meereshöhe u. die Abhängigkeit der Intensität der Mesonen von der Höhe wurden für den geomagnet. Äquator berechnet. Dabei waren die Annahmen ähnlich denen in früheren Berechnungen der Vff. (C. 1948. II. 1031). Das Energiespektr. stimmt roh überein mit den experimentellen Daten; das Maximum jedoch liegt bei höheren Energien als den von WILSON (Nature [London] 158. [1946.] 414) gemessenen. Dies könnte verursacht sein durch eine Produktion von Mesonen niedriger Energie in den unteren Gebieten der Atmosphäre. (Physic. Rev. [2] 73. 1227. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) 333.100

Marcel Schein und Thomas H. Carr, *Die Absorptionskurve von Mesonen auf dem Berg Mc Kinley, Alaska*. Die Durchdringungsfähigkeit der Mesonen durch 10, 20, 30, 40 u. 50 cm dicke Pb-Platten wurde in einer Höhe von 18299 ft. über dem Meeresspiegel gemessen. Dabei wurden besondere Vorsichtsmaßnahmen angewandt, um den Streueffekt klein zu halten. Die Ergebnisse zeigen, daß in dieser Höhe eine große Zahl von Mesonen eine Energie zwischen $1,5 \cdot 10^8$ eV u. $7 \cdot 10^8$ eV besitzt. Aus dem gemessenen Energiespektr. wurde die Diffusion der Mesonen zwischen den Höhen 182000 ft. u. 14250 ft. berechnet. Diese Ergebnisse zeigen, daß für die Höhe von 14250 ft. die theoret. errechnete Zahl der Mesonen zwischen 10^8 eV u. $4 \cdot 10^8$ eV beträchtlich kleiner als die im Experiment (HALL, Physic. Rev. [2] 66. [1944.] 321) wirklich gefundene ist. Daraus folgt zwangsläufig, daß eine sek. Produktion langsamer Mesonen in den unteren Gebieten unserer Atmosphäre besteht. (Physic. Rev. [2] 73. 1227. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) 333.100

Marcel Schein, *Mesonen in der Stratosphäre*. Die Arbeit enthält eine Diskussion neuerer Resultate über die Intensität u. die Produktion von Mesonen. Die Messungen wurden in der oberen Atmosphäre in Flugzeugen u. Ballonen durchgeführt. Bes. wird das Problem erörtert, ob Mesonen mit kleineren Energien als $4 \cdot 10^8$ eV in dem Primärakt der Mesonenschöpfung erzeugt werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1227. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) 333.100

Marcel Schein, *Die Natur der primären kosmischen Strahlung*. Die Durchdringungsfähigkeit u. die Schauererzeugung der Partikel der kosm. Strahlen wurden in den obersten Schichten der Atmosphäre bei einer erdmagnet. Breite von 52° Nord erforscht. Dabei fand man, daß die meisten Partikel in der Vertikalrichtung fähig sind, sehr dicke Pb-Schichten zu durchqueren. Sie können daher nicht aus Elektronen bestehen. Eine sehr große Ost-West-Unsymmetrie der harten Komponenten wurde durch den Vf. u. a. in einem Flugzeug in einer Höhe von 35000 ft. beobachtet. Dies kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß ein beträchtlicher Bruchteil der Primärstrahlen

positiv geladen ist. Die Mehrzahl der Primärpartikel sollte eine einzelne Ladung tragen, wie aus den beobachteten Werten des Breiteneffektes hervorgeht. Aus allen Beobachtungen folgt eindeutig, daß die große Mehrzahl der prim. kosm. Strahlen aus Protonen bestehen muß. (Physic. Rev. [2] 73, 1239. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) 333.100

Robert I. Hulsizer, *Die Höhenabhängigkeit von starken Stößen in Ionisationskammern*. Ionisationsstöße wurden in ungeschirmten zylindr. Ionisationskammern, die durch Ballons in Höhen bis zu 87000 ft. (20 g/cm²) getragen wurden, gemessen. Die Kammern waren konstruiert aus $\frac{1}{32}$ in. dickem Messing, ihr Durchmesser betrug 2 in. u. ihre Länge $5\frac{1}{2}$ in., sie waren gefüllt mit Ar von 6 at Druck. Die Zahl der Stöße mit einer geringeren Energie als 6,3 MeV vervierfachte sich nahezu zwischen 30000 ft. (306 g/cm²) u. 70000 ft. (45 g/cm²). (Physic. Rev. [2] 73, 1252—53. 15/5. 1948. Massachusetts Inst. of Technol.) 333.100

A. Alichanjan, A. Alichanow, W. Morosow, G. Muschelischwili und A. Chrimjan, *Das Massenspektrum der Varitronen*. (Vgl. C. 1949. I. 564.) Zur Analyse der M.-Teilchen, die als leichte u. schwere Komponente kosm. Strahlen vorkommen, wurde ein Massenspektrophotograph verwendet, der aus einem großen Magneten von 7 300 Oe im Spalt besteht u. einer Reihe von Zählrohren aus Cu von 7,6 und 20 mm Durchmesser. Die von ALICHANJAN, ALICHANOW u. WAISSENBERG 1906 entdeckten *Varitronen* bestehen aus verschied. diskreten Linien. In 3250 m Meereshöhe existieren mehr als 12 verschiedenartige Varitronen, die sich durch ihre M. unterscheiden u. sowohl positive als auch negative Ladung besitzen können. Die Varitronenmasse schwankt zwischen 100 u. 25000 Elektronenmassen. Sowohl bei der weichen als auch bei der harten kosm. Strahlung kommen Varitronen vor. Die Spektrogramme zeigen ausgeprägte Maxima u. Minima. Die Analyse des Impulsspektr. der harten Komponente (Durchgang durch eine Pb-Schicht > 5,6 cm) zeigt, daß die vom Spektrometer erfaßten Varitronen durch den Zerfall schwererer Varitronen entstehen, die bei der Bremsung in der Luft gestoppt wurden. Durch direkte Messungen wird der Unterschied zu den kosm. Strahlen schneller Protonen erwiesen. 90% aller Teilchenbahnen entsprechen Teilchen, die durch 5,6 cm Pb hindurchgehen. Aus der Best. des positiven Überschusses im Spektr. der harten Komponente kann man schließen, daß die Menge der schnellen Protonen in der kosm. Strahlung nicht weniger als 7% der Gesamtintensität beträgt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18, 673—702. Aug. 1948. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der ArmSSR.) 353.100

E. R. Mustel, *Von der Herkunft der Emissionsbanden in den Spektren neuer Sterne*. Es wird gezeigt, daß die hohe Intensität der Emissionsbanden, die in den Spektren der Novae nach dem Maximum auftreten, mit der aus der Spektralklasse ermittelten Temp. dieser Sterne gänzlich unvereinbar ist. Es ist daher anzunehmen, daß die Emission dem Austreiben von Materie aus den Novae nach dem Maximum ihren Ursprung verdankt. Das Austreiben kann sowohl aus der abgetrennten Haupthülle des Sterns wie aus der länglichen (ausgedehnten) Hülle erfolgen, die den Stern nach dem Maximum umgibt; diese beiden Möglichkeiten sowie die sich dabei abspielenden verwickelten Vorgänge werden ausführlich betrachtet. (Астрономический Журнал [Astronom. J. Soviet Union] 25, 156—67. Mai/Juni 1948. Staatl. Astronom. Sternberg-Inst.) 261.134

Armin J. Deutsch, *Das kontinuierliche Spektrum der Sonne*. Zusammenfassender Bericht mit 56 Literaturangaben. (Rev. mod. Physics 20, 388—98. April 1948. Delaware, Ohio, Perkins Observ.) 194.134

I. Ss. Schklowski, *Von der Ionisation der Sonnencorona*. Es wird gezeigt, daß die Ionisationstheorie der Corona von SAHA völlig unzureichend ist. Eine elementare Nachprüfung zeigt, daß die in der Corona beobachteten Fe-, Ni-Ionen-Konz. eine absurd hohe Neutronenkonz. in der umkehrenden Schicht zur Folge hätten; es müßten dann die Coronalinien sehr breit sein, was nicht zutrifft. SAHAs Formel wäre für ein thermodynam. Gleichgewicht anwendbar, ein solches liegt in der Corona nicht vor. Es wird sodann die Ionisation des H u. Fe in der inneren Corona besprochen u. gezeigt, daß die Hauptionisation durch Elektronenstoß erfolgt. T_e ist sehr hoch, 350 000° ist zu niedrig zur Erklärung der beobachteten Fe-Ionisation. $T_e = 700\ 000^\circ$ würde mit reichlichen Mengen FeX u. XI (WALDMEIERS „rote Gebiete“), $T_e = 1\ 400\ 000^\circ$ mit Fe XIII u. XIV („grüne Gebiete“) zu erklären sein. Für H ist N_i/N_0 um das 10⁸fache geringer als beim thermodynam. Gleichgewicht (H-Konz. 10² cm⁻³). (Астрономический Журнал [Astronom. J. Soviet Union] 25, 145—55. Mai/Juni 1948.) 261.134

M. D. O'Day und E. H. Cullington, *Hochfrequente Coroonanwendungen*. Es wird eine bei V-2-Raketenverss. gebrauchte hochfrequente Corona demonstriert. Bei Gebrauch einer solchen Corona kann die Atmosphäre mittels Spektrographen in verschied.

Höhen studiert werden. Ein kleiner Hochfrequenzübertrager von 1 kW wird zur Anregung verwendet. (Physic. Rev. [2] 73, 543, 1/3. 1948. Air Material Command, Cambridge Field Station.) 286.134

A. Vassy und E. Vassy, *Ozon und Nordlichtspektrum*. 1941 haben Vff. eine Theorie veröffentlicht, nach der die Schichtdicke des atmosphär. Ozons nach Jahreszeit u. geograph. Breite verschieden sein muß u. in Polnähe im Winter nahezu Null wird. Dies wurde später durch Messungen in Tromsö bestätigt. Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß dadurch Beobachtungen am Nordlichtspektrum (z. B. der Linie 2972 Å) möglich werden, die bisher durch Ozonabsorption verhindert wurden. (Nature [London] 161, 566, 10/4. 1948. Paris, Faculté des Sci., Physique de l'Atmosphère.) 345.134

Hans G. Macht, *Das „absolute Quadrupolmoment“*. — *Eine magnetostatische Fundamentalgröße und ihre geophysikalische Bedeutung*. (Z. Naturforsch. 3a, 189—95. April 1948.) 110.134

J. Bardeen und C. H. Townes, *Korrekturen 2. Ordnung an Quadrupoleffekten in Molekülen*. Die Existenz einer Quadrupolwechselwrg. zwischen Kern u. Elektronenhülle führt zu einer Linienaufspaltung in Molekülrotationsspektren (CASIMIR, Interaction between atomic nuclei and electrons, Haarlem 1936). Geringe Diskrepanzen zwischen der CASIMIRSchen Theorie u. Messungen an BrCN, JCl und JCN können durch Berechnung von Energiestörungen 2. Ordnung aufgeklärt werden. (Physic. Rev. [2] 73, 627—29, 15/3. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 309.136

R. Maeder und E. Miescher, *Das Absorptionsbandenspektrum von Schwefel im Schumanngebiet*. Wegen einiger Unstimmigkeiten bei der Deutung der UV-Spektren von S₂, Se₂ u. Te₂ wird das S₂-Spektrum im fernen UV zwischen 1600 u. 1900 Å mit einem Im-Vakuum-Gitterspektrographen neu aufgenommen. 2 Bandensysteme werden beobachtet, von denen das kurzwelligere aus 3 Gruppen zu bestehen scheint. Bei beiden Systemen sind die Schwingungskonstanten des niedrigeren Niveaus in Übereinstimmung mit dem Grundzustand von S₂. Die hohe Intensität der Banden weist auf einen Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität hin. Da der Grundzustand ³Σ_g[−] ist, könnte der obere Zustand ³Σ_u[−] oder ³I_u sein. (Nature [London] 161, 393, 13/3. 1948. Basel, Univ., Physikal. Inst.) 345.136

W. C. Price, *Das Absorptionsspektrum von Diboran*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1948. I. 528 referierten Arbeit. (J. chem. Physics 16, 894. Sept. 1948.) 110.136

Albin Lagerqvist, *Das Bandenspektrum von Berylliumoxyd zwischen 10 000 und 11 600 Å*. Gemessen wurde das infrarote Spektr. von BeO zwischen 10000 Å u. 11 600 Å. Drei neue Banden wurden analysiert. Ihre Ursprünge liegen bei 10826,63 Å, 11 234,56 Å u. 10344,70 Å. Für die Ursprünge des II-Σ-Systems wurde eine neue Bandformel ausgearbeitet. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B 34, Nr. 23, 1—6. April 1948.) 110.136

P. R. Weiss, *Mikrowellenspektroskopie paramagnetischer Salze. Das Spektrum des Chromalauns*. Messungen der Resonanzabsorption von Chromalaun werden analysiert u. die Aufspaltung des niedrigsten Niveaus Cr³⁺ durch die elektr. Felder im Kristall quantitativ abgeschätzt. Die Annahme eines kleinen zylindrischen Feldes, zusätzlich zu dem großen kub. Feld genügt, um die Struktur der Absorptionskurve u. die Größe der Aufspaltung von 0,15 ± 0,01 cm^{−1} zu erklären. Die Meßmeth. läßt sich auch bei anderen Salzen, z. B. Eisenalaun u. hydratisiertem GdSO₄, anwenden. (Physic. Rev. [2] 73, 470—76, 1/3. 1948. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Physics Dep.) 296.136

Marie Freymann, *Über die Beobachtung und den Ursprung einer Aufspaltung von 30 cm^{−1} der Elektronenbanden von Uranyl-salzen*. Die Aufspaltung von etwa 30 cm^{−1} wird für zahlreiche Fluoreszenz- u. Absorptionsbanden beim Acetat, Nitrat, Chlorid u. Fluorid beobachtet. Am wahrscheinlichsten ist eine Zuordnung dieser Frequenz zu einer Eigenschwingung des Kristallgitters. Da diese Schwingung mittels des RAMAN-Effekts infolge des Untergrunds nicht nachgewiesen werden konnte, soll im Ultrarot versucht werden, die Schwingung in Absorption in der Gegend von 330 μ nachzuweisen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 332—34, 26/1. 1948.) 286.136

B. Vodar und S. Robin, *Ultraviolettabsorptionsspektren von in komprimierten Gasen gelösten Substanzen*. (Vgl. C. 1947, 1824.) Neuere Unters. über die von ROBIN, VODAR u. PHILBERT (vgl. l. c.) beobachtete UV-Absorption von komprimiertem N₂ oberhalb Drucken von 600 kg/cm² ergaben, daß es sich nicht um einen spezif. Effekt des Druckes handelt. Verss. mit besonders gereinigtem N₂ u. bes. vorsichtigen Vers.-Bedingungen ergaben, daß oberhalb 2000 Å prakt. keine Absorption stattfindet. Es wird gezeigt, daß

die beobachtete Absorption hervorgerufen wird durch sehr kleine Mengen von Verunreinigungen in dem betreffenden Gas, wobei sich das Gas als ein nichtpolares Lösungsm. verhält. Der Effekt wurde beobachtet durch geringste Verunreinigungen von Öl (aus der Hochvakuumdiffusionspumpe) sowie durch sehr kleine Mengen Anthracen u. Phenanthren. Vff. bestimmten der Größenordnung nach die in dem gesättigten Gas gelöste Menge Phenanthren durch Vgl. der Spektren der Lsgg. in dem komprimierten Gas u. von Lsgg. von Phenanthren in Cyclohexan. Es ergab sich hierbei für die Menge gelösten Phenanthrens in dem Gas 1: 150 000 in Gew.-Teilen des komprimierten Gases. Von anderen Gasen erwies sich Ar im komprimierten Zustand als ein besseres, H₂ als schlechteres Lösungsmittel. (J. chem. Physics 16. 996—97. Okt. 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Physique-Enseignements.) 110.136

Marc Barbaron, *Anwendung der Lorentz-Lorenzschen Gleichung auf Krystalle*. Bei Anwendung der Formel von LORENTZ-LORENZ auf Krystalle ist eine Polarisierbarkeit α anzunehmen, die dem gebundenen (u. nicht dem freien) Atom zukommt. Ferner ist dem LORENTZ-Feld $E + (4\pi/3)P$, das auf ein Ion wirkt, ein Korrektionsbeitrag zuzufügen, der anisotrop sein kann. Es fragt sich nur, ob dieser Beitrag proportional zu P , E oder $E + (4\pi/3)P$ ist. Vff. gibt Gründe an für eine Bevorzugung der letzten Größe. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1810—12. 31/5. 1948.) 244.139

George J. Neuerburg, *Einflüsse der Drehung von Objektiven auf die optischen Eigenschaften von undurchsichtigen Mineralien im polarisierten Licht*. (Amer. Mineralogist 33. 496—502. Juli/Aug. 1948. Moscow, Id., Univ.) 110.139

René de Malleman und François Suhrer, *Magnetisches Rotationsvermögen des Titanchlorids*. Es wurde die VERDEERSche Konstante Λ von fl. TiCl₄ bei Zimmertemp. zu $\Lambda = -2,80 \cdot 10^{-6}$ u. für gasförmiges TiCl₄ bei 98° u. 191 mm Druck zu $\Lambda = -2,42 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Die Messungen wurden mit gelbem Licht von $\lambda = 578 \mu$ durchgeführt. Das Verhältnis $\Lambda_{\text{Dampf}} : \Lambda_{\text{flüssig}} = 0,87 \pm 0,02$ ist nicht so niedrig, wie theoret. zu erwarten war. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 546—47. 13/9. 1948.) 296.139

G. Scheibe, *Wechselseitige Bindung und Energieübertragung in flüssiger Phase*. Der Mechanismus der Energieübertragung, der zuerst an biol. Systemen festgestellt worden war, konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Vff. bespricht zunächst an Hand einiger Modelle (bes. an Hand des Farbstoffs 1.1'-Diäthyl-5.6.6'-trimethylpseudoisocyanin) den Energieleitungsvorgang. Nach Ansicht des Vff. erfolgt die Energieübertragung bei „reversiblen Farbstoffpolymerisaten“ durch Kopplung von Elektronenoscillatoren. Nach RIEHL (C. 1937. II. 2792; 1940. II. 2861) erfolgt bei Krystallphosphoren die Energieübertragung durch Elektronenleitung. Es ist bei der Energieübertragung zu unterscheiden zwischen dem eigentlichen Leitungsvorgang u. der Energieabgabe an das Acceptormolekül. Es wird gezeigt, daß in Lsgg. Mol.-Verbb. mit sehr kleiner Affinitätskonstante existieren können. Bei solchen kann der eine Partner Lichtenergie aufnehmen u. sie an den anderen abgeben, der sie zu einem chem. Vorgang verwendet oder in Wärme verwandelt. Es kann aber auch der Fall eintreten, daß eine Mol.-Verb. vorliegt u. trotzdem eine Energieabgabe an das Acceptormol. nicht erfolgt; die eingestrahlte Energie vielmehr wieder ausgestrahlt wird. Besprochen werden zum Schluß die Bedingungen für die Bldg. der Mol.-Verbindungen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 283—91. Dez. 1948. München.) 110.140

Dietrich Meyer, *Zur Frage der Wechselwirkung zwischen Leuchtelektronen und Krystallgitter*. Absorptionsmessungen am krystallinen Nd₂Zn₃(NO₃)₁₂ · 24 H₂O. Es wurde das Absorptionsspektr. von krystallinem Nd₂Zn₃(NO₃)₁₂ · 24 H₂O im Spektralbereich der Liniengruppen D, D' u. E bei 62,5, 80 u. 140° K untersucht. An der Gesamtabsorption sind Übergänge mit Änderung des Schwingungszustandes im Krystallgitter mit etwa 80% beteiligt. Auch in der wohlabgeschränkten 4 f-Schale des Nd⁺⁺⁺-Ions kann nur etwa jeder fünfte Absorptionsakt ohne Beteiligung von Gitterschwingungen ablaufen. Die Gesamtabsorption der Gruppen D u. D' nimmt proportional der Wurzel aus der Temp. zu. Diese Zunahme wird in Übereinstimmung mit der Theorie von VAN VLECK über die elektr. Dipolstrahlung bei 4 f^o—4 fⁱ-Übergängen in Krystallen auf eine Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit zurückgeführt. Diese Zunahme erfolgt etwa in gleichem Maße bei den Elektronensprunglinien u. Linien mit Anregung äußerer Gitterschwingungen; die Wahrscheinlichkeit für die Anregung innerer Schwingungen des NO₃-Ions durch Lichtabsorption in der 4 f-Schale des Nd⁺⁺⁺-Ions dagegen hängt prakt. nicht von der Temp. ab. Die Linien verschieben sich mit wachsender Temp. nach langen Wellen, die Halbwertsbreite nimmt mit der Temp. zu, u. die Linienform läßt sich durch den Mechanismus des gedämpften Oscillators beschreiben. (Ann. Physik [6] 2. 330—44. 1948. Düsseldorf-Kaiserswerth.) 110.140

Ferd E. Williams, *Theorie der Lumineszenz von Ionenphosphoren*. Die Radian angeregter Zustände von Ti⁺ u. Mn⁺⁺ werden näherungsweise berechnet u. Kurven der

potentiellen Energie für die n. u. angeregten Zustände dieser Ionen im KCl- u. ZnF₂-Gitter konstruiert. Bestimmte Korrekturen werden angebracht. Je nach dem Ziel der Rechnungen kann man mit einer gewissen Berechtigung das ganze Gitter frei expandierend oder die nächsten Nachbarn des aktivierenden Ions festgehalten annehmen. Auf einen neuen Mechanismus für den Einfangeffekt von Elektronen wird hingewiesen. Verschied. Kriterien für Lumineszenz werden angeführt u. einige bedeutsame Experimente vorgeschlagen. (Physic. Rev. [2] 73. 1257—58. 15/5. 1948. General Electric Co.) 283.140

M. H. F. Wilkins und G. F. J. Garlick, *Beziehung zwischen Photoleitung und Lumineszenz in Zinksulfid*. Die Helligkeit des Nachleuchtens eines erregten ZnS-Cu-Phosphors in Abhängigkeit von der Temp. bei gleichmäßiger Erwärmung (glow-Kurve nach RANDALL u. WILKINS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 184. [1945.] 366) wird unter verschied. Erregungsbedingungen gemessen. Daraus wird geschlossen, daß ein großer Teil der bei der Erregung von den Leuchtstellen abgelösten Elektronen an diesen u. nicht, wie meist angenommen, an räumlich davon getrennten Haftstellen, gespeichert wird, daß sie sich also nicht durch den Kristall bewegen. Die Messungen deuten ferner neuerlich auf das Vorhandensein eines Haftstellen-Spektrums hin. (Nature [London] 161. 565—66. 10/4. 1948. London, Kings Coll.; Wheatstone Labor., Birmingham, Univ., Phys. Dep.) 264.140

H. Kallmann und R. Warminsky, *Über die Lichtanregung von Cadmiumsulfidkristallen durch α -Teilchen und Elektronen*. An größeren plattenförmigen CdS-Kristallstücken wurde die Lichtemission bei Anregung durch α -Teilchen u. Elektronen untersucht. Mit etwas Ag-Zusatz hergestellte Kristalle zeigten ein intensives rotes Leuchten bei 7500 Å. Die Intensität dieser Lumineszenz war annähernd so groß (80%) wie bei ZnS-Ag, die absol. Lichtausbeute von CdS-Kristallen betrug bei α -Teilchenerregung 19%. An CdS-Kristallen, die ohne Ag hergestellt waren, wurden sehr unterschiedliche Leuchtintensitäten beobachtet; das Maximum der Emissionsbande lag teilweise im nahen Ultrarot. Aus Messungen der Anregung mit einzelnen α -Teilchen ergaben sich für die Lichtblitze Zeitdauern von $2 \cdot 10^{-4}$ Sek. (bei ZnS-Ag $< 10^{-5}$ Sek.). Im Gegensatz zu feinkristallinen Leuchtstoffschichten kann man bei diesen durchsichtigen CdS-Kristallstücken Streuung u. Absorption vernachlässigen; dagegen muß beachtet werden, daß das Licht hauptsächlich an den schmalen Randflächen austritt, eine Folge häufiger Totalreflexion. Unterss. über den Zusammenhang zwischen Lichtemission u. Leitfähigkeit haben ergeben, daß nur Kristalle mit starker Lumineszenz auch ein gutes Leitvermögen aufweisen (vgl. hierzu C. 1949. II. 182). (Ann. Physik [6] 4. 57—60. 1948. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem.) 283.140

Martin Deutsch, *Hochwirksame, schnell arbeitende Scintillationszähler für β - und γ -Strahlen*. Es wurden die von KALLMANN angegebenen Zähler untersucht u. gefunden, daß jedes Elektron, falls es genügend Energie in den Schirm bringt (etwa 0,15 MeV bei Zimmertemp. u. 0,05 MeV bei Trockeneistemp.), gezählt wird. Einige cm dicke Schirme geben eine Ausbeute von etwa 20% (bei Anwendung von 1,2 MeV- γ -Strahlen) u. mehr. Die Auflösungszeit der Koinzidenzen ist kleiner als $0,1 \mu$ Sek. Festes Bzl. kann ebenso gut verwendet werden wie Naphthalin. α - u. β -Bromnaphthalin u. 1,4-Dibrombenzol sind als Schirmmaterial nicht wirksam. (Physic. Rev. [2] 73. 1240. 15/5. 1948. Cambridge, Mass. Massachusetts Inst. of Technol.) 286.140

R. E. Burk and O. Grummitt, *Chemical architecture*. New York: Interscience Pub. 1948. \$4,50.

Karl Kelchner Darrow, *Atomic energy; being the Norman Wait Harris Lectures delivered at Northwestern University*. New York: Wiley. 1948. (80 S. m. Abb. u. Diagr.) § 2,—.

Wolfgang Finkelnburg, *Einführung in die Atomphysik*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1948. (VIII + 339 S. m. 193 Abb.) DM 28,—.

Otto Hahn, *Die Kettenreaktion des Urans und ihre Bedeutung*. (Erw. Fassg. d. Vortr. auf d. Ingenieurwiss. Tagg. d. Vereins Dt. Ing. 18.—20. 9. 47.) Düsseldorf: Deutscher Ingenieur-Verl. 1948. (46 S. m. Abb.) DM 3,90.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Rudolf Fleischmann, *Zur maßsystemanpassungsfähigen Schreibweise der Elektrodynamik*. Um Naturgesetze maßunabhängig schreiben zu können, werden unter Spezialisierung auf die Elektrodynamik folgende Konstanten eingeführt: das Verhältnis von elektr. (magnet.) Fluß zur Elektrizitätsmenge (magnet. Polstärke), der Ausgleichsfaktor, der die beiden Seiten einer MAXWELLSchen Gleichung verknüpft, die dimensionierte DE. (Quotient aus Verschiebungs- u. Feldstärkevektor) u. die dimensionierte Permeabilität (Quotient aus Induktions- u. Feldstärkevektor des leeren Raumes). Die Grundformeln werden mit diesen Einführungen angeführt. (Z. Naturforsch. 3a. 492—95. Aug./Nov. 1948. Hamburg, Physikal. Staatsinst.) 298.160

Karl F. Herzfeld, *Die Wellengleichung für dispergierende Medien*. In einem Medium mit Dispersion schreibt man die DE. ϵ als abhängig von der Frequenz. Es ist aber nicht ganz folgerichtig, in ϵ eine bestimmte Zeitabhängigkeit vorauszusetzen u. trotzdem eine Differentialgleichung mit der Zeit als einer unabhängigen Variablen zu schreiben. Vf. zeigt, wie dieser Fehler vermieden werden kann. (Ann. Physik [6] 3, 69—71. 1948.) 388.161

Richard L. Schupp und Reinhard Mecke, *Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe*. II. Mitt. *Polarisation und Dipolmoment von monomeren Phenol und Wasser*. (I. vgl. C. 1948, II. 1215.) Mit der in der I. Mitt. beschriebenen App. werden Dipolmomentbestimmungen an hochverdünnten Lsgg. durchgeführt. Die Genauigkeit der DE.-Messung ist durch die beim Ansetzen der Lsgg. nicht ganz zu vermeidende unkontrollierbare W.-Aufnahme der Lösungsmittel aus der Luft begrenzt. Eine kontinuierlich arbeitende Trockenapp. für Lösungsmittel wird beschrieben. Ergebnisse: W. in Bzl. u. CCl_4 : $\mu = 1,83 \pm 0,04$; kein Lösungsmiteleinfluß feststellbar. Phenol: in Cyclohexan $\mu = 1,32$; in CCl_4 $\mu = 1,45$; in Bzl. $\mu = 1,52$; alle Werte $\pm 0,03$; keine Temp.-Abhängigkeit des in CCl_4 gemessenen μ im Bereich von 10—60°. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 54—60. März 1948.) 292.161

J. C. van Vessem und J. M. Bijvoet, *Die Messung der Dielektrizitätskonstante pulverförmiger, regulärer, kristalliner Stoffe*. Bei der Messung der DE. eines Pulvers muß der Einfl. der Korngröße berücksichtigt werden. Während für Werte von ϵ_1/ϵ_2 bis 3 besondere Vorsichtsmaßnahmen nicht erforderlich sind, kann bei Werten bis 6 dieser Einfl. durch Anwendung eines großen Kondensators von 500 cm³ u. eines feinkörnigen Pulvers (0,02 mm) ausgeschaltet werden. Infolge der Nichtberücksichtigung des Korngrößeneinfl. sind frühere Messungen verschied. Autoren unzuverlässig. Messungen der DE. von gepulvertem NaCl u. KCl bei verschied. Füllanteil u. unter ideellen Bedingungen der Korngrößeneinheitlichkeit sowie von NH_4Cl u. KCl, die in CCl_4 - C_6H_6 -Gemischen schweben, zeigen, daß die Formel nach BÖTTCHER u. WIENER-BRUGGEMAN gute Übereinstimmung zwischen gemessenen u. berechneten ϵ -Werten ergibt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 191—96. März 1948. Utrecht, Univ.) 116.161

N. A. Kapzow, *Physik der elektrischen Gasentladung während der letzten dreißig Jahre in der UdSSR*. Übersicht über die Tätigkeit verschied. russ. Forscher. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 35, 329—51. Juli 1948.) 421.163

G. W. Spiwak und Je. L. Stoljarowa, *Elektronenoptische Effekte bei der Entwicklung des Plasmas*. Unter dem Einfl. einer magnet. Linse ist das Zündpotential in einer langen Röhre in period. Weise vom Elektrodenabstand abhängig. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18, 279—88. März 1948. Moskau, Univ., Wiss. Forschungs-Inst. für Physik.) 421.163

Théodore V. Ionescu, *Die Energieabsorption durch negative Ionen*. (Vgl. C. 1945, II. 765.) Im Anschluß an Verss. mit H_2 -Entladungsröhren in magnet. Feldern hoher Frequenz ($\omega/2\pi$) wird theoret. die Absorption der elektromagnet. Energie durch die negativen H_2 -Ionen berechnet. Das Elektron des Mol.-Ions befindet sich in dem magnet. Feld der Kerne u. wird dann dem äußeren Feld ausgesetzt. Unter dessen Einfl. vollzieht es eine Präzessionsbewegung ($\omega_H/2\pi$), die Energie verbraucht. In den entsprechenden Bewegungsgleichungen spaltet die wirksame äußere Feldkomponente in 2 Felder von entgegengesetztem Sinne auf. Daraus ergeben sich 2 magnet. Momente für die Ionen im cm³. Durch eine geometr. Betrachtung lassen sich schließlich formal 2 Ströme entgegengesetzten Vorzeichens in 2 Kreisen errechnen, deren Selbstinduktion, Widerstand u. elektromotor. Kraft erhöhte Werte bei Frequenzen von $(\omega_H - \omega)/2\pi$ bzw. $(\omega_H + \omega)/2\pi$ haben. Die negativen Ionen verhalten sich also in einem magnet. Wechselfeld wie diese Ströme. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1005—07. 22/3. 1948.) 235.163

T. Holstein, *Einsparung der Resonanzstrahlung in Gasentladungen*. Es wird eine Integralgleichung für die Konz. der angeregten Atome angegeben u. mittels einer Variationsmeth. gelöst, wobei der Maximalwert einer charakterist. Funktion direkt den Anteil der angeregten Energie gibt, die ausgestrahlt wird. (Physic. Rev. [2] 73, 1245—46. 15/5. 1948. Westinghouse Res. Labor.) 286.163

G. Medicus, *Über die Elektronennachlieferung bei Entladungen in Molekülgasen*. Die Arbeit dient der Klärung der Elektronennachlieferungsverhältnisse im Feld koxialer Zylinder (bes. im Hinblick auf den Coronastabilisator u. das GEIGER-MÜLLERsche Zählrohr) u. im homogenen Feld. Es wird gezeigt, daß für die Elektronennachlieferung in „n.“ Gasentladungen in H_2 — u. voraussichtlich in allen unedlen Gasen mit kleiner Elektronenaffinität — hauptsächlich die Stoßionisierung der posi-

tiven Ionen sowie die Elektronenauslösung durch Photonen bei ihrem Auftreffen auf die Kathode, nicht aber die Auslösung durch positive Ionen aus der Kathode maßgebend sind. In neuerer Zeit wurden Einwände dagegen erhoben, daß der TOWNSENDSCHE β -PROZESS, d. h. die Stoßionisierung der positiven Ionen, unter n. Bedingungen bei der TOWNSEND- u. der Glimmentladung ausschlaggebend sei. Es erscheint dem Vf. als möglich, diese Einwände durch eine Modifizierung der ursprünglichen einfachen TOWNSENDSCHE Annahme, die sicher nicht richtig ist, zu entkräften. Bei diesem modifizierten β -Prozess wird angenommen, daß die kinet. Energie der Ionen zunächst auf neutrale Teilchen übergeht, die dann ihrerseits erst stoßionisieren. Das sichtbare Coronallicht wird als „Ionenlicht“ gedeutet, d. h. als mit den β -Prozessen im Zusammenhang stehend. Die Unters. wird durch zahlreiche krit. Bemerkungen u. Fehlerbetrachtungen ergänzt. (Z. angew. Physik 1. 106—36. 20/7. 1948. München.)

283.163

H. ISRAËL, *Zum Ionisationsgleichgewicht in atmosphärischer Luft*. GISH u. SHERMAN (Int. Assoc. terrestr. Magnetismoelectr. Washington Assembly. 1939. Sept.) fanden bei einer Zusammenstellung der aus experimentellen Unters. abgeleiteten Wiedervereinigungskoeffizienten in atmosphär. Luft beträchtliche Differenzen. Zu ihrer Aufklärung berechnet der Vf. die Halbwertszeit für die Wiedervereinigung sowohl der Grobionen wie der Kleinionen u. findet für die Kleinionen $T = 1$ Sek., für die Grobionen $T = 330$ Sekunden. Um in einem vorgegebenen Aerosol Ionisationsgleichgewicht entstehen zu lassen, muß es ohne Zufuhr u. Entzug von Grobionen u. Kernen bei konstanter Ionisierungsstärke mindestens eine halbe Stde. sich selbst überlassen bleiben. Da diese Bedingung in der freien Atmosphäre kaum zu erfüllen ist, können die Wiedervereinigungskoeffizienten nur durch Laboratoriumsverss. ermittelt werden. (Meteorol. Rdsch. 1. 344. Mai/Juni 1948. Buchau a. F., Deutscher Meteorolog. Dienst.) 194.163

W. N. English, *Positive und negative Corona in Luft bei der Anordnung Spitze gegen Platte*. Ausführliche Unters. positiver u. negativer Coronaerscheinungen in Luft bei Drucken von 210—760 mm Hg. Mit einer polierten Platinspitze von 0,19 mm Krümmungsradius u. unter Zuhilfenahme zahlreicher Oscillogramme wird die Dauer der positiven Vorentladung zu $0,4 \mu\text{Sek.}$, die der einzelnen Durchbrüche zu $0,8 \mu\text{Sek.}$ gemessen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen kleine Unterschiede in der Druckabhängigkeit für positive u. negative Spitze u. befolgen abschnittsweise das OHMSSCHE Gesetz. Unter sonst gleichen Umständen sind die negativen Ströme immer größer. (Physic. Rev. [2] 74. 170—78. 15/7. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Physics.) 298.163

L. B. Loeb und W. N. English, *Positive und negative Corona bei der Anordnung Spitze gegen Platte*. Bei Gasdrucken zwischen 205 u. 760 mm Hg sind die Anfangsglimmspannungen nahezu ident., die Strom-Spannungs-Charakteristik für negative Spitze liegt immer über der für positive Spitze. Der Einfl. der Oberflächenbeschaffenheit der Spitze fälscht leicht die Messungen. Die Druckabhängigkeit der Anfangsglimmspannung ist für positive Spitze linear, für negative Spitze gekrümmt. Für nicht metall. Spitzen wie FeS u. CuO ergeben sich unerwartete Unterschiede bei Atmosphärendruck. (Physic. Rev. [2] 73. 532. 1/3. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 298.163

L. H. Germer und F. E. Haworth, *Niederspannungsentladung zwischen sehr nahen Elektroden*. Kurze Erläuterung zu der bekannten Materialwanderung von der Anode zur Kathode bei nicht schwingenden Kondensatorentladungen zwischen 15 u. 60 V. Die beobachteten Entladungszeiten von rund 10^{-7} Sek. u. Stromstärken bis zu 20 000 Amp lassen einen reinen Feldemissionsmechanismus als unwahrscheinlich erscheinen; vielmehr muß ein lawinenartiger Mechanismus statthaben, der zwar durch Feldemission ausgelöst, dann aber durch die dabei gebildeten Ionen unterstützt wird. (Physic. Rev. [2] 73. 1121. 1/5. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 298.163

R. R. Newton, *Elektronenbefreiung durch Ionen in starken Feldern*. Befindet sich ein Ion hinreichend dicht an einer Metalloberfläche, so bildet sich ein Paß im Potentialwall aus, der zu der dem Metall abgewandten Seite des Ions führt, so daß ein Metall-elektron bei hinreichend starken Feldern ohne Neutralisierung des Ions entweichen kann. Dieser Sachverhalt wird für eine Feldstärke von $2,5 \cdot 10^7$ V/cm u. für verschied. Ionenabstände (zwischen 6 u. 10 \AA) durchgerechnet; die Anzahl der jeweils befreiten Elektronen wird tabellar. zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] 73. 1122. 1/5. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 298.165

D. A. Wright, *Austrittsarbeit und Energieniveau in Isolatoren*. Die Energien des noch aufgefüllten u. des Leitungsbandes werden für einige Isolatoren abgeschätzt. Für BaO , SrO , CaO , MgO u. BeO liegt die untere Grenze des Leitungsbandes wesent-

lich höher als für AgBr, ZnO u. ZnS. Die sich daraus ergebenden Folgerungen werden hauptsächlich für BaO u. SrO in bezug auf therm. u. Sekundäremission sowie Photoleitfähigkeit kurz diskutiert. (Proc. phys. Soc. 60. 13—22. Jan. 1948. Wembley, England, General Electric Co., Labor.) 298.165

William Miller, *Frequenzspektrum des Störgeräusches in Kristallgleichrichtern*. Bericht über einige nicht recht gelungene Ansätze, das umgekehrt proportional zur Frequenz variierende Störgeräusch in Kristalldetektoren theoret. zu begründen. (Physic. Rev. [2] 73. 1257. 15/5. 1948. Univ. of Pennsylvania.) 298.165

I. M. Schmuschkewitsch, *Die Frequenzabhängigkeit des Kontaktwiderstandes von Halbleitern*. Es werden theoret. die Änderungen der Elektronenkonzentrationsverteilung u. des Feldes in einem chem. einheitlichen Halbleiter, der sich im Kontakt mit einem Metall befindet, beim Durchgang eines nieder- u. hochfrequenten Stromes geringer Amplitude betrachtet u. es wird gezeigt, daß für hohe Frequenzen der Kontaktwiderstand nach einem $\omega^{-1/2}$ -Gesetz fällt bei einer Phasenverschiebung zwischen Strom u. Spannung von 45°. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 462—74. Mai 1948. Leningrad, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 421.165

N. D. Morguliss, *Zur Frage der Ionisation von Atomen und der Neutralisation von Ionen an der Oberfläche einer Halbleiterkathode*. Statt der für Halbleiterkathoden nicht mehr zutreffenden Formel von SAHA-LANGMUIR werden andere Näherungsformeln angegeben. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 567—72. Mai 1948. Kiew, Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 421.165

A. N. Arsenjewa-Heil, *Versuche zum äußeren Photoeffekt bei Halbleitern*. Nach der von ЛУКИНСКИ („Über den Photoeffekt“; russ. 1933) entwickelten Meth. werden Te, Si, InSe (Defektleitronenleitung); CdSe + Cd u. Ag im Bereich $\lambda = 230—265 \mu\mu$ untersucht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 62. 47—50. 1/9. 1948. Leningrad, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 421.165

S. Bloomenthal, *Brückenwerte von β für nichtohmige Scheiben*. Wenn der nichtohmige Charakter von Kontakten zwischen Siliciumcarbidkristallen bedingt wird durch eine dünne Schicht von SiO₂ auf den Kristallen, dann sollte die Rk. zwischen Ferroxyd u. SiO₂ die elektr. Charakteristik beeinflussen. Zu diesem Zweck wurde β nach der Brückenmeth. von BAKER bestimmt unter Verwendung von nichtohmigen Scheiben, die hauptsächlich aus SiC bestanden. Für β aus der Beziehung $E = CI^\beta$ aus 0,75·0,05 in. großen Scheiben, die 0, 2^{1/2}, 5, 7^{1/2} u. 10% Fe enthielten u. einer Wärmebehandlung unterworfen worden waren, wurden nach der Brückenmeth. Werte von 0,26; 0,28; 0,31; 0,32 u. 0,34 erhalten. Der direkte Strom bei 53 V war etwa 1 mAmp; Werte für β aus Gleichstrommessungen lagen niedriger als die nach der Brückenmeth. bestimmten Werte. (Physic. Rev. [2] 73. 1231. 15/5. 1948. Chicago, Automatic Electric Co.) 110.165

F. Möglich und R. Rompe, *Der magnetische Schwellenwert in der Theorie der Supraleitung*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit der Vff. (C. 1947. 1548), nach der die Erscheinungen der Supraleitung bei Berücksichtigung der Wechselwrkg. zwischen Elektronen u. Ionen aus der Integration der Bewegungsgleichungen des Elektronenplasmas resultieren, wird hier gezeigt, wie aus den Bewegungsgleichungen des Plasmas eine Abschätzung für den magnet. Schwellenwert am absol. Nullpunkt gegeben werden kann. Dabei zeigt sich, daß die von LONDON aufgestellte Beziehung zwischen Stromdichte u. Vektorpotential nur insoweit eine Lösung der Bewegungsgleichungen des Plasmas ist, als die kinet. Energie der Driftgeschwindigkeit der Elektronen vernachlässigbar klein ist. (Ann. Physik [6] 3. 322—26. 1948. Berlin-Buch, Inst. für Festkörperforschung der Deutschen Akad. der Wiss.; Berlin, Univ., Inst. für theoret. Phys. u. II. Physikal. Inst.) 319.166

M. v. Laue, *Londons Theorie für nichtkubische Supraleiter*. Veranlaßt durch Messungen von SHOENBERG (Eindringtiefe für Hg verschieden je nach Meßmeth.) zeigt Vf., daß sich die Supraleitkonstante λ als ein Tensor auffassen läßt. Die wesentlichen Leistungen der LONDONSCHEN Theorie gehen damit nicht verloren, für den MEISSNER-Effekt u. für die Thermodynamik des Überganges dünner Supraleiter in den normalleitenden Zustand ergeben sich jedoch, abgesehen von einigen einfachen Fällen, Komplikationen. (Ann. Physik [6] 3. 31—39. 1948.) 388.166

D. K. C. MacDonald und K. Mendelssohn, *Der elektrische Widerstand der Alkalimetalle unterhalb 20° K*. Der Bereich zwischen 4 u. 20° K ist wichtig, um das Gesetz der Widerstandsänderung mit der Temp. zu überprüfen. Nur bei Na besteht Überein-

stimmung zwischen Theorie u. Beobachtung. Bei den anderen Alkalimetallen werden die Anomalien mit einer Verzerrung der FERMI-Oberfläche erklärt. Bei bestimmten Temp. treten in den Kurven Sprünge auf, bei Kalium zwischen 9 u. 14° K. Eine solche Strukturabhängigkeit ist auch bei einigen Schwermetallen beobachtet worden. (Nature [London] 161, 972—73. 19/6. 1948. Oxford, Clarendon Labor.) 382.166

A. B. Pippard, *Die Oberflächenimpedanz von Supraleitern und normalen Metallen bei hohen Frequenzen. I. Mitt. Der Widerstand bei supraleitendem Zinn und Quecksilber bei 1200 MHz.* Sn- u. Hg-Proben mit der Grundform einer dünnen, an einem Ende offenen, am anderen Ende geschlossenen langen Drahtschleife werden in einen Hohlzylinder gebracht, der als Hohlraumswinger erregt wird. Gemessen wird die Halbwertsbreite der Resonanzkurve, aus der in bekannter Weise der Widerstand bestimmt werden kann. Fehlermöglichkeiten u. ihre Vermeidung werden ausführlich besprochen. Es zeigt sich, daß beim Übergang in den supraleitenden Zustand der OHMSche Widerstand bei 1200 MHz nicht verschwindet, sondern mit fallender Temp. bei Sn einem endlichen Grenzwert zuzustreben, bei Hg langsam gegen Null zu gehen scheint. In Übereinstimmung mit älteren Unterss. ist bei Sn (u. etwas schwächer ausgeprägt bei Hg) der Stromverdrängungseffekt oberhalb des Sprungpunktes größer, als ihn die klass. Theorie voraussagt. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191, 370—84. 18/11. 1947. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor., Clare Coll.) 298.166

A. B. Pippard, *Die Oberflächenimpedanz von Supraleitern und normalen Metallen bei hohen Frequenzen. II. Mitt. Der anomale Skineffekt in normalen Metallen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die in der ersten Arbeit bereits erwähnte Anomalie der Stromverdrängung wird näher untersucht. Nach Ausschaltung u. Abschätzung des Einfl. der Oberflächenrauigkeit zeigen Messungen an Ag, Au u. Sn, daß die Stromverdrängungsleitfähigkeit prakt. unabhängig von der spezif. Gleichstromleitfähigkeit wird (prakt. hergestellt durch Variierung der Temp.), wenn die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen hinreichend groß wird. Die zur Erklärung dieses Phänomens vorgetragene Kritik der klass. Stromverdrängungstheorie setzt an dem Punkt ein, daß die n. Auflösung der MAXWELLSchen Gleichungen nach dem Vektor der elektr. Feldstärke nur gültig ist, so lange die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen klein gegen die Eindringtiefe des elektr. Feldes bleibt. Die Durchrechnung mit einer entsprechend modifizierten Feldgleichung findet zwar keine strenge Lösung, zeigt aber den Weg zu einem einfachen Modell, an dem der experimentelle Befund wenigstens qualitativ nachgewiesen werden kann. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191, 385—99. 18/11. 1947. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor., Clare Coll.) 298.166

A. B. Pippard, *Die Oberflächenimpedanz von Supraleitern und normalen Metallen bei hohen Frequenzen. III. Mitt. Die Beziehung zwischen Impedanz und supraleitender Eindringtiefe.* (II. vgl. vorst. Ref.) Der in den beiden ersten Arbeiten eingenommene Standpunkt, daß bei fallender Temp. die Stromverdrängungsleitfähigkeit deswegen unabhängig von der steigenden Gleichstromleitfähigkeit wird, weil bei hinreichender Größe der mittleren freien Weglänge u. Kleinheit der Eindringtiefe nur diejenigen Leitungselektronen „wirksam“ sind, die sich prakt. parallel zur Leiteroberfläche bewegen, wird mathemat. formuliert u. führt zu einem analyt. Zusammenhang zwischen Stromverdrängungswiderstand, bzw. Stromverdrängungsreaktanz u. Eindringtiefe. Die Reaktanz kann bekanntlich aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des elektromagnet. Feldes längs einer Übertragungsleitung oder bei der Anordnung der ersten Arbeit einfach aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz bestimmt werden. Der supraleitende Zustand wird dann zweckmäßig durch ein äußeres Magnetfeld zerstört. Aus den Meßergebnissen kann auf eine Eindringtiefe von etwa $7 \cdot 10^{-8}$ cm bei 0° K geschlossen werden. Diskrepanzen im Detail werden krit. diskutiert. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191, 399—415. 18/11. 1947. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor., Clare Coll.) 298.166

A. B. Pippard, *Hochfrequenzwiderstand von Supraleitern.* In Weiterführung einer früheren Arbeit (vgl. drittvorst. Ref.) wird der Widerstand von supraleitendem Zinn bis zu Frequenzen von 9200 MHz gemessen. Die Ergebnisse decken sich nicht mit den früher entwickelten theoret. Überlegungen. (Nature [London] 162, 68—69. 10/7. 1948. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor.) 298.166

G. E. H. Reuter und E. H. Sondheimer, *Theorie des anomalen Skineffektes in Metallen.* Die Ergebnisse u. Theorien von PIPPARD (vgl. drittvorst. Ref.) werden mit einer neuen Berechnung verglichen, die auf den modernen Anschauungen des Leitungsmechanismus beruht. Es ergibt sich volle Übereinstimmung. (Nature [London] 161, 394—95. 13/3. 1948. Cambridge, Univ. of Manchester, Dep. of Mathematics u. Trinity Coll.) 298.166

S. C. Collins, *Tiefe Temperaturen und einige Wirkungen auf das Verhalten der Materie*. Nach einem einleitenden Teil über die Geschichte der tiefen Temp. wird in einem weiteren über die Mittel zur Erzeugung u. Aufrechterhaltung tiefer Temp. u. über die bei der Temp. des fl. Ho auftretenden Phänomene, speziell der Supraleitfähigkeit, kurz referiert. (Science [New York] 107. 327—33. 2/4. 1948. Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of mechan. Engng.) 286.166

William H. Hewitt jr., *Kurzwellenresonanzabsorption in ferromagnetischen Halbleitern*. Wegen der größeren Wechselstrom Eindringtiefe bei den ferromagnet. Halbleitern ist die Resonanzabsorption bei diesen Stoffen bes. groß zu erwarten. Untersucht wird der Ferrit: $(ZnO)(MnO) \cdot 2Fe_2O_3$ mit $\mu_0 = 1700$ u. einem spezif. elektr. Widerstand von $2350 \Omega \cdot cm$ bei der Frequenz von 23 958 MHz u. bei Gleichfeldstärken bis zu 10 000 Oe. Es wurden sowohl dünne Scheiben (0,3 mm dick), wie auch Kugeln mit 1,5 mm Durchmesser untersucht. Die Ergebnisse werden theoret. interpretiert. (Physic. Rev. [2] 73. 1118—19. 1/5. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 319.167

Ss. W. Wonsowski, *Die elektrische Leitfähigkeit der Ferromagnetika bei tiefen Temperaturen*. Auf Grund des Näherungsmodells für Ferromagnetika, bei dem die „äußeren“ s-Elektronen der Leitfähigkeit u. die „inneren“ d-Elektronen, die die spontane Magnetisierung bedingen, eingehen, wird die elektr. Leitfähigkeit für tiefe Temp. berechnet. Es wurde gezeigt, daß die Zusammenstöße der s-Elektronen u. der „Ferromagnonen“ (der „Spinwellen“ der d-Elektronen) bei der Magnetisierung in der Nähe der Sättigung, d. h. bei Temp., die sehr viel niedriger liegen als der CURIE-Punkt, zu einem zusätzlichen elektr. Widerstand führen, der für Ferromagnetika spezif. ist u. der sich mit T^3 ändert. Der elektr. Widerstand von Ferromagneten ohne Beimischung u. Gitterstörung kann daher gleich $\alpha T^5 + \beta T^3 + \gamma T^2$ gesetzt werden, wobei der 1. Summand durch die Ionenschwankungen des Gitters, der 2. durch den spezif. für Ferromagnetika gültigen Grund u. der 3. durch die Zusammenstöße der Elektronen bedingt sind. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 219—23. Febr. 1948. Inst. für Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 353.167

Walther Gerlach, *Die physikalische Forschung der Gegenwart: Die physikalischen Grundlagen des Ferromagnetismus*. Behandelt werden die innere Ursache des Ferromagnetismus, die spontane Magnetisierung u. CURIE-Temp., die spontane u. techn. Magnetisierung, die „wahre“ Magnetisierung, die ferromagnet. Legierungen, die magnet. Elementarmomente; der Spin des Elektrons, der gyromagnet. (kreiselmagnet.) Effekt, das Elementarmoment des Ni, die Bedingungen für Ferromagnetismus, der gyromagnet. Effekt bei anderen Körpern, die Größe der WEISSschen Bereiche, die Krystallenergie sowie die spezif. Wärme u. der magnetocalor. Effekt. (Z. Ver. dtsh. Ing. [N. F.] 90. 377—83. Dez. 1948. München.) 112.167

Werner Köster, *Zur Analyse der in der Theorie des Ferromagnetismus vorkommenden Größe σ_1* . In der BECKERSchen Spannungstheorie des Ferromagnetismus spielt die Größe σ_1 als Proportionalitätsfaktor eine große Rolle, die auch dann wirklich die Bedeutung von inneren Spannungsbeträgen hat, wenn die Spannungsenergie groß gegenüber der Anisotropieenergie des Krystalls ist. Für kleinere Einlagerungen führt die Fremdkörpertheorie die Eigg. auf die Anisotropieenergie zurück. In dem Zwischengebiet des Gültigkeitsbereiches beider Theorien versucht Vf. die BECKERSche Theorie dadurch aufrecht zu erhalten, daß er die Größe σ_1 als aus σ_2 (Spannungsenergie) u. σ_K (Krystallanisotropie) zusammengesetzt annimmt. Für den ΔE -Effekt, die Anfangspermeabilität, die Dämpfung, die Remanenzänderung unter Zug u. das Einmündungsgesetz in die Sättigung wird die Bedeutung von σ_1 analyt. festgelegt. Die Zustandsfelder σ_1 -Temp. werden durch eine Grenzkurve in zwei Teile zerlegt, wobei das Gebiet der höheren Temp. allein von der Spannungsenergie, das der tieferen Temp. zusätzlich auch von der Krystallanisotropie beeinflusst wird. (Z. Physik 124. 545—65. 8/9. 1948. Stuttgart, KWI für Metallforschung.) 319.167

M. Kersten, *Zur Theorie der Koerzitivkraft*. Mit der Fremdkörpertheorie des Vf. u. nach einer Neuberechnung der Flächenenergie u. Dicke der 90°-Wand für kub. Krystalle, die wie Fe in der Würfelkante die Richtung leichtester Magnetisierbarkeit besitzen, wird eine Abschätzung der Koerzitivkraft derartiger Krystallsysteme abgeleitet. Dabei findet sich eine Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser u. von dem Volumenanteil der nicht ferromagnet. Verunreinigungen oder Ausscheidungen. Eine größenordnungsmäßige Bestätigung der Theorie ergibt sich durch eine übermikroskop. Ausmessung kugelförmiger Zementits bei Stahl u. durch Schlibfbilder u. magnet. Werte bei

Fe-Ti-Legierungen. (Z. Physik 124. 714—41. 8/9. 1948. Dresden, TH, Physikal. Inst.) 319.167

R. M. Bozorth, *Über die magnetische Remanenz*. Die Remanenz ferromagnet. Werkstoffe, die nach der Theorie der Elementarbereiche im Falle von isotroper Verteilung der Hälfte der Sättigung entsprechen soll, weicht in vielen Fällen von dieser theoret. Forderung ab. Sie tritt auch dort auf, wo die Anisotropieenergie sehr klein ist u. wo innere Spannungen sehr gering sind, wo also eine Erklärung durch Anisotropieerscheinungen sehr erschwert ist. Für diese Fälle sucht Vf. eine Erklärung durch die Arbeitshypothese, daß die Wände zwischen den Elementarbereichen so groß werden, daß sie die Blockstruktur der ferromagnet. Stoffe durch die Elementarbereiche aufheben. (Z. Physik 124. 519—27. 8/9. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 319.167

Max Kornetzki, *Curie Temperatur und allseitiger Druck*. Eine Diskussion der bisherigen Ergebnisse über die Druckabhängigkeit des CURIE-Punktes ferromagnet. Werkstoffe führt hinsichtlich der gefundenen Größe nicht in allen Fällen zu den theoret. Erwartungen, was auf die zu wenig scharfen CURIE-Punkte der untersuchten Legierungen zurückgeführt wird. Dagegen führt eine Diskussion der Abhängigkeit der paramagnet. CURIE-Punkte der Halogenide der Elemente der Eisenreihe des Period. Syst. in Abhängigkeit vom Verhältnis Gitterkonstante zu Radius der un abgeschlossenen 3 d-Schale zu theoret. brauchbaren Ergebnissen. (Z. Physik 124. 566—69. 8/9. 1948. Siemens & Halske A. G., Labor. für magnet. Werkstoffe.) 319.167

T. S. Hutchinson und James Reekie, *Empfindlichkeit der magnetischen Suszeptibilität gegen Dehnung*. Die Änderung der magnet. Suszeptibilität beim Ziehen von Drähten aus Cu u. Al u. beim Tempern derselben wird gemessen. Die auftretenden Effekte, werden auf eine Verzerrung des Kristallgitters u. auf eine Zerspaltung der Kristallite zurückgeführt. (Physic. Rev. [2] 73. 517—18. 1/3. 1948. Toronto, Canada, Univ.) 296.167

W. Döring, *Die Temperaturabhängigkeit der Anfangsuszeptibilität von Nickel unter Zug*. Die Temp.-Abhängigkeit der Anfangsuszeptibilität von Ni unter Zug zwischen dem absol. Nullpunkt u. dem CURIE-Punkt wird mit der Theorie der Spinwellen in einem Ferromagnetikum berechnet. Bei konstanter Zugspannung soll die Suszeptibilität mit wachsender Temp. umgekehrt proportional zur Sättigungsmagnetisierung ansteigen. Das gefundene Ergebnis läßt sich auf einfacherem Wege mit der BECKER-KERSTENSCHEN Theorie der Magnetisierungskurve unter Zug ableiten, die jedoch weniger beweiskräftig erscheint, da es zweifelhaft ist, ob die genannte Theorie bei höheren Temp. noch Gültigkeit beanspruchen kann. Oberhalb Raumtemp. liegt das theoret. Ergebnis nahe bei den gemessenen Werten von SCHARFF (Z. Physik 97. [1935.] 73). Unterhalb Raumtemp. ist eine einwandfreie experimentelle Prüfung schwierig, da die Voraussetzungen: „Spannungsenergie groß gegenüber der Krystallenergie“ in Frage gestellt werden. (Z. Physik 124. 501—13. 8/9. 1948. Göttingen, Univ., Inst. für theoret. Phys.) 319.167

P. T. Høbson und W. P. Osmond, *Ferromagnetische Struktur von kaltbearbeiteten nichtrostenden austenitischen Stählen*. Austenit. Ni-Cr-Stähle erhalten durch starkes Kaltziehen u. Anlassen Koerzitivkräfte von 500 Oe u. finden als Stahlendraht Verwendung. Es wird gezeigt, daß in Übereinstimmung zu den theoret. Auffassungen von NÉEL u. von STONER u. WOHLFAARTH (Nature [London] 160. [1947.] 650) die Dauermagneteig. dieser Drähte als Einlagerungen submikroskop. ferrit. Bestandteile (10^{-6} bis 10^{-5} cm Durchmesser, ca. 10^{-4} cm Länge) in der austenit. Grundmasse erklärbar sind, wobei jeder ferrit. Bestandteil ein einziger Elementarbereich ist u. nur durch Drehprozesse magnetisiert wird. Die Größe der ferrit. Bestandteile läßt sich dabei direkt aus den übertragenen elektr. Impulsen herleiten. Außerdem sind damit auch Röntgenfeinstrukturergebnisse verträglich, die zeigten, daß im kaltgezogenen Zustand der Ferritanteil 50%, im magnet. sehr gut wärmebehandelten Draht dagegen nur 10% beträgt. (Nature [London] 161. 562—63. 10/4. 1948. Edgware, Middlesex, Boosey u. Hawkes Ltd., Res. Dep.) 319.167

O. Rüdiger, *Zur Theorie der Magnetisierung einer elastisch verzerrten 25% Chrom-Eisen-Legierung*. An der schon beschriebenen 25%ig. Fe-Cr-Legierung (vgl. C. 1948. I. 504) wird theoret. untersucht, wie die Verteilung der Spins (Magnetisierungsrichtungen der Elementarbereiche) im unmagnet. Zustande durch beliebige mechan. Spannungen beeinflusst wird. Dabei zeigte sich, daß auch bei Anwesenheit von Spannungen sich die Spins nur in Richtung der Würfelkanten einstellen können. Die Spannungen haben zur Folge, daß bestimmte Würfelkanten vor anderen ausgezeichnet sind, wie an spe-

ziellen Beispielen erläutert wird. (Z. Physik 124. 458—67. 8/9. 1948. Essen, Widiafabrik, Labor.) 319.167

Gustav Mie, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Eine Experimentalphysik des Weltäthers für Physiker, Chemiker und Elektrotechniker. 3. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke. 1948. DM 48,—.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

R. C. Prim, *Ausdehnung der Theoreme von Crocco auf Strömungen mit nicht einheitlichem Wärmeinhalt*. CROCCOs Theoreme für Strömungen mit einheitlichem Wärmeinhalt werden ausgedehnt auf Strömungen mit nicht einheitlichem Wärmeinhalt, indem die benutzten Größen statt dem tatsächlichen, dem red. Geschwindigkeitsfeld entnommen werden. (Physic. Rev. [2] 73. 186. 15/1. 1948. Washington, Naval Ordnance Labor.) 450.179

Stewart Paterson, *Eine Zustandsgleichung für Gase für extrem hohe Temperaturen und Drucke nach der hydrodynamischen Detonationstheorie*. Zweite Entgegnung zu den Arbeiten von COOK (vgl. C. 1948. I. 1084; 1949. I. 574). (J. chem. Physics 16. 847. Aug. 1948. Stevenston, Scotland, I. C. I., Explosives Div.) 205.179

Waloddi Weibull, *Grenzbedingungen an der Oberfläche einer hochexplosiven detonierenden Ladung*. Druck, D., Temp., Detonationsgeschwindigkeit detonierender Ladungen werden mathemat. behandelt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B 34, Nr. 16. 1—6. April 1948.) 287.179

Waloddi Weibull, *Zylindrische und sphärische Stoßwellen*. (Vgl. vorst. Ref.) In dieser Arbeit stellt Vf. die mathemat. Gleichungen für zylindr. u. sphär. Stoßwellen auf. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B 34. Nr. 18. 1—11. April 1948.) 287.179

William Band und Lothar Meyer, *Der „zweite Schall“ und die Wärmeleitfähigkeit in Helium II*. Die Beziehung der Dispersion des n. Schalles zu der des „zweiten Schalles“ wird durch Einführung einer Relaxationszeit in die Wellengleichung für den „zweiten Schall“ hergeleitet. Die Wärmeleitung von He II steht in der gleichen Beziehung zum „zweiten Schall“ wie die n. Wärmeleitfähigkeit zum n. Schall nach der ДЕНУЕ-Theorie. Die Relaxationszeit u. die Geschwindigkeit der den Wärmefluß leistenden Teilchen werden berechnet, die prakt. den gleichen Wert haben wie für die Strömung von fl. He II oberhalb der krit. Geschwindigkeit durch enge Spalte. In beiden Fällen ist also die Beschränkung des Flusses auf den gleichen Mechanismus zurückzuführen. (Vgl. PELLAM, C. 1949. II. 3.) (Physic. Rev. [2] 73. 226—29. 1/2. 1948. Chicago, Univ., Inst. Study of Metals.) 450.180

Max Leva, Murray Weintraub, Milton Grummer und E. L. Clark, *Kühlung von Gasen durch gefüllte Röhren*. (Vgl. C. 1948. II. 880.) Die Abkühlung von Gasen beim Durchleiten durch mit kugelförmigen Körpern gefüllte Röhren, die von außen durch strömendes W. gekühlt werden, wird experimentell untersucht. Die Füllkörper sind glatt u. bestehen aus schlecht wärmeleitendem Material, wie Porzellan oder Glas, der Wärmeübergang wird für das Durchmesserverhältnis Füllkörper:Rohr von 0,08—0,27 ermittelt. Für das Durchmesserverhältnis 0,153 wird eine maximale Wärmeübergangszahl (I) gefunden. Die I des Gases ergibt sich aus zwei Gleichungen, von denen die einfachere durchaus zur Berechnung für n. techn. Bedürfnisse genügt. Bei Rohrlängen > zehn Rohrdurchmesser ist die I von der Rohrlänge nicht mehr abhängig. Die Unters. werden mit Luft u. CO₂ durchgeführt. Die Anwendung der Gleichungen auf Rohre von mehr als 2 in. Durchmesser wird diskutiert. (Ind. Engng. Chem. 40. 747—52. April 1948. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines.) 205.180

Bruce L. Hicks, *Über die Störung der stetigen homogenen Strömung durch lokalisierte Wärmequellen*. Die Form der stetigen nicht adiab. Strömung wird beeinflusst durch Zuführung von Wärme. Betrachtet wird die ebene Strömung, die nicht adiab., nicht zäh u. inkompressibel ist. Von der Charakteristik der Wärmequelle q(x,y) hängen die Kontinuität des Störungsfeldes u. die Verteilung der erzeugten Turbulenz ab. Es zeigt sich, daß Wärmequellen komplizierter in Struktur u. Wrkg. sind als Flüssigkeitsquellen. Die lokalisierte Wärmequelle ruft im allg. einen von der Wärmequelle ausgehenden Flüssigkeitsstrahl u. Turbulenzgebiete, die vom Rande der Quelle ausgehen, hervor. (Physic. Rev. [2] 73. 636. 15/3. 1948. Aberdeen, Md., Ballistic Res. Laborr.) 450.180

J. D. Fast, *Eutrople. Klasseke en quantummechanische fundering van het entropiebegrip. Berekening van de entropie van gassen uit spectrale gegevens*. Amsterdam: D. B. Centen's Uitgevers-Mij. 1948. (270 S.)

A₄. Grenzschnittforschung. Kolloidchemie.

I. Shapiro und I. M. Kolthoff, *Untersuchungen über die Alterung von Niederschlägen und Mitfällung*. 41. Mitt. *Schüttgewicht und Porosität von Silicagel*. Untersucht wurden die Porosität u. das Schüttgewicht von Silicagelpulver in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Die Gelkörnchen, von denen angenommen wird, daß sie aus Aggregaten von kleinen Primärteilchen bestehen, hatten eine Gesamtoberfläche von etwa 300 m² pro g trockenes Silicagel. Dieser Wert liegt sehr viel höher als der entsprechende Wert für die äußere Oberfläche der Körner. Die Porosität erwies sich als unabhängig von der Teilchengröße u. wurde zu 65,4% berechnet. Das Schüttgewicht nimmt beträchtlich zu bei Abnahme der Korngröße unter einen krit. Durchmesser d_c u. kann empir. wiedergegeben werden durch die Gleichung $V = K(1/d)^n$; $d \leq d_c$, wobei V den freien Raum innerhalb der Teilchen bedeutet u. die Konstanten K u. n die Werte 29,5 u. 1,183 haben. Oberhalb des krit. Durchmessers ($d_c = 23 \mu$) ist V im großen u. ganzen konstant u. zwar 0,69 cm³/g. Dieser Wert entspricht einer Porosität innerhalb der Teilchen von 34,5%. Die Zunahme des Schüttgewichtes mit abnehmender Teilchengröße wird auf elektrost. Abstoßungskräfte zurückgeführt. (J. phys. colloid Chem. 52. 1020—33. Juni 1948. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) 110.195

George Antonoff, *Oberflächenspannung fester Substanzen und Methoden zu ihrer Messung*. Die Oberflächenspannung fester Substanzen kann unter der Voraussetzung bestimmt werden, daß eine Fl. gleicher oder annäherungsweise gleicher Oberflächenspannung zu finden ist, die durch eine 3. Substanz größer oder kleiner, durch Veränderung ihrer Konz., gemacht werden kann. Dadurch wird der Punkt erreicht, daß die Fl. gerade die feste Substanz benetzt u. somit ihre Oberflächenspannungen gleich werden; die Oberflächenspannung der Fl. ist aber nach bekannten Methoden zu bestimmen. Bei Fl. hoher Oberflächenspannungen, wie Mischungen aus Speiseölen mit Pigmenten, aus denen Pasten entstehen, können die gebräuchlichen Meßmethoden wegen ihrer hohen Viscosität nicht angewendet werden. Vf. benutzt darum das Zusammenbrechen eines Flüssigkeitsfilmes zwischen 2 Stäben, von denen der eine fest, der 2. beweglich u. belastbar ist („breaking stress“-Meth.). Das Gewicht, das bei der Trennung der beiden benetzten Stäbe zum Zusammenbrechen des dabei entstehenden Filmes nötig ist, dividiert durch die doppelte Länge der Stäbe u. multipliziert mit der Gravitationskonstanten, ergibt in dyn/cm den Wert der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Nach genauer Beschreibung der Methodik u. Vgl. zweier nach verschiedenen Methoden bestimmter Oberflächenspannungswerte werden die Einwände mehrerer Autoren diskutiert, die den Messungen Ungenauigkeiten — u. a. durch Viscositätseffekte — vorwerfen. (J. phys. colloid Chem. 52. 969—75. Juni 1948. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of Chem.) 311.198

Jean Guastalla und Lina Guastalla, *Direkte Messung der „Adhäsionsspannung“ fest-flüssig*. Eine rechteckige, mit Paraffin vom F. 52—54° bedeckte Folie wurde senkrecht in W. getaucht u. die auftretende vertikale Kraft gemessen. Die gegen die Eintauchtiefe des unteren Randes aufgetragene Vertikalkraft ergibt eine typ. Hysteresiskurve. Die Adhäsionsspannung gegen reines W. betrug —27 dyn/cm, bei Bedeckung der Oberfläche des W. mit einer monomol. Ölsäureschicht stieg die Adhäsionsspannung auf +11 dyn/cm. Die Meth. scheint zur Messung der Netzfähigkeit von Netzmitteln sehr geeignet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2054—56. 21/6. 1948.) 205.198

B. W. Derjagin, *Probleme der äußeren Reibung fester Körper und der Grenzschmierung*. Wenn die Belastung nicht zu groß u. die Geschwindigkeit der gleitenden Körper nicht zu klein ist, ist die Schmierschicht so dick, daß die Gleitreibung verschwindet u. die Aufgabe eine hydrodynam. wird. Im entgegengesetzten Fall wird die Schmierzwischen-schicht so dünn (10^{-5} — 10^{-7} cm), daß die gesamte Reibung nicht mehr in der inneren Reibung der Schichten des Schmierstoffes besteht, sondern die Beschaffenheit der festen Reibflächen ihre Unterschiede anmeldet. Dieser Fall der „Grenz“-schmierung ist sehr verwickelt, es fehlt eine allg. mathemat. Theorie. Die schwierige Frage der Zähigkeit einer solchen dünnsten Filmschicht ist durch das Verf. des „Abblasens“ gelöst worden. Außerdem treten hier eine Entropie-Anomalie u. eine Struktur-anomalie der Grenzschnichten auf, sowie eine „zerspaltende Wirkung“. Die Öligkeit des Schmiermittels wird von Profilometern angezeigt. Oberflächenaktive Schmiermittel (Oleinsäure) ändern den Reibungskoeff. im Gegensatz zu apolaren (Vaselinöl). Beim Übergang des zähen Verhaltens in das plast. hört die Reibungskraft auf, von der Geschwindigkeit abzuhängen. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 18. Nr. 5. 28—31. Mai 1948.) 261.198

Robert A. Alberty und J. C. Nichol, *Chemische Reaktionen in wandernden Grenzflächensystemen schwacher Elektrolyte*. In Systemen mit wandernder Grenzfläche, die teilweise neutralisierte Säuren oder Basen enthalten, besteht die Möglichkeit des Auftretens chem. Rkkn. an der wandernden Grenzfläche; dies führt dazu, daß die aus der Grenzflächengeschwindigkeit u. der Leitfähigkeit der dominierenden Lsg. berechnete Beweglichkeit niedriger als die Ionenbeweglichkeit ist. Am Beispiel eines Elektrolytgemisches aus Kakodylsäure u. Essigsäure wird das experimentell bestätigt; auf die Fehlermöglichkeiten bei quantitativen Elektrophoreseverss. mit Proteinen in Pufferlsgg. wird hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2297. Juni 1948. Madison, Wis., Univ.) 116.200

G. C. Kuczynski, *Eine neue Methode zum Messen des Diffusionskoeffizienten in festen Körpern mittels radioaktiver Spuren*. Vf. beschreibt eine neue Meth., bei der die Probe, in der der Diffusionskoeff. bestimmt werden soll, nicht zerschnitten wird. Auf die Probe wird radioakt. Material gelegt. Nach längerer Zeit wird die Fläche, die senkrecht zur Fläche mit dem radioakt. Material verläuft, elektrolyt. geätzt u. über eine Zählkammer gelegt. Zunächst wird der von der aktivierenden Substanz abgewandte Probeteil mit einer Bleiplatte gegen die Zählkammer abgedeckt, dann der Probeteil von der aktivierenden Substanz, u. zwar so weit, daß die Radioaktivität gleich der zu Anfang bei der ersten Abdeckung gemessenen ist. Aus einer angegebenen Beziehung kann der Diffusionskoeff. bestimmt werden. (J. appl. Physics 19. 308—09. März 1948. Bayside, N.-Y., Sylvania Center, Metallurgical Res.) 287.203

Locke White jr. und Douglas G. Hill, *Bestimmung der Teilchengröße von Aerosolen durch Streulicht*. An fünf verschied. monodispersen Aerosolen mit Teilchenradien von 0,15—0,50 μ wird das Verf. zur Größenbestimmung der Teilchen nach WELLS u. GERKE angewandt, wobei die Bewegung der geladenen spär. Teilchen unter dem Einfl. eines elektr. Wechselfeldes im Ultramikroskop photographiert wird; die Schwingungsamplitude ist der Geschwindigkeit des Teilchens proportional. Es besteht gute Übereinstimmung zwischen den so gefundenen Teilchenradien mit denen, die nach dem Verf. der Polarisation des Streulichtes nach LAMER u. SINCLAIR gemessen wurden. (J. Colloid Sci. 3. 251—53. Juni 1948. Durham, N. C., Univ.) 116.219

Sidney H. Katz und Duncan Macrae, *Filtration von Aerosolen durch gekörnte aktive Kohle*. Für den Durchgang von Schwabstoffsphäerchen u. Dämpfen durch Gasmaskeneinsätze gilt, wie aus den abgeleiteten Gleichungen sowie Verss. mit Dioctylphthalat-Aerosolen hervorgeht, trotz ihres 10⁵-fachen Unterschiedes im Diffusionskoeff. der gleiche Mechanismus. (J. phys. colloid Chem. 52. 695—97. April 1948. Maryland, Army Chemical Center.) 116.219

James W. Hansen, *Zur Elektrostatik von Staub*. Hinweis auf die Weiterführung einer früheren Arbeit (vgl. C. 1948. II. 1387) ohne näheres Eingehen auf die Ergebnisse. (Physic. Rev. [2] 73. 532. 1/3. 1948. Univ. of California.) 298.219

B. Anorganische Chemie.

Hermann Petri, *Über das Nitrylchlorid. Bemerkung zu der gleichnamigen Veröffentlichung von M. Schmeisser*. (Vgl. C. 1948. II. 1046.) Es wird auf das offenbar unbekannt gebliebene Herstellungsverfahren für Nitrylchlorid nach $\text{HNO}_3 + \text{ClSO}_3\text{H} = \text{NO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ von DACHLAUER (D. R. P. 509 405, C. 1930. II. 3832) hingewiesen u. eine kurze Arbeitsvorschrift gegeben. Vf. beschreibt einige Additionsrkk. des Nitrylchlorids, nach denen die Formulierung als Nitrosylhypochlorit $\text{ON}-\text{OCl}$ zweifelhaft erscheint u. die sich besser mit einer Formulierung des Nitrylchlorids als $\text{Cl}-\text{NO}_2$ deuten lassen. Nach Ansicht des Vf. ist die Konst. noch nicht bewiesen u. auch nicht mit chem. Methoden beweisbar. (Z. anorg. Chem. 257. 180—81. Nov. 1948. Frankfurt/M.-Höchst, Farbwerke Höchst, Zwischenproduktenlabor.) 236.264

Martin Schmeisser, *Über das Nitrylchlorid. Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung von H. Petri*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß das erwähnte D. R. P. 509 405 (l. c.) seinerzeit nicht nachgearbeitet werden konnte wegen Fehlens detaillierter Vorschriften. Für einen Teil der Umsetzungsrkk. ist die Formulierung ONCl zutreffend. Andere Rkkn., wie die in den Arbeiten von STEINKOPF u. KÜHNEL (C. 1943. I. 266) u. BRINTZINGER u. PFANNSTIEL (vgl. C. 1949. II. 39) beschriebene Anlagerung von Nitrylchlorid an Äthylene u. Acetylene, sprechen allerdings für die von Vf. bereits diskutierte Tautomerie zwischen $\text{ON}-\text{OCl}$ u. $\text{Cl}-\text{NO}_2$. Klärung ist durch physikal. Unterss. zu erwarten. (Z. anorg. Chem. 257. 182. Nov. 1948. Brackwede, Westf., Asta-Werk A.G.) 236.264

G. M. Smirnow und O. P. Mtschedlow-Petrossjan, *Über die Produkte der Reaktion von Bariumsulfat mit Aluminiumoxyd in einem Temperaturintervall von 1200—1400° C.*

Gemische von $BaSO_4$ (98,3%) u. Al_2O_3 (99,6%) im Verhältnis von 1:1, 2:1 u. 3:1 wurden auf $1350 \pm 20^\circ$ erhitzt u. chem. u. mkr. untersucht. Stets fanden Vff. in dem anfallenden Gemisch ein Aluminat der angenäherten Formel $BaO \cdot 0,7 Al_2O_3$. In einem Fall, bei welchem die $BaSO_4$ -Zerlegung weiter als sonst, bis 93% statt bis 50% u. weniger, fortgeschritten war, hatte sich $2,9 BaO \cdot Al_2O_3$ gebildet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 223—24. 11/1. 1949.) 146.302

J. Rinse, *Titan*. Stand der Herst. von reinem Titan. (Chem. Weekbl. 44. 675. 20/11. 1948.) 270.318

A. G. Arend, *Hafnium*. Gewinnung u. Verwendung des Hafniums. (Glühfäden-industrie, photoelektr. Zellen). (Chem. Prod. chem. News 11. 30—32. Jan./Febr. 1948.) 338.320

James R. Pound, *Die Oxydation von Ferrosulfit an der Luft*. Die Oxydation von auf verschied. Weise hergestelltem $FeSO_3$ an der Luft wurde im Laufe mehrerer Jahre verfolgt. Je reiner u. trockener das Präp., um so langsamer ist die Oxydation. Die Oxydationsgeschwindigkeit beträgt etwa 0,5% pro Jahr. Am stabilsten unter gewöhnlichen Bedingungen ist das $FeSO_3 \cdot 3 H_2O$. (J. physic. colloid Chem. 52. 1103—05. Juni 1948. Ballarat, Victoria, Australia, School of Mines.) 296.346

Gerhart Jander und Hildegard Wendt, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. (Mit Ausnahme d. quantit. Analyse.) 6. Aufl. Leipzig: Hirzel. 1948. (XV + 466 S. m. 38 Abb. u. 1 mehrfarb. Spektrotafel.) DM 10,—.

Th. Leipert und J. Matula, Lehrbuch der anorganischen Chemie für Mediziner. 3. Aufl. Wien: Deuticke. 1947. (X + 273 S.) 8°. S 18,—.

Hermann Römpp, Anorganische Chemie. Stuttgart: Franckh. 1948. (356 S.) 8°. DM 15,—.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

G. W. Woitkewitsch, *Über die Rolle der Atomenergie im Leben der Erde*. Allgemeinverständlicher Bericht über Radioaktivität u. Geochemie in ihrer Anwendung für Alter u. Wärmehaushalt der Erde. (Природа [Natur] 37. Nr. 1. 3—13. Jan. 1948.) 353.378

A. Nelson, *Vorkommen einiger seltener Mineralien im Süd-Walliser Kohlenbezirk*. Bericht über Art, Verbreitung u. Genesis lediglich mineralog. bedeutsamer Nickel- u. Kobaltkiesvorkommen. (Iron Coal Trades Rev. 157. 607—10. 17/9. 1948.) 394.384

V. Charrin, *Die vulkanischen Gesteine des Puy de Dôme. Ihre Verwendung*. Beschreibung von Vork. industriell verwertbarer vulkan. Gesteine (Lava, Bimsstein, Puzzolan, Phonolith, Domit u. Olivin) im Gebiet des Puy de Dôme in der Auvergne, ihrer Eigg. u. ihrer Verwendung. Von einigen dieser Gesteine sind Analysen angegeben. (Chem. et Ind. 60. 605—07. Dez. 1948.) 212.385

Paul Niggli, *Gesteine und Mineralagerstätten*. Unter bes. Mitarbeit für T. 4 v. Ernst Niggli. Bd. 1. Allgemeine Lehre von den Gesteinen u. Mineralagerstätten. Basel: Birkhäuser. 1948. (540 S. m. Fig.) 8°. — Lehrbücher u. Monographien aus d. Gebiete d. exakten Wissenschaften. 16 = Mineralogisch-geotechnische Reihe. Bd. 3. sfr. 46,—.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

H. Brintzinger und S. Munkelt, *Komplexverbindungen und Salze der Äthylendiamintetraessigsäure*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1944. II. 518.) Die Äthylendiamintetraessigsäure (I) bildet mit Li-, Be-, Y- u. Cd-Ionen Salze der Zus. $Li_4(N_2C_{10}H_{12}O_8) \cdot 4 H_2O$, $Be_2(N_2C_{10}H_{12}O_8) \cdot 3 \frac{1}{2} H_2O$, $Be_2(N_2C_{10}H_{12}O_8) \cdot 4 \frac{1}{2} H_2O$, $Y_4(N_2C_{10}H_{12}O_8)_3 \cdot 24 H_2O$ u. $Cd_2(N_2C_{10}H_{12}O_8) \cdot 4 H_2O$. Mg-, Ca-, Sr- u. Ba-Ionen bilden mit I Komplexverb. vom Typ $R^{II}[R^{II}(N_2C_{10}H_{12}O_8)] \cdot x H_2O$, ebenso die Zn- u. Mn-Ionen. Hg^{II} , Bi-Ionen bilden komplexe Säuren vom Typ $H_2[Hg(N_2C_{10}H_{12}O_8)]$ bzw. $H[Bi(N_2C_{10}H_{12}O_8)]$, zu deren Bldg. die Ba- u. Sr-Ionen ebenfalls fähig sind u. deren K-Salze bekannt sind. (Z. anorg. Chem. 256. 65—74. März 1948. Jena, Univ., Inst. für techn. Chem.; Heidenheim-Brenz.) 338.400

G. Schwarzenbach und H. Ackermann, *Komplexone*. V. Mitt. *Die Äthylendiamintetraessigsäure*. (IV. vgl. C. 1948. I. 1403.) Von der Äthylendiamintetraessigsäure (H_4Y) wurden die Neutralisationskurven mit Hilfe der folgenden galvan. Kette ohne fl. Phasengrenze aufgenommen:

PtH₂ | Lsg. mit Aciditäts- u. Komplexgleichgewicht in 0,1N KCl als Lösungsm. | AgCl, Ag. Die daraus abgeleiteten scheinbaren Ionisationskonstanten bei 20° in 0,1N KCl sind: —lg K₁^c = 1,996; —lg K₂^c = 2,672; —lg K₃^c = 6,161; —lg K₄^c = 10,262. — Zwei der vier Protonen der Säure H₄Y weisen sehr stark sauren Charakter auf, was auf die Struktur eines Doppelbetains hinweist, wie es die Strukturformel zeigt. Bei Ggw. von komplexbildenden Metallionen muß man neben dem n. Komplex [MeY]^{''} den Hydrogenkomplex [MeHY]['] unterscheiden. Die beiden Komplexbildungskonstanten K_k (Gleichgewichtskonstante von Me^{·+} + HY^{'''} ⇌ [MeHY][']) u. K_{kl} (Gleichgewichtskonstante von Me^{·+} + Y^{'''} ⇌ [MeY]^{''}) sind bei 20° in 0,1N KCl folgende: Li[·] lg K_k^c = 2,79; Na[·] lg K_k^c = 1,66; Mg[·] lg K_{kl}^c = 2,28, lg K_k^c = 8,69; Ca[·] lg K_{kl}^c = 3,51, lg K_k^c = 10,59; Sr[·] lg K_{kl}^c = 2,30, lg K_k^c = 8,63; Ba[·] lg K_{kl}^c = 2,07, lg K_k^c = 7,76. Das [MeY]⁻²-Ion des n. Mg- u. Ca-Komplexes weist saure Eig. auf, die nur mit der Bldg. eines Hydroxokomplexes interpretiert werden können: MeY^{''} + OH['] → MeOHY[']. Da die Bldg. des Hydroxokomplexes keine langsame Rk. ist, vermuten Vff., daß in den Komplexionen [MeY]⁻² im allg. doch nicht alle 6 Koordinationsstellen des Metallatoms durch Atome des Ions Y^{'''} belegt sind, sondern daß das Komplexion noch koordinativ gebundenes W. enthält, so daß der Hydroxokomplex durch einfache Abgabe eines Protons entstehen kann: [MeY·H₂O]⁻ⁿ → [MeYOH]⁻⁽ⁿ⁺¹⁾ + H⁺. Wenn diese Vermutung richtig ist, so muß das Ion [MeY]⁻² noch mindestens eine freie Carboxylatgruppe aufweisen, deren Existenz beim Cr- u. Co-Komplex eindeutig bewiesen werden kann. (Helv. chim. Acta 30. 1798—1804. 15/10. 1947. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 143.400

P. Daudel, R. Daudel, N. P. Buu-Hoi und M. Martin, *Mesomerie-Molekulardiagramme und Reaktivität organischer Moleküle*. Vff. wenden die Meth. der Mesomerie-Molekulardiagramme zur Erklärung oder zur Voraussage der Reaktivität zahlreicher Typen organ. Vorb. (aromat., heterocycl., ungesätt. aliphatic) an, wobei sie feststellen, daß ihre Ergebnisse mit den experimentellen Tatsachen im großen ganzen übereinstimmen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1202—11. Nov./Dez. 1948.) 407.400

C. A. Coulson, P. Daudel und R. Daudel, *Vergleich der beiden Methoden der Konstruktion von Molekulardiagrammen*. — Fall der substituierten oder der heteroatomaren Moleküle. Vff. stellen für substituierte oder Hetero-6-ringsubstanzen (Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin) theoret. Vgl. zwischen Mesomerie-Molekulardiagrammen u. Diagrammen, die nach der Meth. der Mol.-Bahnen erhalten wurden, an. Sie schließen aus ihren Unters. auf die Art der Störung, die durch Einführung eines Substituenten oder eines Heteroatoms auf Ladung, Bindungsindex u. Index der freien Valenz gegenüber dem Normalmol. eintritt. Die Arbeit vervollständigt früher begonnene Vgl. (Rev. sci. Instruments 85. [1947.] 29) auf gleicher Grundlage. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1181—83. Nov./Dez. 1948.) 407.400

P. A. Winsor, *Hydrotropie, Löslichmachung und verwandte Emulgierungsvorgänge*. I.—IV. Mitt. Die Auffassung des hydrotropen Salzes als gemeinsames Lösungsm. für W. u. die in W. unlösl. Fl. kann dazu dienen, viele Erscheinungen (z. B. Emulsionsumkehr) bei der gegenseitigen Löslichmachung organ. u. wss. Fl. mit Hilfe eines Zusatzes von meist 5—25% der verschied. hydrotropen Salze oder seifenartigen Stoffe zu deuten u. zu ordnen. Am Beispiel der Löslichmachung von Petroläther u. Cyclohexanol durch die Na-Salze sek. Alkylsulfonsäuren mit 10—18 C-Atomen werden diese Überlegungen geprüft. Der Einfl. einer Zugabe von Cyclohexanol zu einem Gemisch gleicher Voll. Petroläther u. einer wss. Lsg. mit Na-Alkylsulfonat u. Na₂SO₄ verschied. Konz. wird genauer verfolgt. Mit steigender Menge an Na₂SO₄ oder anderen Neutralsalzen nimmt die Menge Cyclohexanol, die zur Bldg. einer homogenen, hydrotropen Lsg. erforderlich ist, zu. Alkohole u. Amine zeigen einen entgegengesetzten Einfl. In einem weiteren Abschnitt werden diese Unters. auf eine größere Anzahl organ. Fl. ausgedehnt, wobei neben dem Einfl. der Temp. auch derjenige der Verdünnung untersucht wird. Wird das Gemisch der Na-Alkylsulfonate durch andere techn. Netzmittel ersetzt (wie Aerosol OT), so bleibt das qualitative Verh. von W. u. organ. Fl. gegenüber der „amphiphilen“ Substanz unverändert. Zur Prüfung des Einfl. funktioneller Gruppen wurden Na-Undecan-3-sulfat, Na-Undecan-3-carbonsäure u. Undecan-3-ammoniumchlorid hergestellt u. in gleicher Weise auf die Bldg. von klaren Solen, Gelen, W./Öl- u. Öl/W.-Emulsionen untersucht. Während die hydrophile Affinität der —CO₂Na-Gruppe etwas größer als die der —SO₂Na-Gruppe ist, hat die —NH₂Cl-Gruppe deutlich geringere Affinität. Ein Vgl. zwischen Undecan-1-ammoniumchlorid u. Undecan-3-ammoniumchlorid zeigt, bes. in Ggw. von NaCl, den größeren hydrophilen Einfl. des ersteren. (Trans. Faraday Soc. 44. 376—98. Juni 1948. Thornton-le-Moors.) 116.400

G. Parravano, E. F. Hammel und Hugh S. Taylor, *Die Austauschreaktion zwischen Methan und Deuteromethanen an Silicium-Aluminium-Crackkatalysatoren*. Vff. bestimmten die Geschwindigkeit des Austausches von H gegen D bei *Methan-Deuteromethan-Gemischen* in Ggw. von Crackkatalysatoren durch fortlaufende Messung der Intensitäten für die einzelnen MM. im Massenspektrographen. Die Aktivierungsenergie für den Austausch beträgt nach den Versuchsergebnissen bei 345—384° 13 kcal. Auf Grund ihrer Verss. halten Vff. die Lösung von C-H-Bindungen u. Bindung der KW-stoff-Reste an den Katalysator für die erste Stufe der Crackkr., erst danach erfolgt bei höherer Temp. Spaltung von C-C-Bindungen u. Bldg. von gesätt. oder ungesätt. KW-stoffen aus den entstehenden kleineren Radikalen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2269—70. Juni 1948. Princeton, N. J., Univ.) 218.400

T. D. Stewart und William H. Calkins, *Beweis einer Induktionsperiode bei der Alkylierung von Isobutan mit Buten-(2)*. Gasförmiges Buten-(2) (I) wurde in konstantem, langsamem Strom unter kräftigem Rühren in ein Rk.-Gefäß geleitet, das Isobutan (II) u. 96%ig. H₂SO₄ bei 0° enthielt. Durch Druckmessung wurde festgestellt, daß I sich in II löste, ohne damit zu reagieren. Je nach den Vers.-Bedingungen setzte erst nach 10—25 Min. ein durch die Rk. bedingter Verbrauch beider Gase ein, der dann konstant blieb. Die Rk. ging auch weiter, wenn die Zufuhr von I unterbrochen wurde. In der konstanten Periode war der Verbrauch an II 2—3 mal so groß wie der von I, was damit erklärt wird, daß das kondensierte Isooctan II löst. Die Länge der Induktionsperiode ist ziemlich unabhängig von der Zeit, die erforderlich ist, um eine gegebene Menge I einzuleiten, u. wurde durch Ggw. oder Abwesenheit einer anfänglich vorhandenen Ölphase, sowie den Partialdruck von II, nicht beeinflusst. Wachsende Einleitungs geschwindigkeit von I setzt die Induktionsperiode herab, wachsende Mengen H₂SO₄ verlängern sie. Kleine Mengen von sek. Butylalkohol verkürzen die Induktionsperiode beträchtlich, von tert. Butylalkohol auf über die Hälfte der Zeit. Frische H₂SO₄ verlängerte die Induktionsperiode beträchtlich u. gab erst nach 2 std. Sättigung mit II die n. Werte. Vff. schließen, daß sich während der Induktionsperiode bestimmte Zwischenprodd. bilden, die erst, wenn sie in bestimmter Konz. vorliegen, zum Einsetzen der konstanten Periode Veranlassung geben; sie bestehen aus tert. Butylidrivv., die mit dem einströmenden I reagieren, u. aus den Prodd. dieser Kondensation, die dann mit II nach dem von SCHMELING (C. 1947. 1457) angenommenen Mechanismus in Rk. treten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1006—09. März 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.) 374.400

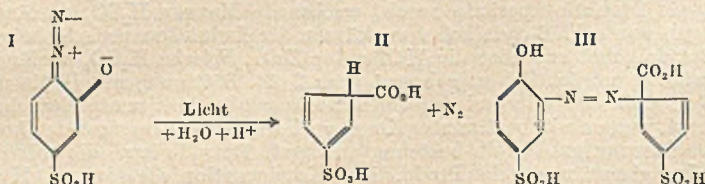
Francis Owen Rice und W. Stuart Haynes, *Die thermische Zersetzung von Monocolefinen: Isobutylene*. Die Pyrolyse von Isobutylene (I) (vgl. auch z. B. HURD u. BLUNCK, J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 1869) in einem bes. konstruierten Strömungssyst., das eine Sekundärrk. zunächst entstehender Spaltprodd. verhindert (Abb. vgl. Original), liefert C₃—C₄-KW-stoffe. Die Trennung des kondensierten Reaktionsprod. mittels einer PODBIELNIK-Kolonne ergab als Hauptreaktionsprod. 60% eines Gemisches von *Methylacetylen* u. *Allen + Propylen*. Durch Variation der Versuchsbedingungen konnte die Bldg. von C u. Harzen weitgehend unterdrückt werden. Die Festlegung zweier Bedingungen, z. B. Temp. u. Druck, u. Änderung der 3. Bedingung, der Kontaktzeit, ergaben, daß bei hohen Temp., Verweilzeiten u. Drucken die Harzausbeuten am größten sind. Aus diesen Beziehungen konnte ferner ermittelt werden, daß die Zers. nach Art eines freien Radikalmechanismus mit kurzer Kettenlänge vorläuft. (J. Amer. chem. Soc. 70. 964—66. März 1948. Washington, D. C., Catholic Univ. of America, Chem. Labor.) 179.400

Pierre Savary, *Bemerkung über die Herstellung von Monoglyceriden*. (Vgl. C. 1947. 1366.) Bei Veresterung einer Fettsäure mit einem Glycerinüberschuß bei genügend hoher Temp. erhält man 2 Phasen; eine Schicht partieller Ester, glyceringesätt., u. eine Glycerinschicht, gesätt. an Estern, frei von Wasser. Ein solches Syst. ist bei bestimmter Temp. u. bestimmtem Druck unveränderlich. Die Menge der *Monoglyceride* ist abhängig gemäß dem Massenwirkungsgesetz von der Konz., die das *Glycerin* in der Fettesterphase erreichen kann. Die Löslichkeit des Glycerins in partiellen Glyceriden wächst mit der Temp. u. nimmt mit der Verlängerung der Fettsäurenkette ab. Der Vers. zeigt, daß die Löslichkeit für *Stearin-* u. *Palmitinsäure* sogar bei 250° gering ist. Die Veresterung der Säuren liefert weniger Monoglyceride als die der Laurinsäure, deren partielle Ester bei 250° wesentlichere Glycerinmengen auflösen, als notwendig wäre. Vff. stellte nun fest, daß die *Alkaliseifen* ausgezeichnete mutuelle Löser des Glycerins u. seiner Ester sind u. die Ausbeuten an Monoglyceriden stark zu steigern vermögen. In seinen Verss. wurden die Seifen in situ durch Zusatz von K₂CO₃ gebildet. Die gleiche günstige Wrkg. wurde bei der Veresterung des *Pentaerythrits*

beobachtet. Auch wenn man in Ggw. von Alkaliseifen Glycerin auf Triglyceride einwirken läßt, so gelangt man aus gleichen Gründen zu an Monoglyceriden reicheren Gemischen. Dies gilt ebenso für die Triglyceride bei Behandlung mit Pentaerythrit. (C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. 226. 1284—85. 19/4. 1948.) 339.400

Ernest Kahane und Marcelle Kahane, Über die Hydrolyse des Acetylcholins. Reaktionskinet. Studie über das Acetylcholin, das nur als Salz $^+N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3$ bekannt ist. Es hydrolysiert in alkal. Lsg. sofort, in neutraler oder saurer mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Hydrolyse ist, unabhängig vom assoziierten Anion (Cl, ClO₄, ZnBr₂, MnCl₂), ganz gleichartig. Mit Acetat oder Phosphat gepufferte Lsgg. zersetzen sich schneller als reine. Das Anfangs-pH der Lsgg. hat keinen Einfl. auf die Hydrolyse, ebenso ist keine ausgesprochen retardierende Wrgk. organ. oder anorgan. Zusätze feststellbar. Die Hydrolyse ist eine Rk. I. Ordnung. Die Zeiten für 50%ig. Umsatz verändern sich rapid mit dem pH, u. zwar von 1,8 auf 16 Min., wenn das pH von 8,4 auf 6,2 erniedrigt wird. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1211—15. Nov./Dez. 1948.) 407.400

J. De Jonge und R. Dijkstra, Die Zersetzung von o-Oxydiazoniumverbindungen durch Licht. Es wird untersucht, unter welchen Bedingungen sich die o-Oxydiazonium-derivv. von Bzl. u. Naphthalin durch Belichtung in farblose oder gefärbte Prodd. zersetzen. In saurer Lsg. bildet sich in bimolekularer Rk. ein roter Farbstoff, der sich bei Raumtemp. zu einer dimeren farblosen Verb. umlagert. Durch die Lichtspaltung tritt an den Verb. eine Carboxylgruppe neu auf. Der Mechanismus wird durch die Formeln I u. II dargestellt. Diese beiden Komponenten kuppeln dann zu dem Farbstoff III.

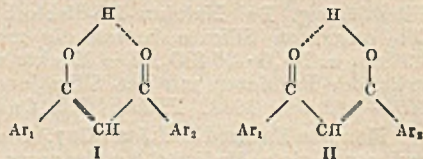


In neutraler Lsg., bei niedriger Temp. u. in starker Verdünnung tritt diese Rk. gegenüber der Zers. in farblose Prodd. zurück. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 328—42. Juni 1948. Eindhoven, Nederland, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Natuurk. Labor.) 345.400

A. I. Schatenstein und Ja. M. Warschawski, Absorptionsspektren von Lösungen aromatischer Nitroverbindungen in Lösungsmitteln mit beweglichem Wasserstoffatom. Es werden die Absorptionsspektren von Lsgg. von *p*-, *o*-, *m*-Nitrophenol, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-Dinitrophenol u. Pikrinsäure in Aceton + NaOH im Gebiet von etwa 230—530 m μ gemessen u. annähernd dieselben Veränderungen der Spektren wie bei Ammoniak als Lösungsm. festgestellt. Weiterhin werden die Absorptionsspektren von Lsgg. von *m*-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol, Dinitroxytol u. 2,4-Dinitroanisol in Ammoniak u. Aceton (+ NaOH) sowie von *m*-Dinitrobenzol im Äthylester der Malon- u. Cyanessigsäure u. in Benzyleyanid im Gebiet von etwa 450—680 m μ gemessen. Einführung von Substituenten in *m*-Dinitrobenzol verursacht ähnliche Veränderungen der Spektren in beiden Lösungsmitteln. Absorptionsmaximum 560 ± 10 m μ , $\log \epsilon_{\max} \sim 1,3$. Die Messungen bestätigen die bisherige Vorstellung. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 529—38. Mai 1948. Moskau, Physikal.-chem. Karpow-Inst.) 421.400

Lloyd N. Ferguson und R. Percy Barnes, Die Absorptionsspektren einiger Enole und verwandter Zwischenprodukte. 1,3-Diketone, $Ar_1 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Ar_2$, können sich in zwei Formen (I u. II) enolisieren. In früheren Mitt. (BARNES u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 3135; SHENOE, SHAH u. WHEELER, C. 1940. II. 49) ist über chem. Methoden zur Best. dieser Enolisation berichtet worden. Da aber anzunehmen ist, daß die beiden isomeren Enole sich miteinander über das Diketon im Gleichgewicht befinden, dürfte es wahrscheinlich sein, daß das Resultat dieser Messungen in Wirklichkeit die relative Reaktionsgeschwindigkeit der isomeren Enole im Verhältnis zu ihren Gleichgewichtskonz. ist. Wenn man dagegen annimmt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Enole nahezu gleich sind, bestehen die gefundenen Ergebnisse zu Recht. Da physikal. Unters. über die Struktur der Enolmodifikation von 1,3-Diketonen (SMEDLEY, J. chem. Soc. [London] 97. [1910.] 1484; MORTON, FASSAN u. CALLOWAY, J. chem. Soc. [London] 1934. 883; LOWRY u. Mitarbeiter, J. chem. Soc.

[London] 1928. 1333. 3167; SUDDEN, J. chem. Soc. [London] 1929. 316) keine überzeugenden Ergebnisse erbringen konnten, wurden die Spektren mehrerer 1.3-Diketone u. deren Zwischenprodd. bestimmt, um etwaige Beziehungen zwischen dem Spekt. eines Enols, $Ar_1 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot Ar_2$, u. dem des entsprechenden Methyläthers, $Ar_1 \cdot CO \cdot CH : C(O \cdot CH_3) \cdot Ar_2$, oder mit dem des Chalkons, $Ar_1 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot Ar_2$, aufzudecken, die als Beweis für die Struktur des Enols dienen können. Wellenlängen der maximalen Absorptionsbanden u. die entsprechenden Molekularextinktionskoeffizienten der unterfuchten Verb. s. Tabelle im Original! Als Ergebnis der Unterss. ist



festzustellen, daß hinsichtlich der Struktur der Enolmodifikation eines 1.3-Diketons auf Grund ihres Spektrums oder der Spektren ihrer Enoläther u. des verwandten Chalkons wenig ausgesagt werden kann. Vff. vermuten, daß das hauptsächlich chromophore Syst. in den Chalkonen, $C_6H_5 \cdot C : C : C : O$, wahrscheinlich der „Resonant-Form“ $+ \text{C}_6\text{H}_5 = C : C : C : O^-$ zuzuschreiben ist. Wenn eine Gruppe in den Phenylring eingeführt wird, die leicht die positive Ladung aufnimmt, wie eine Alkoxygruppe, wird ein bathochromer Effekt ausgelöst, während negative Gruppen (NO_2 , CO_2H) die entgegengesetzte Wrkg. haben u. die CH_3 -Gruppe nur geringen Einfl. auf λ_{max} ausübt. Diese Annahme wird durch das Ergebnis der angestellten Unterss. bestätigt. Die Absorptionsmessungen der unten aufgeführten Verb. wurden mit einem photoelektr. BECKMANN-Quarzspektrophotometer, Modell DU, in 95%ig. A. ausgeführt. Die Zahlen in Klammern = λ_{max} , $m\mu$ bzw. λ'_{max} , $m\mu$. 4-Methoxyphenyl-2.4.6-trimethylstyrylketon (319). — 2.4.6-Trimethylphenyl-[α -oxy-4-methoxystyryl]-keton (332). — 2.4.6-Trimethylphenyl-4-methoxystyrylketon (330 u. 238). — 4-Athoxyphenyl-4-methoxystyrylketon (347 u. 235). — 4-Methoxyphenyl-4-äthoxystyrylketon (347 u. 235). — 4-Athoxyphenyl-4-methoxyphenacylketon (364,5 u. 293). — 2.4.6-Trimethylphenyl-[2-nitro- α -methoxystyryl]-keton (263.) — 2-Nitrophenyl-[2.4.6-trimethyl- α -methoxystyryl]-keton (262). — 2.4.6-Trimethylphenyl-[2-nitro- α -oxystyryl]-keton (305). — 2-Nitrophenyl-2.4.6-trimethylstyrylketon (310). — 2.4.6-Trimethylphenyl-2-nitrostyrylketon (252). — 4-Bromphenyl-4-methoxystyrylketon (348,5 u. 265). — 4-Methoxyphenyl-4-bromstyrylketon (322 u. 230,5). — 4-Methoxyphenyl-4-bromphenacylketon (358 u. 215). — 2.4.6-Trimethylphenyl-3-nitrostyrylketon (278). — 3-Nitrophenyl-[α -oxy-2.4.6-trimethylstyryl]-keton (324). — cis-4-Methoxyphenyl-[α -methoxy-2.4.6-trimethylstyryl]-keton, F. 102° (298,5). — trans-4-Methoxyphenyl-[α -methoxy-2.4.6-trimethylstyryl]-keton, F. 91° (330 u. 237). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3907—08. Nov. 1948. Washington, D. C.) 117.400

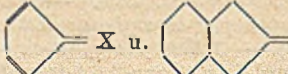
Robert J. Morris und Wallace R. Brode, Die Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der chemischen Konstitution von Farbstoffen. XX. Mitt. Induzierte Nichtkomplanarität bei symmetrischen Benzidinfarbstoffen. (XIX. vgl. C. 1942. II. 2780.) Es wurde eine spektralphotometr. Unters. von 25 symm. Benzidinfarbstoffen durchgeführt. Die Absorptionsspektren von 15 von ihnen in neutralen, sauren u. bas. Lösungsmitteln sind wiedergegeben. Es wurde die Absorption von Phenyl-azo-p-Kresol-Farbstoff u. seiner Methyl- u. Methoxyderivv. untersucht. Die Absorptionsspektren, die durch isolierte Disazostrukturen infolge der Nichtkomplanarität hervorgerufen werden, wurden verglichen mit einer entsprechenden Halbstruktur sowie mit einem ähnlichen Mol., bei dem die Isolation vom Einbau einer Äthylenbindung herrührte. Diese Unterlagen ergaben, daß Verb. mit behinderter Rotation im Absorptionsspekt. von denen mit freier Rotation sehr verschieden sind. Es werden 2 neue komplanare Konfigurationen des Benzidinkernes gebildet. Diese molekulare Konfiguration wird fortschreitend behindert durch die Einführung der relativ großen, nicht reagierenden Methylgruppen in 2,2'- u. 6,6'-Stellung des Benzidinkernes. Für die aus tetramethyl-substituierten Kern-Verb. hergestellten Farbstoffe scheint die Isolation der mol. Konjugation in der 1,1'-Bindung fast vollständig zu sein. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2485—88. Juli 1948. Ohio State Univ.) 194.400

R. C. Merrill, R. W. Spencer und R. Getty, Der Einfluß von Natriumsilicaten auf die Absorptionsspektren einiger Farbstoffe. Durch Hinzufügen verschied. Natriumsilicate zu einer Pinacyanolchloridlsg. wird das Absorptionsspekt. durch Verringerung der Intensität der α - u. β -Banden u. durch Bldg. neuer Banden α' u. γ verändert. Die Änderung der visuellen Farbe erfolgt von Blau nach Purpur. Fügt man die Silicate zu einer Lsg. von Toluidinblau O hinzu, so wird die Intensität der Absorptionsbande

verringert u. das Maximum von 620 nach 540 m μ verschoben, wobei sich die Farbe von Blau nach Purpur ändert. Ferner verschieben Silicate das Bandenmaximum von Rhodamin 6 G um etwa 6m μ nach Violett, schwächen aber die Intensität nur um 2%. Dieser Farbstoff war orange u. fluorescierend in W., rot u. nicht fluorescierend in Silicatlösung. Bei Natrium-2,6-dichlorbenzoldiäthylphenol war der Silicateinfl. gering. Die benutzten Silicate hatten die mol. Formeln Na₂SiO₃, Na₂O·2,6 SiO₂, Na₂O·3,3 SiO₂ u. Na₂O·4,0 SiO₂. Die Effekte werden auf Sorption u. elektrost. Wechselwrgk. der Farbstoffe mit den Silicationen zurückgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2460—64. Juli 1948. Philadelphia Quartz Co.) 194.400

Monique Harrand und Jean Guy, *Die Ramanspektren der Zimtsäuren, von Chalkon und von einigen ähnlichen Verbindungen*. Es werden die (teilweise unvollständigen) RAMAN-Spektren mit Intensitäten mitgeteilt von β -Phenylpropionsäure, cis-Zimtsäure vom F. 42°, 58°, α - u. β -trans-Zimtsäure, Benzalmalonsäure, Phenylpropionsäure, β -Benzoylpropionsäure, 1.3-Diphenylpropanon-1, Chalkon (1.3-Diphenylpropen-2-on-1), Benzoylphenylacetylen. Die Spektren der fünf Zimtsäuren erweisen sich als verschieden; die beiden trans-Zimtsäuren zeigen größte Ähnlichkeit. Im Gegensatz zu den Erwartungen wird bei den meisten untersuchten Verbb. mit olefin. Doppelbindung nur eine Linie mit Doppelbindungsfrequenz zwischen 1610 u. 1670 cm⁻¹ beobachtet, die der C=C-Doppelbindung zugeordnet wird, so daß die C=O-Doppelbindungslinie fehlt. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 480—82. 9/2. 1948.) 238.400

M. Djatkina, *Die Anregungsenergie von Systemen mit konjugierten Doppelbindungen und Heteroatomen*. Bei der isolierten Bindung C = X wächst die Anregungsenergie mit Einführung u. Vergrößerung der Parameter δ u. γ (vgl. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. [1947.] 989) u. ist damit größer als bei der C=C-Bindung. In Moll. mit Heteroatomen in Systemen mit konjugierten Bindungen erhöht der Parameter γ stets die Anregungsenergie stark. Der Parameter δ erniedrigt in der Regel sowohl das oberste besetzte, als auch das unterste freie Niveau u. kann daher geringe Änderungen in beiden Richtungen hervorufen. In symm. Systemen sind bei Zunahme von δ verschiedenartige Niveauübergänge möglich, die zu einer starken Erniedrigung der Anregungsenergie von Systemen mit Heteroatomen führen. In

Systemen wie  fällt die Anregungsenergie stark mit Zu-

nahme von δ u. kann die für Biradikale charakterist. Werte erreichen. In 21 zum Teil sehr ausführlichen Tabellen bringt Vf. für verschied. Verbb. berechnete Anregungsenergien. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 549—60. Mai 1948. Moskau, Physikal.-chem. Karpow-Inst.) 421.400

Jean Ploquin, *Über die Berechnung der Elektronenverteilung im Pyridinkern nach der Methode von Wheland-Pauling*. Unter der Annahme eines Induktionseinflusses auf die in o-Stellung bzgl. des heterocycl. Störungsatoms stehenden Atome u. auch eines p-Einfl. kann die Aufteilung der Ladungen berechnet werden. Das elektr. Moment hängt nur von einer der Elektronenaffinität des Störlements charakterisierenden Größe ab u. nicht von induktiven Effekten. Die 2- u. 6-Stellungen sind die am wenigsten akt. Stellen. Es folgen darauf das C in 4-Stellung u. dann die Stellungen 3 u. 5. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 339—40. 26/1. 1948.) 286.400

E. D. Olleman, D. E. Pennington und D. M. Ritter, *Eine Diffusionsanalyse von gereinigter Ligninsulfonsäure*. Nach eingehender Darst. der Aufarbeitungs- u. Reinigungsmethoden, die angewendet wurden, um die bei früheren Verss. störend aufgetretenen nicht ligninhaltigen Substanzen zu entfernen, wurden die so aus Sulfitablagen gewonnenen reinen Ligninsulfonsäuren diffusionsanalyt. untersucht mit dem Ergebnis, daß sie aus einer nieder- u. einer höhermol. Komponente bestehen. Bei 30—40% des untersuchten Materials betrug das durchschnittliche Mol.-Gew. 1500—2000, während bei 50—60% desselben das mittlere Mol.-Gew. in der Gegend von 20 000 gefunden wurde. (J. Colloid Sci. 3. 185—95. Juni 1948. Seattle, Wash., Univ. of Washington, Pulp Mills Res. Project.) 300.400

C. J. Brown und D. E. C. Corbridge, *Krystallstruktur des Acetanilids: Benutzung polarisierter Infrarotstrahlung*. Acetanilid besitzt eine rhomb. Zelle, die 8 Moll. enthält, mit folgenden Gitterkonstanten: a = 19,50 Å; b = 9,46 Å; c = 7,96 Å; Raumgruppe D_{2h}¹⁶-P bca. Zur wesentlichen Abkürzung der „trial-and error“-Meth. wurden die Ergebnisse von CROOKS (C. 1947. 1221) benutzt, der mittels der Unters. mit polari-

sierter Infrarotstrahlung Angaben über die Richtungen der (C₆H₅-N)-, (N-H)-, C=O)- u. der (C-CH₃)-Bindungen u. über die relative Orientierung der Benzolringe machen konnte. Ein mit diesen Daten roh geformtes Modell lieferte 30—40 Strukturfaktoren, die bemerkenswert gut mit den experimentellen Werten übereinstimmten. Die aus WEISSENBERG- u. Schwenkaufnahmen ermittelten Intensitäten wurden zu zwei- u. dreidimensionalen FOURIER-Schnitten verwandt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit bekannten Atomabstandswerten. Die Wasserstoffbrückenbindung N-H-O beträgt $2,9 \pm 0,1$ Å. — Vff. gehen zum Schluß auf die Vorteile u. noch vorliegenden Schwierigkeiten der Verwendung polarisierter Infrarotstrahlen bei Strukturunters. ein. Verbesserung der Meth. läßt noch erwarten, daß sie noch allgemeiner Verwendung fähig wird. (Nature [London] 162. 72. 10/7. 1948. Manchester, Res. Laborr., Imp. Chem. Ind. Ltd. Hexay on House.) 135.400

K. J. Palmer, M. Ballantyne und J. A. Galvin, *Das Molekulargewicht von Lysozym, bestimmt nach der Röntgenstrahleninterferenzmethode*. Es werden die Ergebnisse der Röntgenstrahlenunters. an luftgetrockneten Einkristallen von *Lysozymchlorid* (I) mitgeteilt. Von den beiden kristallinen Modifikationen von I liefert nur die tetragonale Beugungsbilder. Dazu wurden die nach der Meth. von ALDERTON, WARD u. FEVOLD (J. biol Chemistry 157. [1945.] 43) bei pH 4,5 gezüchteten Kristalle mit Schellack an den Enden von Glasfäden befestigt. Nach Drehkristallaufnahmen um [101], [110] u. [001] wurden aus den Schichtlinien die Dimensionen der Elementarzelle bestimmt: $a = 71,7$ kX u. $c = 31,3$ kX. Ihr Vol. beträgt $V = 15,82 \cdot 10^4$ (kX)³. Auslöschung tritt ein bei (h00), wenn $h \neq 2n$ u. bei (0k0), wenn $k \neq 2n$ ist. Es erscheinen keine (001)-Reflexionen. Mögliche Raumgruppen sind D_2^4 -P 4₂; D_2^4 -P 4₂; D_2^4 -P 4₂; D_2^4 -P 4₂. Die D. der Kristalle wurde durch Suspension in einem Gemisch von Toluol u. Äthylendibrom gemessen u. beträgt mit einem Korrekturfaktor für 1,27% eingeschlossenes NaCl $1,305 \pm 0,003$ g/cm³ bei 27°. Unter Benutzung früherer Mol.-Gew.-Bestimmungen wurden 8 Moll. I in der Elementarzelle angenommen. Das Gewicht pro Mol. der Elementarzelle berechnet sich zu $13\ 900 \pm 600$ (korr. Wert wegen 9% Feuchtigkeitsgeh. u. 2,45% an NH₂-Gruppen gebundener HCl). (J. Amer. chem. Soc. 70. 906—08. März 1948. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agriculture.) 248.400

A. T. Watanjan, *Halbleitereigenschaften organischer Farbstoffe*. I. Mitt. *Phthalocyanine*. Es wurden die Halbleitereigg. von *Phthalocyanin* (I), *Cu-Phthalocyanin* (II), *Mg-Phthalocyanin* (III) u. *sulfurierterm Phthalocyanin* (IV) in 19—20 µ dicken Schichten untersucht. Die spezif. Dunkelleitfähigkeit betrug für I, II, IV $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ Ω⁻¹ cm⁻¹, für III 10^{-6} Ω⁻¹ cm⁻¹. — Der Einfl. des O₂ auf I u. IV ist gering; bei II steigern Erwärmen u. Belichten die Leitfähigkeit um das mehr als zehnfache, bei III um mehrere hundertmal. Bei Spannungssteigerung treten Abweichungen vom Ohmschen Gesetz infolge Entwicklung von JOULEscher Wärme auf. Bei Temp.-Steigerung befolgt die Leitfähigkeit ein Exponentialgesetz. Es wird die Energie der Abtrennung des Elektrons berechnet (im Mittel 0,87, unter besonderen Bedingungen 0,4—1,1 eV, die kleinen Werte bei II u. III, die größeren bei Einw. von O₂). Sichtbares u. UV-Licht üben keinen Sondereinfl. auf die Leitfähigkeit aus, nur Belichtung entwickelt JOULEsche Wärme (kleine Steigerung der Leitfähigkeit). I—IV werden als Halbleiter nachgewiesen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 769—82. Juli 1948. Leningrad, Staatl. Opt. Inst.) 261.400

Reinhard Mecke und Hannelore Zeininger, *Über die elektrische Leitfähigkeit assoziierender Stoffe*. Messungen der Leitfähigkeit von Lsgg. von *Methanol*, *Isopropanol*, *tert.-Butanol*, *Benzylalkohol*, *Phenol*, *o-* u. *Nitrophenol*, *o-* u. *p*-*Chlorphenol* in CCl₄, Bzl., Cyclohexan u. Chlorbenzol zwischen 14 u. 46° im Konzentrationsbereich von reiner Fl. bis herab zu 0,1 Mol/l ergeben: Stoffe, die über H-Brücken assoziieren, haben auch in unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln ein merkliches Leitvermögen. Das mol. Leitvermögen nimmt dabei mit steigender Verdünnung exponentiell ab. Diskussion dieser Ergebnisse unter folgender Annahme: Ionenbildg. durch Protonenaustausch in der H-Brücke eines Assoziationskomplexes (Übergang von der Oxan- in die Oxoniumform). Die hieraus folgenden Beziehungen zwischen Leitvermögen, Assoziation u. DE. des Lösungsm. stimmen mit den Meßergebnissen überein: Geringe Assoziation (innere Brückenbildg., ster. Behinderung oder Einfl. des Lösungsm.) liefert schlechtes Leitvermögen. Vergrößerung der Assoziation durch Wasserbeimengung erhöht das Leitvermögen. In Lösungsmitteln größerer DE. ist das Leitvermögen größer. Ferner zeigt sich, daß die Ladungswanderung in den H-Brücken nicht auf benachbarte Moll. beschränkt ist, sondern sich über eine ganze Assoziationskette erstrecken kann. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 49—54. März 1948. Freiburg i. Br., Univ., Inst. für physikal. Chem.) 292.400

D. H. Everett und B. R. W. Pinsent, *Die relative Stärke einiger Fettsäuren*. Anknüpfend an Messungen der Neutralisationswärme einiger Fettsäuren (TULLY, Diss., Oxford 1939; LEVI, Diss., Oxford 1941) werden folgende Paare von Fettsäuren: Essig-/Isovaleriansäure, Propion-/Isobuttersäure, Propion-/n-Valeriansäure, Propion-/n-Capronsäure im Temp.-Bereich 15—45° in einer Spezialkette elektromotor. gemessen. Die Ergebnisse bestätigen die Schlußfolgerungen aus den calorimetr. Messungen, wonach eine Umkehrung in der relativen Stärke der Säuren innerhalb der Versuchstemp. eintritt. Es wird vermutet, daß solche Umkehrungen zu erwarten sind, wenn die Dissoziationskonstanten bei Zimmertemp. bis zu 10% voneinander abweichen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1029—32. Juli. Oxford, Physical. Chem. Labor.) 294.400

Jean Ploquin, *Dissoziationskonstanten gewisser Homologer des Pyridins und die Ladung des heterocyclischen Stickstoffatoms*. In einer Mischung von W. u. A. werden von 0,1n Lsgg. von Pyridin, 2-, 3- u. 4-Picolin, 2,6-, 2,5-, 2,4- u. 2,3-Lutidin, 2,4,5-, 2,4,6- u. 2,3,6-Kollidin pH-Werte bei 25° gemessen u. unter der Annahme, daß die Basizität der Ladung des N-Atoms proportional ist, die jeweilige Ladung des N-Atoms berechnet. Der log der Gleichgewichtskonstanten ist der so berechneten Ladung proportional. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2140—42. 28/6. 1948.) 286.400

I. Godnew und W. Morosow, *Die thermodynamischen Funktionen des Athylenoxyds*. Es werden die Trägheitsmomente des (CH₂)₂O, die Frequenzen seiner n. Schwingungen u. die thermodynam. Funktionen (diese für Temp. von 300—1000° C_p⁰, S⁰, -(F⁰-E₃⁰)/T, H⁰-E₃⁰ neu berechnet u. gute Übereinstimmung mit LEVY (unveröffentlicht), LINNETT (1938), KISTIAKOWSKY u. RICE (1940) gefunden. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 801—03. Juli 1948. Iwanowo, Chem.-technolog. Inst.) 261.400

C. Ernst Redemann, Saul W. Chaikin, Ralph B. Fearing, George J. Rotariu, Joseph Savit und Drusilla van Hoesen, *Die Dampfdrucke von einundvierzig Fluor enthaltenden organischen Verbindungen*. Eine systemat. Unters. der Giftigkeit gewisser Fluor enthaltender organ. Verb. erfordert die Kenntnis ihrer Flüchtigkeit, um das Maximum ihrer möglichen Giftwrgk. abschätzen zu können. Nach der früher (REDEMANN, CHAIKIN u. FEARING, C. 1949. I. 280. 673. 776; BENT u. FRANCE, C. 1949. I. 280) angegebenen Meth. wurde die Flüchtigkeit der unten aufgeführten Verb. zwischen 0 u. 60° bestimmt. Vor Beginn der Messung wurde in allen Fällen (außer beim Fluoräthylnitrit) trockener N₂ durch die App. geleitet, bis konstante Flüchtigkeit erreicht war. Dampfdruck, Flüchtigkeit u. mittlere Verdampfungswärme wurden berechnet nach den Gleichungen: $\log p = A - B/T$ u. $\log WT = A' - B'/T$, in denen der Druck in mm Hg gemessen u. die Flüchtigkeit W durch die pro Liter N₂ (oder Luft) verdampfte Menge Substanz in mg ausgedrückt ist; T = absol. Temperatur. Die mittleren Werte, aus denen die Konstanten A, A' u. B berechnet wurden, sind nicht korr. um den Betrag der Dampfdruckzunahme, der daraus resultiert, daß die fl. Phase in einem inerten Gas anstatt in ihrem eigenen Dampf verdampft. Zusätzliche Messungen zur Berechnung des thermodynam. Dampfdrucks wurden nicht gemacht. Da die nach der Transpirationsmeth. gefundenen Werte etwas zu niedrig sind, während durch die Anwendung eines inerten Gases zu hohe Werte erhalten wurden, dürften sich die beiden Fehlerquellen zum Teil aufheben. β -Fluoräthylnitrit u. einige andere der untersuchten Verb. zers. sich langsam bei höherer Temperatur.

Versuche (Die Zahlen in Klammern sind die Werte für A, A' u. B.): Dimethylfluorophosphat, Kp.₁₁ 43,5°, D.²⁵ = 1,280, n_D^{23,8} = 1,3540, (8,425; 11,738; 2319,5). — Methyläthylfluorophosphat, Kp.₁₁ 53—54°, D.²⁰ = 1,2033, n_D²⁰ = 1,3643, (9,4617; 12,8194; 2705,7). — Diäthylfluorophosphat, Kp.₇₆₀ 170—171°, D. = 1,15, n_D^{24,2} = 1,3729, (8,832; 12,231; 2595). — Äthyl- β -chloräthylfluorophosphat, Kp.₂ 75°, D.²¹ = 1,3383, n_D²⁷ = 1,4048, (9,396; 12,882; 3119). — Diisopropylfluorophosphat, Kp.₉ 66°, D.²⁷ = 1,0550, (8,872; 12,343; 2671). — Di-*sek.*-butylfluorophosphat, Kp._{6,5} 77°, D.²⁰ = 1,0352, n_D²² = 1,3972, (9,6509; 13,1828; 3127,1). — Dicyclohexylfluorophosphat, Kp._{0,4} 120°, D.²⁰ = 1,1315, n_D²⁰ = 1,4552, (10,7469; 14,3737; 4182). — Bis-(dimethylamino)-fluorophosphat, Kp.₃ 65°, D.²⁵ = 1,1127, n_D²⁵ = 1,4141, (8,4200; 11,8130; 2642,3). — Fluoressigsäuremethylester, Kp.₇₅₂ 103—103,5°, D.²³ = 1,0593, (8,7860; 12,0249; 2229,4). — Fluoressigsäureäthylester (Einheitlichkeit fraglich), Kp.₇₅₀ 114—118°, D.²⁵ = 1,0326, n_D²⁰ = 1,3759, (8,4203; 11,6510; 2188,9). — Fluoressigsäure- β -chloräthylester, Kp.₂₃ 86°, D.²⁵ = 1,3160, (9,550; 12,903; 2945). — Fluoressigsäure- β -fluoräthylester, Kp.₄₈ 85°, (9,713; 13,012; 2876). — Fluoressigsäureallylester, Kp.₅₀ 64,5—65°, D.²⁰ = 1,0961, n_D²⁰ = 1,4063, (9,2237; 12,5012; 2554,3). — Fluoressigsäureisopropylester, Kp.₇₅₂ 121 bis 123°, D.²⁰ = 1,033, n_D²⁰ = 1,3804, (8,750; 12,035; 2316). — γ -Fluorbuttersäuremethylester, Kp.₁₀₀ 78,5°, D.²⁰ = 1,0662, n_D²⁰ = 1,3887, (9,0765; 12,3611; 2471,7). —

γ-Fluorbuttersäure-*β*-chloräthylester, Kp._{5,5} 79—80°, D.²⁰ = 1,2007, n_D²⁰ = 1,4283, (9,6882; 13,1201; 3152,8). — *γ*-Fluorbuttersäure-*β*-fluoräthylester, D.²⁰ = 1,148, n_D²⁰ = 1,3948, (9,286; 12,673; 2861). — *γ*-Fluor-*β*-chlorbuttersäuremethylester, Kp.₄₀ 90—94°, D.²⁰ = 1,2365, n_D²⁰ = 1,4227, (9,4633; 12,8575; 2845,4). — *γ*-Fluor-*β*-oxybuttersäuremethylester, Kp.₁₉ 98°, D.²⁶ = 1,2079, n_D²⁶ = 1,4165, (10,1036; 13,4426; 3252,1). — Fluorophosphonsäuremethyloxypropylester, Kp.₁₅ 56,5—57°, D.²⁶ = 1,0941, n_D²⁶ = 1,3790, (9,8990; 13,2505; 2850,9). — Fluorophosphonsäureäthylisopropylester, Kp.₁₃ 67—68°, D.²⁵ = 1,0552, n_D²⁵ = 1,3817, (9,4144; 12,8073; 2763,8). — 2-Fluoracetonitril, Kp._{75,2} 78°, n_D²⁰ = 1,3224, (8,5962; 11,5726; 1992,8). — *γ*-Fluorbutyronitril, Kp.₁₀₀ 98°, D.²⁰ = 1,0034, (8,3504; 11,3956; 2362,0). — 2-Fluoräthanol, Kp._{74,6} 99—100°, D.³³ = 1,0913, n_D³² = 1,3618, (9,060; 12,072; 2304). — Epifluorhydrin, Kp._{75,3} 83,5—84°, D.²⁰ = 1,0967, n_D²⁰ = 1,3693, (8,7938; 11,8800; 2084,6). — Chloracetylfluorid, Kp._{74,3} 73—75°, D.²⁰ = 1,3788, n_D²⁰ = 1,3795, (8,6030; 11,7925; 1982,5). — Fluoracetylchlorid, Kp._{75,6} 69 bis 71°, D.²⁰ = 1,3530, n_D²⁰ = 1,3831, (8,4954; 11,6850; 1916,6). — Fluoracetylthiocyanat, Kp.₅₀ 76°, D.²⁰ = 1,3527, n_D²⁰ = 1,5327, (9,0253; 12,3064; 2576,8). — *β*-Fluoräthylnitrit, Kp.₇₀ 58—60° (Zers.), D.²⁰ = 1,1427, n_D²⁰ = 1,3589, (8,83; 12,00; 2000 ± 20). — 1-Chlor-3-fluorpropanol-(2), Kp.₆₀ 75—76°, D.²⁰ = 1,3014, n_D²⁰ = 1,4290, (9,7289; 12,9853; 2801,8). — *β*-Fluoräthylchlorcarbonat, Kp._{75,0} 128°, D.²⁰ = 1,3995, (9,001; 12,309; 2435). — Bis-[*β*-fluoräthyl]-carbonat, Kp.₄ 71—72°, D.²⁰ = 1,2939, (9,912; 13,305; 3214). — Tris-[*β*-fluoräthyl]-orthoformiat, Kp.₂₁ 128°, D.²⁰ = 1,2316, n_D²⁰ = 1,3946, (8,933; 12,444; 3118). — Bis-[*β*-fluoräthoxy]-methan, Kp.₃₀ 75 bis 76°, n_D²⁰ = 1,3809, (9,2884; 12,6398; 2730,6). — Difluoressigsäuremethylester, (9,1298; 12,3686; 2187,9). — Fluorselenoessigsäuremethylester, Kp._{74,2} 130—132°, D.²⁰ = 1,573, n_D²⁰ = 1,4879, (9,0370; 12,4326; 2420,0). — Mercaptoessigsäure-*β*-fluoräthylester, Kp.₃₀ 58—59°, D.²⁰ = 1,1451, n_D²⁰ = 1,4538, (8,4724; 11,7647; 2336,2). — Bis-[*β*-fluoräthyl]-sulfat, Kp.₂ 80—81°, D.²⁵ = 1,3678, n_D²⁵ = 1,4177, (9,8117; 13,2961; 3335,6). — Fluorsulfonsäureäthylester, Kp._{76,5} 112°, (8,0880; 11,4004; 2010,7). — *ω*-Fluoracetophenon, Kp.₃ 79—80°, D.²⁵ = 1,1747, n_D²⁵ = 1,5309, (9,7533; 13,0988; 3236,4). — *γ*-Fluormercaptobuttersäuremethylester, Kp.₈ 54°, D.²⁰ = 1,1135, n_D²⁰ = 1,4587, (9,233; 12,572; 2735). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3604—06. Nov. 1948. Chicago, Ill.) 117.400

Edgard L. Piret und M. W. Hall, *Destillationsgrundlagen von Formaldehydlösungen. Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht und Wirkung der Teilkondensation*. Die Verhältnisse bei der Dest. wss. Formaldehydlsgg. wurden eingehend untersucht, darunter die Kpp. der wss. Lsgg., das Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht nach dem Ergebnis zweier Bestimmungsmethoden, die Wrkg. der Fraktionierung dieser Lsgg. bei Atmosphärendruck u. bei 20 mm Druck u. die Wrkg. teilweiser Kondensation bei Atmosphärendruck u. bei 500 mm Druck. Durch experimentelle Nachww. werden Widersprüche in der Literatur aufgeklärt über die Wrkg. der Dest. u. die Bldg. konstant sd. Gemische. Es wurde nachgewiesen, daß ein günstiges Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht nicht die Ursache für die Anreicherung der Dampfphase ist. Es werden zahlreiche Tabellen, Kurven u. Abbildungen gegeben. (Ind. Engng. Chem. 40. 661—72. April 1948.) 164.400

N. O. Clark, *Die elektrische Leitfähigkeit von Schaum*. Da der Ausdehnungsfaktor, d. h. das Verhältnis des Schaumvol. zu dem Vol. der darin enthaltenen Fl., von großer Bedeutung ist, bestimmt Vf. ihn mit Hilfe einer einfachen kontinuierlichen Messung der elektr. Leitfähigkeit. Dieses elektr. Leitfähigkeitsverhältnis wird an einer Reihe von Schäumen gemessen: Na-Isopropyl-naphthalinsulfonat, Eisenproteinhydrolysat, Seife, u. a. mehr, u. seine Beziehung zum Dichteverhältnis festgestellt. Es scheint von der Natur des schaumbildenden Reagenses u. der spezif. Oberfläche des Schaumes unabhängig zu sein. Die Resultate bilden eine ausreichende Basis zur Best. des Ausdehnungsfaktors oder Dichteverhältnisses durch Messung der elektr. Leitfähigkeit innerhalb ±4%. (Trans. Faraday Soc. 44. 13—15. Jan./Febr. 1948. Teddington, Chem. Res. Labor.) 311.400

Arthur L. Jacoby, *Schaumbekämpfungsmittel aus Polyamiden*. I. Mitt. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Wirkung. Nachdem sich verschied. Polyamide bei der Schaumverhütung in dampfkesseln als wesentlich wirksamer als das oft benutzte Türkischrotöl erwiesen hatten, wurde die Abhängigkeit von der chem. Konst. an einem typ. aufbereiteten Kesselspeisewasser geprüft. Allg. wurden die benutzten diacylierten Piperazine durch Vermischen von 1 Mol Piperazin oder seines Hexahydrats mit 2 Mol der entsprechenden Fettsäure, Erhitzen im Ölbad, zuerst auf wenig über 100° u. nach Aufhören des Schäumens noch 3 Stdn. auf 150—160° dargestellt. Die erhaltenen wachsartigen Stoffe wurden aus Methanol oder Aceton umkristallisiert. *Dioclanoylpiperazin*, F. 166°; *Didodecanoylpiperazin*, F. 133—134°;

Ditetradecanoylpiperazin, F. 75°; *Dihexadecanoylpiperazin*, F. 79,5—80°; *Diocadecanoylpiperazin*, F. 83—83,5°. Ferner wurden geprüft: *Octadecenamid*, *N-Octadecylserucamid*, *N.N'-Dihexadecylsuccinamid*, *N.N'-Diocadecylsebacamid* u. zum Vgl. *Türkschrotöl*. Die Diamide sind wirksamer als Monoamide. Die Wirksamkeit der diacylierten Piperazine nimmt mit steigender Länge der Fettsäurekette zu. Für die Wirksamkeit ist nicht die Größe des Mol.-Gew., sondern nach einer früheren Theorie des Vf. das Vorliegen von Wasserstoffbindungen bestimmend. (J. phys. colloid Chem. 52. 689—94. April 1948. Chicago, Ill., National Aluminate Corp.) 116.400

Ann Cushman, A. P. Brady und J. W. McBain, *Osmotische Aktivität und Leitvermögen wäßriger Lösungen einiger typischer Kolloidelektrolyte*. In verd. Lsgg. variabler Konz. der nachst. genannten Koll.-Elektrolyte werden daselekt. Leitvermögen u. gleichzeitig, mit Ausnahme der beiden letzten (wegen zu geringer Löslichkeit bei 0°), der osmot. Aktivitätskoeff. auf Grund der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt: Na-Salz der *Linolsäure*, der *Linolensäure* u. der *Ricinolsäure*, *Benzyltrimethylammoniumlaurat*, *Morpholinlaurat*, Na-Salz der *Monobutylidiphenylmonosulfonsäure* u. *Monobutylphenylphenolmonosulfonsäure*, *Laurylpyridiniumchlorid*, Na-Salz der *Abietinsäure*, *Laurylbenzyltrimethylammoniumchlorid*, *Myristyltrimethylammoniumchlorid*, *Cetylbenzyltrimethylammoniumchlorid* u. *Cetyltrimethylammoniumchlorid*. Die relative Erniedrigung des Leitvermögens mit steigender Konz. ist geringer als der osmot. Koeffizient. Im Fall der Mehringsysteme, wie z. B. bei den Salzen der Abietinsäure, zeigt die Gefrierpunkts-Konz.-Kurve das Vorliegen eines für Koll. typ. Knickpunktes an, der in der Leitfähigkeits-Konz.-Kurve fehlt. Der Zusatz von Dimethylphthalat, das in Öl u. W. unlösl. ist, aber durch Seifen lösl. gemacht werden kann, scheint die Koll.-Bldg. nach Aussagen des osmot. Koeff. u. des Leitvermögens in geringem Ausmaß herabzusetzen. Die Laurate der organ. Basen zeigen im Vgl. mit dem des K höhere Aktivitätskoeffizienten. Zusatz von Rohrzucker erniedrigt den Gefrierpunkt des W. unabhängig von einer gleichzeitigen Anwesenheit von Kaliumlaurat. (J. Colloid Sci. 3. 425—36. Okt. 1948. Palo Alto, Calif., Stanford Univ.) 116.400

J. W. Breitenbach und H. Schneider, *Die Kinetik der Verzögerung von Polymerisationsreaktionen*. Das Problem wird zunächst theoret. behandelt; dabei wird als Verzögerer ein Stoff bezeichnet, der in den Polymerisationsvorgang eine zusätzliche Abbruchsrk. einführt, der also, in geringen Mengen zugesetzt, sowohl die Polymerisationsgeschwindigkeit als auch den mittleren Polymerisationsgrad der entstehenden Polymerisate herabsetzt. Für die Abhängigkeit dieser beiden letzteren Meßgrößen sowie des Verzögererumsatzes selbst von der Konz. des Verzögerers werden Formeln abgeleitet unter der einschränkenden Voraussetzung, daß der Umsatz im Experiment nur soweit verfolgt wird, daß die Konz. des Monomeren noch prakt. als konstant angesehen werden kann. Der Vgl. der abgeleiteten Formeln mit der Erfahrung wird für *Chloranil* (I) als Beispiel eines sehr stark wirksamen Verzögerers u. *Trimethylchinon* (II) als mäßig wirksamen Verzögerer bei der therm. Styrolpolymerisation bei 90° durchgeführt (vgl. C. 1943. II. 1450. 2284). In beiden Fällen ergibt sich aus der Analyse des Verzögerereinfl. eine Geschwindigkeitskonstante k_1 für den Kettenstart, die um mehr als eine Zehnerpotenz größer ist als der direkt osmot.-viscosimet. ermittelte Wert. Die gleiche Diskrepanz gilt auch für die Polymerisationsgrade. Bei der durch Benzoylperoxyd katalysierten Styrolpolymerisation (Reaktionstemp. 50°) konnte früher die Bldg. von Mischpolymerisaten aus I u. Styrol nachgewiesen werden (vgl. I. c.), woraus eine wenigstens qualitative Erklärung der Diskrepanzen gegeben werden kann. Wenn nämlich das Mischpolymerisat im Mittel in 1 Mol n Moll. I enthält, so ist der in Ggw. von I errechnete Wert von k_1 n-mal größer als der aus der unverzögerten Rk. berechnete, u. seine Abhängigkeit von der I-Konz. kann auf eine Zunahme von n mit dieser Konz. zurückgeführt werden. — Für eine größere Anzahl schwacher Verzögerer werden ihre Abbruchswrkgg. bei der therm. Styrolpolymerisation relativ zur Wirksamkeit von II ermittelt. Neben einer Reihe anderer Chinone handelt es sich dabei einerseits um Stoffe mit analogem Wirkungsmechanismus, andererseits um Reduktionsmittel (Brenzcatechin, p-Phenylendiamin, Hydrochinon). Wirksame Verzögerer, die sich wegen stark hervortretender Nebenrkk. nicht in ein quantitatives Schema einordnen lassen, sind auch J_2 u. NO. (Mh. Chem. 78. 1—12. Jan. 1948.) 254.400

Wendell V. Smith und Roswell H. Ewart, *Kinetik der Emulsionspolymerisation*. Die Kinetik von Emulsionspolymerisationen auf der Basis von Anlagerungsrk. freier Radikale in isolierten Polymerisationszentren, d. h. den örtlich getrennten Wirkungsbereichen der einzelnen, durch Radikalanlagerung zu Makromoll. wachsenden Polymerenmoll., wird unter der Voraussetzung theoret. behandelt, daß die freien Radikale

diesen diskreten „Reaktionsräumen“ aus dem äußeren Medium, z. B. der wss. Lsg., zugeführt werden. Die Bildungsgeschwindigkeit von „Reaktionsräumen“ mit n freien Radikalen ist im stationären Zustand gerade gleich der Geschwindigkeit, mit der diese durch Anlagerung oder Austritt der freien Radikale zum Verschwinden gebracht werden. Dabei sind die drei Grenzfälle von besonderem Interesse, daß die durchschnittliche Zahl der freien Radikale im Reaktionsraum verhältnismäßig klein, verhältnismäßig groß oder gerade $\frac{1}{2}$ ist. Letzterer Fall, bei welchem also in jedem Zeitpunkt im Mittel nur im Wirkungsbereich jedes zweiten reaktionsfähigen Polymerenmol. jeweils ein aktiviertes freies Radikal anzutreffen ist, ist von besonderer prakt. Bedeutung, da er in befriedigender Weise die charakterist. Sonderheiten der *Styrol*-emulsionspolymerisation erklärt. Es ergibt sich für diesen Fall, daß die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit jeder „Reaktionsstelle“ von der Größe derselben unabhängig ist u. einfach stets halb so groß wie die Polymerisationsgeschwindigkeit des einzelnen freien Radikals wird. Die durchschnittliche Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit je cm^3 des äußeren Mediums (wss. Lsg.)

$\frac{dM}{dt}$ wird dann zu $\frac{dM}{dt} = K_p(M) \frac{N}{2}$,

wobei N die Anzahl der einzelnen Reaktionsstellen in 1 cm^3 des äußeren Mediums, (M) die Monomerkonz. je Reaktionsstelle, d. h. also den sogenannten Polymerisationsgrad, u. K_p die Anlagerungskonstante darstellt. Unter n . Polymerisationsbedingungen, wo prakt. jedes gebildete freie Radikal auch in einen „Reaktionsraum“ eintreten wird,

wird dabei die mittlere Lebensdauer eines freien Radikals zu $\tau_p = \frac{N}{2P}$, wobei P die

Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale ist. Da nun bei Emulsionspolymerisationen eine relativ große Zahl von Polymerisationsstellen auftritt, N also groß wird, so ist damit auch die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit u. durch das mit N anwachsende τ_p auch die Bldg. bes. hochmol. Prodd. erklärt. Das große N wird auf die Wirksamkeit des Emulgators zurückgeführt. Dieser soll ursprünglich vorwiegend als Micellen vorliegen, in denen Monomereiteilchen gelöst sind. Wenn ein freies Radikal aus der umgebenden Lsg. in diese eintritt, so wird eine Polymerisationsanlagerung eingeleitet u. durch Diffusion weiterer freier Radikale aus der Umgebung aufrecht erhalten. Aus der ursprünglichen Micelle des Emulgators wird dann bald das wachsende Polymerenteilchen mit seinem wirksamen Reaktionsraum. Da dieses wiederum aus der umgebenden Lsg. Emulgatoriteilchen adsorbiert, so nimmt infolge Anwachsens der Reaktionsräume durch Vergrößerung wie Vermehrung die Emulgatorkonz. in der Umgebung ab, bis überhaupt keine in Micellarform mehr vorliegt u. damit keine wirksame Neubldg. von Polymerenteilchen mehr stattfindet. Die Zahl der gebildeten Reaktionsstellen ist mithin von der Emulgatorkonz. abhängig, u. zwar wächst sie mit der $3/5$ -Potenz derselben ebenso wie mit der $2/5$ -Potenz der Bildungsgeschwindigkeit von freien Radikalen. Sie fällt dagegen mit der $-2/5$ -Potenz der Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerenteilchen. (J. chem. Physics 16. 592—99. Juni 1948. Passaic, N. J., United States Rubber Co., General Laborr.) 300.400

Paul Doty und S. J. Stein, *Depolarisation des durch makromolekulare Lösungen gestreuten Lichtes*. Das transversal gestreute Licht eines parallel durch eine makromolekulare Lsg. fallenden monochromat. polarisierten Lichtstrahles kann leicht in eine vertikal u. eine horizontal polarisierte Komponente V u. H zerlegt werden. Je nachdem das Einfallslight vertikal oder horizontal polarisiert ist, erhält man dann die 4 Komponenten V_v, V_h, H_h, H_v u. die üblichen gemessenen Depolarisationsverhältnisse $P_v = \frac{H_v}{V_v}$ u. $P_h = \frac{H_h}{V_h}$. Es wird eine qualitative Theorie dargestellt, die Voraussagen für die Än-

derungen dieser 6 Größen mit dem Mol.-Gew., der Konz., der Molekülgröße u. der Wechselwrkg. zwischen gelösten u. Lösungsmm. u. Ionenladung gestattet. Einzelheiten werden für Hochpolymere mit flexiblem u. starrem Molekularaufbau getrennt auf Grund von Messungen an Kunststofflsgg. u. Lsgg. des Tabakmosaikvirus genau erörtert. (Physic. Rev. [2] 73. 1221. 15/5. 1948. London, Royal Inst.; Brooklyn, Polytchn. Inst.) 300.400

E. Frissman und W. Zwetkow, *Die Depolarisation des Lichts, das durch Lösungen einer polymeren Verbindung zerstreut wird*. Es wird die Depolarisation des Lichts untersucht, das durch Lsgg. kautschukähnlicher Polymerer in Dichloräthan, CHCl_3 , Bzl. u. CCl_4 in verschied. Polarisationsstufen zerstreut wird: Styrol, Methylmethacrylat, Polystyrol, Oppanol (hochmol. Isobutylen). Die App. bestand aus einer 500-W-Kinolampe, Kondensator, Spalt, Objektiv, Diaphragma, Polarisator, Gelbfilter, Küvette auf einer opt. Bank, einem Wollastonprisma u. Analysator auf einer anderen im rechten

Winkel zur ersten. Gemessen wurden die 3 Faktoren der Depolarisation: Δu (natürliches Licht) Δv , Δh (in vertikaler u. horizontaler Richtung seines elektr. Vektors polarisiert). Von den Lösungsmitteln war CCl_4 das geeignetste ($\Delta v = 0,005$, sehr kleine Depolarisation des Polystyrols in CCl_4). Die Wahl der Polymeren war durch die Möglichkeit ihrer leichten Reinigung bestimmt, was sehr wichtig war. Bei geringen Depolarisationsgraden (geringe Konz.) ist die Messung sehr schwierig, daher wurde jede Konz. 15–20mal gemessen, von neuem justiert u. dieselbe Meßserie 4–5mal wiederholt. Die zahlenmäßigen Meßergebnisse lassen sich nicht kurz wiedergeben. Es wurde bei erschied. Polymerisationsstufen gemessen (z. B. Monostyrol frisch hergestellt, nach 10 Stdn. u. nach 55 Stdn. Polymerisation). Oppanol (Polyisobutylen) zeigte als hochmol. Stoff (Mol.-Gew. $\sim 130\,000$, $Z = 2000$) den KRISHNAN-Effekt (Proc. Indian Acad. Sci. 1938). Die Verss. lassen schließen, daß die Makromoll. die zerstreuenden Zentren sind, u. zwar als Ganzes; sie sind opt. isotrop, wenn auch die monomeren Kettenteile es nicht sind. Es ist daraus zu folgern, daß die Mol.-Kette in der Lsg. die Form eines unregelmäßig aufgerollten Knäuels besitzt. Weitere theoret. Deutungen (z. B. für $\Delta h > 1$ usw.) s. Original. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 126–37. Febr. 1948. Leningrad, Staatl. Univ.) 261.400

A. Elliott, E. J. Ambrose und R. B. Temple, *Polarisierte Infrarotstrahlung als eine Hilfe bei der Strukturanalyse von langkettigen Polymeren*. Unter Verwendung eines früher von ELLIOT u. AMBROSE (vgl. C. 1947. 1259) beschriebenen Se-Polarisators wurde der Dichroismus im Infrarotspektrum von orientierten Filmen von *Polythen*, *Polyvinylalkohol*, *Polyvinylchlorid*, *Polyvinylacetat* u. *Nylon* im Gebiet von $3600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ untersucht. Überraschenderweise ergab sich in allen untersuchten Fällen, daß der Orientierungsgrad der C–H-Bindungen wesentlich geringer war, als man erwarten konnte. In einigen Fällen mag dies durch die unvollkommene Auflösung der sich überlagernden Banden bedingt sein, in anderen Fällen ist der Effekt zweifellos echt. Bei einer Probe von Polyvinylalkohol, bei welcher röntgenograph. ein hoher Orientierungsgrad festgestellt worden war, wurde ein sehr hoher Dichroismus der C–O-Frequenz, dagegen nur ein mäßiger Dichroismus der C–H-Frequenzen beobachtet. Es kann angenommen werden, daß der Grad der Orientierung beträchtlich für verschied. Teile des Mol. schwankt u. daß der durch die C–H-Bindungen hervorgerufene niedrige Dichroismus besagt, daß im kristallinen Zustand die H-Atome beträchtlich aus ihren erwarteten Stellungen verschoben sind. (J. chem. Physics. 16. 877–86. Sept. 1948. Maidenhead, Berkshire, Courtauld's Ltd.) 110.400

S. T. Gross, *Geometrische Unordnung in Linearpolymeren*. Die Erscheinungen der Röntgenfaserdiagramme bei linearen Hochpolymeren werden qualitativ in Beziehung zum Aufbau der Ketten u. Kettengruppen gesetzt, wobei mehrere Typen der molekularen Unordnung unterschieden werden können. Einige Fälle geometr. Isomerie in den Polymeren werden betrachtet u. die für diese zu erwartenden Typen der Faserdiagramme festgelegt. An Hand verschied. Hochpolymerer werden die einzelnen Faktoren für die verschied. Faserdiagrammtypen behandelt u. die Bedeutung der beschränkten Orientierungsfähigkeit der Seitengruppen zur Erklärung für die nicht kristalline Struktur des Polyvinylacetats u. seine Hydrolyse zu kristallinem Polyvinylalkohol herangezogen. Gründe für das Nichterhalten von nichtkristallinem Cellulosetriacetat werden gesucht u. erörtert. (Physic. Rev. [2] 73. 1233. 15/5. 1948. General Aniline & Film Corp.) 300.400

Ingrid Claesson und Stig Claesson, *Adsorptionsanalyse hochmolekularer Stoffe*. Vorläufige Mitt. über einige orientierende Verss. zur Erforschung der Anwendungsmöglichkeiten der Adsorptionsanalyse bei hochpolymeren Stoffen u. Angaben über die experimentellen Anordnungen zur sogenannten „Frontalanalyse“ nach TISELIUS u. CLAEESON. Hierbei werden die Lsgg. durch eine Adsorptionssäule gegeben u. die Konz. der durchtretenden Lsgg. mit einem Mikrointerferenzrefraktometer laufend verfolgt. Als Adsorber dient aktivierte Holzkohle. Es konnte das Auftreten verschied. diskreter Fraktionen bei Nitrocellulosen, Polyvinylacetaten u. synthet. Kautschuk beobachtet werden. Außerdem sind die Fraktionen der Adsorptionsanalyse im allg. weniger polydispers als die ursprünglichen Lösungen. Da der Adsorptionsbetrag dabei mit wachsendem Mol.-Gew. fällt u. dieser für die Adsorptionsgeschwindigkeit verantwortlich ist, tritt eine Anreicherung der höher molekularen Anteile in den ersten Fraktionen ein, wodurch eine Trennung der Hochpolymeren nach dem Mol.-Gew. möglich ist. Der Trennungsfaktor ist jedoch nicht groß genug, um die Erscheinung der erwähnten „diskreten Fraktionen“ restlos zu erklären. Die Adsorptionsanalyse ermöglicht nicht

nur eine Trennung der Hochpolymeren nach dem Mol.-Gew., sondern auch noch nach anderen Variablen. (Physic. Rev. [2] 73. 1221. 15/5. 1948. Upsala, Schweden, Univ.) 300.400

W. James Lyon und Irven B. Prettyman, *Verfahren zur Absolutmessung dynamischer Eigenschaften von Linearstrukturen bei Schallfrequenzen*. Es wird ein auf Fäden u. Schnüre verschied. Materialien anwendbares Verf. mit elektromagnet. Schwingungsanregung beschrieben. Messungen an 8 natürlichen u. synthet. Textilfasern ergeben Werte für den dynam. Modul zwischen $6,4 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² für Velonfäden u. $32 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² für Ramieschnur; für Glasfasern u. Stahlsaiten betragen die Werte 54 bzw. $106 \cdot 10^{10}$ dyn/cm². Der Koeff. der inneren Reibung ändert sich mit der Frequenz nach einer Hyperbelfunktion. (Physic. Rev. [2] 73. 1232. 15/5. 1948.) 116.400

Dorothy Wrineh, *Proteine als Polykondensationsprodukte von Aminosäuren*. Kurze Zusammenfassung einer Untere. über den Aufbau der Proteine durch Vgl. der ähnlichen u. verschied. Eigg. der Proteine mit denen von Substanzen mit höherem Mol.-Gew. u. bekannter Struktur. Die Überlegungen gehen von folgenden Tatsachen aus: 1) Verb. mit höherem Mol.-Gew. besitzen im allg. eine „offene“ Struktur oder sind 2- oder 3-dimensional vernetzt. Proteinmoll. dagegen haben eine „geschlossene“ Struktur. 2) Einige oder alle Monomeren in den Proteinen sind höher funktionell als zwei. (Physic. Rev. [2] 73. 1225. 15/5. 1948. Smith College.) 207.400

W. W. Lepeschkin, *Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung in trüben Medien*. Durch Subtraktion der TYNDALL-Streuung kann nach der Meth. der longitudinalen Streuung (vgl. Kolloid-Z. 105. [1943.] 205) ultraroter Strahlen das Mol.-Gew. hochpolymerer Substanzen erhalten werden. Die TYNDALL-Streuung wird dabei nach einer besonderen Vergleichsmeth. bestimmt. Die für Serumalbumin, Pseudoglobulin u. Euglobulin ermittelten Mol.-Geww. entsprechen den nach anderen Methoden erhaltenen Werten. (Kolloid-Z. z. Zt. verein. Kolloid-Beih. 110. 89—93. Aug. 1948.) 102.400

Karl Wirtz, *Gibt es ein „Elektronen- und Energieleitungssystem“ in Proteinen?* (Bemerkungen zu einer Arbeit von W. Schmitt). Das von SCHMITT (vgl. C. 1948. I. 656) vorgeschlagene Elektronen- u. Energieleitungssystem wird einer krit. Betrachtung unterzogen. Es gibt bisher keine physikal. Anhaltspunkte, daß das vorgeschlagene „Elektronensystem“ möglich ist, vielmehr sprechen unsere experimentellen u. theoret. Kenntnisse von den Bindungsverhältnissen u. Elektronenzuständen in den „Folgen“ von H-Brücken gegen die Existenz des Elektronensystem. vom postulierten Typ. Damit ist jedoch nicht gesagt, daß es nicht andere Ursachen gibt, die dennoch einen Elektronen- u. Energieleitungsvorgang über die Folge der H-Brücken ermöglichen. In Analogie der in Beziehung stehenden Säureamidgruppen zum H-Bindungssystem im W. wird darauf hingewiesen, daß bei letzterem Elektronenleitung nicht merklich vorkommt. Vom Standpunkt der Valenztheorie erhebt sich die Frage, ob die Elektronen am N bzw. O aus den σ - in die π -Zustände u. umgekehrt gelangen können. Ein mesomeres Elektronensystem der H-Brücken von der Art, wie es vom Benzolring her bekannt ist, ist nicht vorhanden. Der Elektronenübergang müßte daher in Form einer Rk. vor sich gehen, die in einer Richtung einen Arbeitsaufwand erfordern würde. (Z. Naturforsch. 3b. 131—34. März/April 1948. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Physik.) 205.400

A. H. W. Aten jr., C. J. Dippel, K. J. Keuning und J. van Dreven, *Denaturierung und optische Rotation von Proteinen*. Da bei vielen denaturierten Proteinen selbst bei reversibler Denaturierung nicht alle charakterist. Eigg. wie Krystallisation, elektrophoret. u. antigene Eigg. der nativen Substanzen wiedererhalten werden, was im allg. auf stattfindende Strukturänderungen zu weniger regelmäßigen Anordnungen der Aufbauelemente der nativen Proteine zurückgeführt wird, so wurden opt. Rotationsunters., welche am empfindlichsten auf mol. Umordnungen ansprechen, an nativen u. denaturierten Serumalbuminen durchgeführt. Innerhalb der Meßgenauigkeit wurden dabei keinerlei Unterschiede zwischen nativem u. regeneriertem Serumalbumin gefunden. (J. Colloid Sci. 3. 65—66. Febr. 1948. Eindhoven, Niederlande, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Naturkundig Labor.) 300.400

O. Kratky, E. Schauenstein und E. Treiber, *Ein Dehnungseffekt bei Myosinfilmen*. Vorläufige Mitt. Durch Ausfällen unter W. aus Myosin(I)-Pufferlsgg. erhaltene I-Filme zeigen sowohl im trockenen als auch im gequollenen Zustand ein mit dem Lösungsspektr. von I prakt. ident. UV-Absorptionsspektrum. Dehnt man jedoch solche gequollenen Filme, so tritt bereits bei 2% Dehnung eine Verflachung der Absorptionsbanden auf, die bei 5% Dehnung prakt. abgeschlossen ist. Der gleiche Effekt kann an

I-Pufferlsgg. durch Erhöhung des p_H-Wertes von 6 auf 9 erzielt u. in diesem Falle durch Vergleichsmessungen an reinen Tyrosin (II)- bzw. Tryptophanlsgg. auf die Dissoziation des phenol. OH im II zurückgeführt werden. Danach scheint beim Dehnen der gequollenen Filme die dadurch hervorgerufene dichtere Packung der anfangs locker gelagerten Teilchen eine Ionisierung der phenol. OH-Gruppen der eingebauten II-Moll. zu bewirken. Entsprechend dieser Ansicht konnte innerhalb der ersten 10% Dehnung eine außergewöhnlich starke sprunghafte Vol.-Abnahme gequollener I-Filme nachgewiesen werden. (Mh. Chem. 78. 174—76. Jan. 1948.) 254.400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Albert L. Henne und Robert P. Ruh, *Fluorierte Derivate von Äthan und Äthylen*. VII. Mitt. (VI. vgl. C. 1947. 1838.) Einige fluorierte Äthan- u. Äthylenderiv. werden nach bekannten Methoden dargestellt u. ihre physikal. Daten bestimmt. — CH₃ = CClF, F. —169⁰, Kp. —24⁰. CH₂ = CF₂, Kp. —84⁰. CHCl = CF₂, F. —138,5⁰, Kp. —17,7⁰. CHBr = CF₂, F. —115,4⁰, Kp. 6,1⁰, D.²⁰₄ = 1,8175. CClF = CF₂, Kp. —26,8⁰. CCl₂ = CClF (vgl. auch BOOTH, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 2231, F. —108,9⁰, Kp. 71⁰, D.²⁰₄ = 1,5460, n_D²⁰ = 1,4379, MR = 25,39, AR_F (Atomrefraktion für F) = 0,9. — CH₂Br—CF₂Br, F. —61,3⁰, Kp. 93,2⁰, D.²⁰₄ = 2,2238, n_D²⁰ = 1,4456, MR = 26,84, AR_F = 1,0. CClFBr—CF₂Br, F. —72,9⁰, Kp. 93,1⁰, D.²⁰₄ = 2,2478, n_D²⁰ = 1,4278, MR = 31,63, AR_F = 1,0. CCl₂F—CF₃ (vgl. auch LOCKE, BRODE u. HENNE, J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1726), F. —56,6⁰, Kp. 3,6⁰. CH₂Cl—CF₃, F. —105,5⁰, Kp. 6,93⁰, D.²⁰₄ = 1,389. CH₂Br—CF₃, F. —93,9⁰, Kp. 26,3⁰, D.²⁰₄ = 1,7881, n_D²⁰ = 1,3331, MR = 18,74, AR_F = 1,0. CH₂Br—CF₂Cl, F. —75,8⁰, Kp. 68,4⁰, D.²⁰₄ = 1,8300, n_D²⁰ = 1,4018, MR = 23,86, AR_F = 1,0. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1025. März 1948. Columbus, O., State Univ., Dep. of Chem.) 179.425

G. A. Vassiliev, *Über die Hydrierung des Acetylens*. VI. untersucht die fl. Nebenprod. der Acetylenhydrierung, die er durch Überleiten von 1 Vol. C₂H₂ u. 2 Voll. H₂ über SABATIER-Ni bei 200—280⁰ erhält. Das Gasgemisch wird durch eine Pumpe im Kreis geführt. Der Anteil der fl. KW-stoffe (Kp. > 35⁰) wächst mit Alter des Katalysators u. Höhe der Temp. (1,7—20,4%). Die Konst. der erhaltenen fl. KW-stoffe wurde durch RAMAN-Spektrum ermittelt. Die ungesätt. u. gesätt. KW-stoffe überwiegen, der Anteil der arom. u. hydroaromat. KW-stoffe ist gering. Die Bldg. von KW-stoffen mit ungleicher Zahl von C-Atomen wird durch das Auftreten der freien Radikale =CH₂ u. =CH gedoutet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 381—84. März/April 1948.) 409.426

Henry Gilman und R. G. Jones, *Die Darstellung von 2.2.2-Trifluoräthanol*. Trifluoräthanol: 1 Mol Trifluoracetamid (F. 74,5—75,0⁰) in 100 cm³ Ae. wurde bei Ggw. von 5 g PtO₂ bei 90⁰ 11 Stdn. mit H₂ unter Druck geschüttelt u. fraktioniert dest., Ausbeute 76,5%, Kp.₇₄₀ 75—77⁰. Nebenprod. waren NH₃ u. Ammoniumtrifluoracetat. Die Darst. aus Trifluoressigsäureäthylester bzw. -n-butylester u. H₂ bei Ggw. von Cu-Chromit mißlang. — Trifluorisopropanol: 0,67 Mol Trifluoracetone, 5 g PtO₂ u. 3 cm³ W. wurden bei Zimmertemp. 3 Stdn. hydriert, Ausbeute 90%, Kp. 77—78⁰. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1281—82. März 1948. Ames, Ia., Iowa State Coll., Chem. Labor.) 374.444

J. D. Park, D. K. Vail, K. R. Lea und J. R. Lacher, *Polyfluoralkyläther und ihre Darstellung*. Alkoxy-2-chlor-1.1.2-trifluoräthane können mittels einer durch Basen katalysierten Addition von Alkoholen an Chlortrifluoräthylen (I) bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck in 70—85%ig. Ausbeute erhalten werden: ROH + CF₂=CFCl → RO—CF₂—CHFCl (vgl. auch HANFORD u. RIGBY, C. 1947. 924). — I, aus CF₂Cl—CCl₂F in A. mit Zn (vgl. LOCKE, BRODE u. HENNE, J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1726). — I wird von unten durch ein mit einer gesätt. alkoh. KOH-Lsg. gefülltes, vertikales Rohr geleitet. Die zunächst langsam verlaufende Rk. steigert sich mit zunehmender Ätherbildung. Nach dem Eingießen in W. u. Waschen mit W. CH₃O—CF₂—CHFCl, Kp.₆₃₀ 64,4⁰, D.²⁰₄ = 1,3632, n_D²⁰ = 1,33381, MR = 22,460, AR_F = 1,063; die UV-Absorption zeigt bei 2420, 2480, 2540 u. 2600 Å Spitzen. C₂H₅O—CF₂—CHFCl, Kp.₆₃₀ 82⁰, D.²⁰₄ = 1,2726, n_D²⁰ = 1,34787, MR = 27,163, AR_F = 1,094; die UV-Absorption zeigt bei 2500 Å einen starken Abfall. n-C₃H₇O—CF₂—CHFCl, Kp.₆₃₀ 102,3⁰, D.²⁰₄ = 1,2173, n_D²⁰ = 1,35751, MR = 31,814, AR_F = 1,105, zeigt im UV eine charakterist. breite Bande. Iso-C₃H₇O—CF₂—CHFCl, Kp.₆₃₀ 94⁰, D.²⁰₄ = 1,2010, n_D²⁰ = 1,35211, MR = 31,800, AR_F = 1,100, die UV-Absorption zeigt Spitzen bei 2535, 2605 u. 2685 Å. n-C₄H₉O—CF₂—CHFCl, Kp.₆₃₀ 124,5⁰, D.²⁰₄ = 1,1779, n_D²⁰ = 1,36796, MR = 36,448, AR_F = 1,100. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1550—52. April 1948. Boulder, Colo., Univ., Dep. of Chem.) 179.445

Howard C. Klein und Irving A. Kaye, *Darstellung und Charakterisierung des β -Dibutylaminoäthylchloridhydrochlorids.* β -Dibutylaminoäthylchloridhydrochlorid, C₁₀H₂₃NCl₂, wurde erhalten durch Einw. von SOCl₂ auf β -Dibutylaminoäthanol in Bzl. u. Lösen in Aceton, Blättchen aus Aceton-Hexan, F. 87—89°. *Bas.Chlorid*, Kp.₃₀ 119 bis 120°. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1283. März 1948. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll., Dep. of Chem.) 374.526

H. Brintzinger und K. Pfannstiel, *Reaktionen mit Nitrylchlorid. I. Mitt. Anlagerung von Nitrylchlorid an aliphatische Doppelbindungen oder dreifache Bindungen.* (Vgl. SCHMEISSER, C. 1949, II. 24.) Durch langsames Zutropfenlassen von Chlorsulfonsäure zu gekühlter HNO₃ (D. 1,5) erhält man (vgl. D. R. P. 509 405, C. 1930, II. 3832) einen gleichmäßigen Strom von Nitrylchlorid (I), NO₂Cl, den man in die Substanz, die nitrochloriert werden soll, oder in deren Lsg. unter Kühlung einleitet.

Versuche: 1-Dichlor-2-chlor-2-nitroäthylen, Cl·C(NO₂)=C=Cl₂, aus I u. Dichloracetylen, das aus Trichloräthylen durch HCl-Abspaltung mit KOH gewonnen wird. Gelbliches Öl, Kp.₁₅ 50°, D. 1,63. — α -Chlor- β -nitropropionsäurenitril, CH₂NO₂·CHCl·CN, durch Anlagerung von I an Acrylnitril. Man muß bei sehr gutem Vakuum destillieren, schwach gelbliches Öl, Kp._{11,5} 82°, D. 1,421. — α -Chlor- β -nitropropionsäuremethylester, CH₂NO₂·CHCl·COOCH₃, aus I u. Acrylsäuremethylester unter Eiswasserkühlung, Öl, Kp.₄ 91°, D. 1,43. — Alle 3 dargestellten Verb. sind in üblichen organ. Lösungsmitteln löslich. (Z. anorg. Chem. 255, 325—26. März 1948. Jena, Univ., Inst. für techn. Chem., z. Zt. Heidenheim/Brenz.) 149.646

T. L. Gresham, J. E. Jansen und F. W. Shaver, β -Propiolacton. I. Mitt. *Polymerisationsreaktionen.* β -Propiolacton (I), C₃H₄O₂, Kp.₁₀ 51°, Kp.₇₅₀ 150° (Zers.), F. —33,4°, D.₂₀⁴ = 1,460, n_D²⁰ = 1,4131, polymerisiert schnell in exothermer Rk. bei Zimmer-temp. in Ggw. vieler organ. u. anorgan. Verb.; bes. gut bei Ggw. von FeCl₃, SnCl₄, H₂SO₄ u. NaOH, weniger in Ggw. von NaCl, Ca(OH)₂, wasserfreiem HCl u. Essigsäure. W. hydrolysierte I in 5 Tagen zu *Hydracrylsäure* (II), die ca. 20% *Polyhydracrylsäure* enthielt. 5std. Erhitzen von I unter Rühren auf 130—150° führte zu *Polyestersäuren* (III), RCOO(CH₂CH₂COO)_nCH₂CH₂COOH, desgleichen wenn I tropfenweise zu Spuren von FeCl₃ in Bzl. unter Rühren gegeben u. 30 Min. gekocht wurde. — Einw. von 1 g konz. H₂SO₄ auf 3 Mol I gab halbfestes Reaktionsprod., das in Aceton gelöst u. in W. gegossen wurde: III (82% Ausbeute), F. 84—86°, bestand aus 63% IIIa (R = CH₂ = CH), C₂₆H₄₈O₂₄, u. 37% IIIb (R = HOCH₂CH₂), C₃₆H₅₀O₂₅, mit einem durchschnittlichen Mol.-Gew. von 800—1000. — Durch H₂SO₄ in Ae. wurde I nicht polymerisiert. — III wurde in sd. wss. Alkalien zu Salzen von II verseift. — 36std. Kochen von III in A. mit wenig konz. H₂SO₄ u. Neutralisation mit CaCO₃ gaben in 84%ig. Ausbeute *Hydracrylsäureäthylester*, C₅H₁₀O₃, Kp. 81—83°, n_D²⁰ = 1,4222, D.₄²⁰ = 1,0545. — Pyrolyse bei 2000° u. 80 mm in Ggw. von Cu-Acetat gab in 67%ig. Ausbeute *Acrylsäure*, Kp.₈₀ 79—80°, F. 12—13°. (J. Amer. chem. Soc. 70, 998—99. März 1948. B. F. Goodrich Res. Center.) 374.680

T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver und J. T. Gregory, β -Propiolacton. II. Mitt. *Reaktionen mit Salzen anorganischer Säuren.* (I. vgl. vorst. Ref.) 3std. Einw. von 1 Mol β -Propiolacton (I) auf 1 Mol NaCl in 400 cm³ W. bei 25° gab nach Ansäuern mit konz. HCl, u. Ae.-Extraktion 34% β -Chlorpropionsäure (II), C₃H₅O₂Cl (II), Kp.₁ 69—75°, F. 41—41° aus Ae.-PAe.; Rückstand β -(β -Chlorpropionoxy)-propionsäure (III), C₆H₉O₄Cl, u. höhere Analoge, z. B. C₈H₁₃O₆Cl. Bei Einw. von 3 Mol NaCl wie vorst. entstanden 73,7% II; aus 1 Mol I, 1,4 Mol NaCl u. 1,1 Mol konz. HCl in W. 91,2% II. Mit LiCl, NH₄Cl, CaCl₂, BaCl₂ bzw. FeCl₃ entstand in wss. Lsg. ebenfalls II. — Wie vorst., jedoch 1 Mol NaBr statt NaCl u. Extraktion mit Ae.-Hexan (1:15) gab 58% β -Brompropionsäure, C₃H₅O₂Br, aus Hexan Kp._{0,5} 88°, F. 61—62°, Rückstand C₆H₉O₄Br u. C₈H₁₃O₆Br, schwach gefärbtes, viscoses Öl; 1 Mol NaJ bei 0° gab 61,5% β -Jodpropionsäure, C₃H₅O₂J, aus CHCl₃-Hexan F. 82—83°. β -Mercaptopropionsäure (IV), C₃H₅O₂S, durch Einw. von 1,06 Mol NaHS in W. auf 1 Mol I bei 5° u. 15 Min., Ansäuern u. Ae.-Extraktion, Kp.₅ 94°, Kp.₇ 100°, Kp.₁₃ 114—115,5°, D.₂₀⁴ = 1,2188, n_D²⁰ = 1,4921, 80,7% Ausbeute, daneben als Rückstand 9% *Bis*-(2-carboxyäthyl)-sulfid (V), C₆H₁₀O₄S, aus W. F. 128—130°; analog mit 2 Mol NaHS entstanden 84% IV u. 7,4% V. — β -Mercaptopropionsäureäthylester, C₆H₁₀O₃S, in alkoh. Lsg., sonst wie vorst., Kp.₂₀ 79—79,5°, n_D²⁰ = 1,4561, D.₄²⁰ = 1,0550, 35,6%, sowie 55,5% IV. — I reagierte mit einer Mischung von NaCl u. NaHS fast ausschließlich mit letzterem. — Mehrstd. Einw. von 1 Mol I auf 1,2 Mol Na₂S·9 H₂O in 200 cm³ W. bei 150°, Ansäuern, gab 10% IV, im Rückstand 18,2% V. Einw. von 0,5 Mol Na₂S auf 1 Mol I bei 0° u. Ansäuern gab 94% *Bis*-(2-carboxyäthyl)-disulfid (VI), C₆H₁₀O₄S₂, F. 153—155°. — 3std. Erhitzen von 2 Mol I mit 2 Mol Na₂S₂O₃·5 H₂O in 400 cm³ W. auf 100° gab nach

Ansäuern 13,8% VI u. 70% IV; bei 25° konnten dabei als Zwischenprod. ein *Thiosulfat* (VII), NaO₃S-SCH₂CH₂COONa, u. die entsprechende Säure gefaßt werden. — Einw. von 0,9 Mol IV auf 0,1 Mol Na₂S₂O₃·5H₂O in 360 cm³ W., Ansäuern u. 1std. Erwärmen auf 100° gab 84,5% VI. (J. Amer. chem. Soc. 70. 999—1001. März 1948.) 374.680

T. L. Gresham, J. E. Jansen und F. W. Shaver, *β-Propiolacton*. III. Mitt. *Reaktionen mit Dithiocarbaminsäuren, ihren Salzen und Thioharnstoff*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von 1 Mol *β-Propiolacton* (I) auf 1 Mol *Ammoniumdithiocarbamat* (II) in 300 cm³ W. bei 20° u. 20 Min., Ansäuern mit konz. HCl, gab 92% *β-Dithiocarbaminylpropionsäure* (III), NH₂CSS·CH₂·CH₂·COOH, Prismen aus Ae. + PAc., F. 125—126°, oder aus 1 Mol I u. einer mit konz. HCl bei 0° angesäuerten wss. Lsg. von 1 Mol II, 92% Ausbeute. — Des weiteren wurde I mit wss. Lsgg. von *Na-N-Äthyl-, N,N-Diäthyl- u. N,N-Dimethyl-dithiocarbamaten* (aus den Aminen, CS₂ u. NaOH) behandelt, wobei entstanden: *β-(N-Äthyl-dithiocarbaminyl)-propionsäure*, C₆H₁₁O₂NS₂, Nadeln aus Ae. + Hexan, F. 97—98°, 20% Ausbeute; *β-(N,N-Diäthyl-dithiocarbaminyl)-propionsäure*, C₈H₁₅O₂NS₂, aus Ae. + PAc., F. 97—98°, 80% Ausbeute; *β-(N,N-Dimethyl-dithiocarbaminyl)-propionsäure*, C₆H₁₁O₂NS₂, Prismen aus Ae. + PAc., F. 142—143°, 97% Ausbeute. — 2-*Thiono-4-keto-1,3-thiazan* (IV), C₄H₆ONS₂, durch Erhitzen einer Suspension von III in Acetanhydrid u. wenig konz. H₂SO₄ auf 50°, aus Bzl. F. 119—120°, 92% Ausbeute. — Analog 2-*Thiono-3-äthyl-4-keto-1,3-thiazan*, C₆H₈ONS₂, gelbe Platten, F. 65—66°, 78% Ausbeute. Der Ringschluß erfolgte nur mit monoalkylsubstituierten Säuren. — *β-Isolthioureidopropionsäure*, H₂N(HN=)CS·CH₂·CH₂·COOH, durch 2std. Einw. von I auf Thioharnstoff in W., Krystalle, F. 178—179°, 90% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1001—02. März 1948.) 374.680

T. L. Gresham, J. E. Jansen und F. W. Shaver, *β-Propiolacton*. IV. Mitt. *Reaktionen mit Salzen von Carbonsäuren*. (III. vgl. vorst. Ref.) Des weiteren stellten Vff. durch Einw. von Na-Acetat auf *β-Propiolacton* (I) *β-Acetoxypropionsäure* (II) u. *Polyestersäuren* (III) dar. — *β-Acetoxypropionsäure* (II), C₆H₈O₄, aus 1 Mol I u. 1 Mol Na-Acetat in W. bei 20° u. 1 Stde., Ansäuern mit konz. HCl u. Ae.-Extraktion, Kp. 0,4 83—84°, D.₄²⁵ = 1,1963, n_D²⁵ = 1,4311, 32% Ausbeute, im Rückstand ein viscoses Öl aus *Polyestersäuren* (III), CH₃COO(CH₂CH₂COO)_xH, hieraus isoliert C₁₁H₁₆O₈ (x = 3). Bei Anwendung von 2 bzw. 4 Mol Na-Acetat betrug die Ausbeute 57 bzw. 73% II. — *β-Acetoxypropionsäureäthylester*, C₈H₁₂O₄, durch 5std. Einw. von SOCl₂ auf II bei 25° u. darauffolgende 2std. Behandlung mit A., Kp. 0,3 33,5—35°, n_D²⁰ = 1,4163. Durch Pyrolyse von II bei 190° u. Dest. in Ggw. von Cu-Acetat entstanden *Essigsäure*, Kp. 118°, n_D²⁰ = 1,3790, u. *Acrylsäure*, Kp. 135—140°, F. 12—13°. — *β-(β-Acetoxypropionoxy)-propionsäure* (III), C₁₁H₁₆O₈ (x = 3), durch 4std. Einw. von 1 Mol I auf 0,2 Mol Na-Acetat in W. bei 15°, 76% Ausbeute, u. C₂₀H₂₈O₁₄ (x = 6), analog mit 2 Mol I, wachsartiges Produkt. Durch Hydrolyse von III mit etwas H₂SO₄ u. CH₃OH (16 Stdn.) u. Neutralisation mit CaCO₃ wurden erhalten: CH₃OH, *Methylacetat* u. *Hydracrylsäuremethylester*, C₄H₆O₃, Kp.₁₃ 70—71°, n_D²⁰ = 1,4213, D.₄²⁰ = 1,1205. — Caprinsaures Na u. Dinatriumphthalat reagierten mit I zu den *Polyestersäuren*, CH₃(CH₂)₈COO(CH₂·CH₂COO)₂₋₅H bzw. C₆H₄[COO(CH₂CH₂COO)₂₋₅H]₂, die bei direkter Veresterung Ester der Ausgangssäuren u. *Hydracrylsäureester* ergaben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1003—04. März 1948.) 374.680

T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, J. T. Gregory und W. L. Beeers, *β-Propiolacton*. V. Mitt. *Reaktion mit Alkoholen*. (IV. vgl. vorst. Ref.) *β-Propiolacton* (I) bildet mit Alkoholen, je nachdem ob bas. oder sauer katalysiert wird, 2 Produkte. — Die Einw. von 1 Mol I auf NaOH in 6 Mol des Alkohols bei 0° u. 15 Min., Neutralisation mit konz. HCl u. Dest. unter vermindertem Druck gab unter Ringöffnung an der O-C-O-Bindung *Hydracrylsäureester* (II). Es wurden so dargestellt: *Hydracrylsäuremethylester* 85,1%, Kp.₁₃ 71°, n_D²⁰ = 1,4225, D.₄²⁰ = 1,1153; *-äthylester* 80,1%, Kp.₈ 75°, n_D²⁰ = 1,4222, D.₄²⁰ = 1,0545; *-n-propylester* 65,5%, Kp.₁₈ 98°, n_D²⁰ = 1,4251, D.₄²⁰ = 1,0217; *-n-butylester* 77,2%, Kp.₂₀ 114°, n_D²⁰ = 1,4284, D.₄²⁰ = 0,9989; *-n-octylester* 64,5%, Kp.₄ 104°, n_D²⁰ = 1,4392, D.₄²⁰ = 0,9484. Die Rk. verläuft bes. schnell bei prim. Alkoholen; außer NaOH sind auch Na-Alkoholat u. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd geeignet. Die nebenbei gebildeten Polymeren sind Polyhydracrylsäureester, die aus I mit II oder durch Alkoholyse von II entstehen. So entstand bei der bas. katalysierten Rk. mit CH₃OH *β-(Oxypropionoxy)-propionsäuremethylester* (III) C₇H₁₂O₄, Kp._{0,3} 85—86°, n_D²⁰ = 1,4429, D.₄²⁰ = 1,1902. — Mit sek. Alkoholen tritt leicht Polymerisation von I ein. — Einw. von 1 Mol I auf 6 Mol eines Alkohols ohne bzw. mit etwas H₂SO₄, die nach beendeter Rk. mit CaCO₃ neutralisiert

wurde, gab nach Dest. unter vermindertem Druck unter Ringöffnung an der O-CH₂-Bindung ohne H₂SO₄ nur β -Alkoxypropionsäuren u. deren Polymere, mit H₂SO₄ außerdem II u. Polyesterensäuren; die Zus. der Mischung ist abhängig von der Konz. des sauren Katalysators, der Temp., der Rk.-Zeit u. dem mol. Überschuß an Alkohol. Sek. u. tert. Alkohole reagieren langsamer als primäre. Es wurden hergestellt: CH₃OCH₂CH₂COOH, Kp.₁₃ 102°, n_D²⁵ = 1,4160, D.₄²⁵ = 1,0982; C₂H₅OCH₂CH₂COOH, Kp.₁₀ 108°, n_D²⁵ = 1,4178, D.₄²⁵ = 1,0450; n-C₃H₇OCH₂CH₂COOH, Kp.₁ 76°, n_D²⁵ = 1,4204, D.₄²⁵ = 1,0043; iso-C₃H₇OCH₂CH₂COOH, Kp.₁ 70°, n_D²⁵ = 1,4222, D.₄²⁵ = 1,0032; n-C₄H₉OCH₂CH₂COOH, Kp._{0,1} 72°, n_D²⁵ = 1,4240, D.₄²⁵ = 0,9876; CH₃OCH₂CH₂COOCH₃; Kp.₄₀ 63°, n_D²⁵ = 1,3993, D.₄²⁵ = 1,0052; C₂H₅OCH₂CH₂COOC₂H₅, Kp.₁₃ 60°, n_D²⁵ = 1,4041, D.₄²⁵ = 0,9461; n-C₃H₇OCH₂CH₂COO-n-C₃H₇, Kp.₁₃ 87°, n_D²⁵ = 1,4139, D.₄²⁵ = 0,9369; iso-C₃H₇OCH₂CH₂COO-iso-C₃H₇, Kp.₁₃ 67°, n_D²⁵ = 1,4059, D.₄²⁵ = 0,9150; n-C₄H₉OCH₂CH₂COO-n-C₄H₉, Kp.₆ 97°, n_D²⁵ = 1,4190, D.₄²⁵ = 0,9109. — Bei der sauer katalysierten Rk. zwischen I u. CH₃OH wurde β -(β -Methoxypropionyloxy)-propionsäuremethylester, C₈H₁₄O₅, Kp.₁₅ 86°, n_D²⁵ = 1,4260 isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1004—06. März 1948.) 374.680

Albert L. Henne und Earl G. DeWitt, *Disfluormalonsäurederivate aus Difluorpentan*. In Fortsetzung der Arbeiten über die Synth. fluorhaltiger Carbonsäuren (vgl. C. 1948. I. 443. 1399) wird die Darst. von *Disfluormalonsäure* (I) beschrieben. Hierzu wurde folgender Weg beschritten. Das aus Diäthylketon erhaltliche *3,3-Difluorpentan* (II) lieferte bei der Chlorierung unter anderen Prodd. das *1,5-Dichlor-3,3-difluorpentan* (III), aus dem durch HCl-Abspaltung das Dien CH₂=CH-CF₂-CH=CH₂ (IV) erhältlich ist. Seine Permanganatoxydation] liefert I. III u. alle anderen Chlorierungsprodd. des II gingen bei der durchgreifenden Chlorierung in *Dekachlor-3,3-difluorpentan* (V) über, aus dem mit Zn-Staub das nicht konjugierte Pentadien CCl₂=CCl-CF₂-CCl=CCl₂ (VI) erhalten werden kann, welches bei der Oxydation ebenfalls I liefert. Es ist die Absicht der Vff., aus VI das perfluorierte Dien CF₂=CF-CF₂-CF=CF₂ herzustellen, dessen Polymerisation von Interesse ist.

Versuche: CH₃-CH₂-CCl-CH-CH₃ (VII), durch Eintropfen von Diäthylketon in PCI₅ bei 12—13°, nach dem Aufkochen, Zers. mit W. u. Wasserdampfst. Kp. 87—95°, Ausbeute 73%, neben 14% *3,3-Dichlorpentan*, C₅H₁₀Cl₂, Kp. 127—135°. Das Letztgenannte konnte mit sd. alkoh. KOH zu 36% in VII übergeführt werden. — II, C₅H₁₀F₂, aus VII bei —80° mit HF im Stahlautoklaven, später bei Zimmertemp., Reduzieren des Druckes (12 at) auf 8 at durch Ablassen der gebildeten HCl u. Erwärmen auf 60°; nach der Zers. mit Eis + 30%ig. NaOH Kp. 55—65°, Ausbeute 67—73% neben wenig unverändertem VII, CH₃-CH₂-CClF-CH₂-CH₃, Kp. 95—105°, u. einem Prod. vom Kp. 65—85°. — CH₃-CH₂-CF₂-CH₂-CH₂Cl (VIII) vom Kp. 114—119°, Kp.₇₆₀ 117,9 ± 0,2°, n_D²⁰ = 1,3859, D.₄²⁰ = 1,1278, MR = 29,7, AR_F = 0,9, neben der halben Gewichtsmenge CH₃-CH₂-CF₂-CHCl-CH₃ (IX), Kp. 97—101°, Kp.₇₆₀ 99,4 ± 0,1°, n_D²⁰ = 1,3788, D.₄²⁰ = 1,1085, MR = 29,7, AR_F = 0,9, bei der 70%ig. Monochlorierung von II. — CH₃-CH₂-CF₂-CH=CH₂, durch Eintropfen von konz. alkoh. KOH in eine heiße alkoh. Lsg. von VIII, Kp. 51°. — III, C₅H₈Cl₂F₂, Kp. 170—173°, Kp.₇₆₀ 176,3 ± 0,1°, F. —24,9 ± 0,2°, n_D²⁰ = 1,4261, D.₄²⁰ = 1,3179, MR = 34,4, AR_F = 0,8; CH₃-CHCl-CF₂-CH₂-CH₂Cl (X), Kp. 150—155°, Kp.₇₆₀ 154,8°, n_D²⁰ = 1,4179, D.₄²⁰ = 1,2899, MR = 34,6, AR_F = 0,9; u. CH₃-CH₂-CF₂-CHCl-CH₂Cl, Kp. 140—148°, Kp.₇₆₀ 146,7 ± 0,1°, n_D²⁰ = 1,4140, D.₄²⁰ = 1,2840, MR = 34,5, AR_F = 0,8, entstehen im Verhältnis 10:4:1 neben einem Prod. vom Kp. 173—190° bei der 60%ig. Monochlorierung von VIII. Die analoge Chlorierung von IX liefert im wesentlichen X, neben wenig (CH₃-CHCl)₂CF₂ oder CH₃-CH₂-CF₂-CCl₂-CH₃ vom Kp. 118—122° u. einem Trichlorid vom Kp. 166—171°. Die Perchlorierung der beschriebenen Chloride (App. vgl. Original) bei 60° unter UV-Belichtung liefert eine Krystallmasse vom F. 62,3—62,8° mit 72,6% Cl (zwischen C₅H₂Cl₆F₂ u. C₅H₂(Cl₃F₃), die mit alkoh. KOH in VI, C₅Cl₆F₂, Kp.₂ 95—100°, D.₄²⁰ = 1,7751, n_D²⁰ = 1,5162, übergeht. V, C₅Cl₁₀F₂, aus VI bei 70—80° mit Cl₂, aus absol. A. F. 89,4—89,8°, F. 89,6° ± 0,2°, Ausbeute quantitativ. — IV, C₅H₈F₂, aus einer alkoh. Lsg. von III mit sd. alkoh. KOH, Kp.₇₆₀ 46,8°, F. —135,3 ± 0,2°, n_D²⁰ = 1,3552, D.₄²⁰ = 0,9368, MR = 24,2, AR_F = 1,0, neben CH₂Cl-CH₂-CF₂-CH-CH₂. — VI, C₅Cl₆F₂, aus V in CH₂Cl₂ mit Zn in exothermer Rk. (40°), Kp.₁₃ 101—102°, F. —40,3 ± 0,2°, n_D²⁰ = 1,5171, D.₄²⁰ = 1,7480, MR = 53,8, AR_F = 1,2, Ausbeute 91%. I, durch Oxydation von IV mit alkal. KMnO₄ in exothermer Rk., bei 60° u. Extrahieren mit Ae.; *Dimethylester*, C₆H₈O₄F₂, aus der äther. I-Lsg. mit Diazomethan, Kp.₉ 58—59°, F. ungefähr —35°, n_D²⁰ = 1,3721, D.₄²⁰ = 1,3059, MR = 29,2, AR_F = 1,4. *Disfluormalonsäureamid*, C₃H₄O₂N₂F₂, aus vorst. in Ae. bei 0° mit NH₃, F. 206,4 ± 0,2°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1548—50. April 1948. Columbus, O., State Univ., Dep. of Chem.) 179.694

Ferdinand Schneider und Erich Reinefeld, *Zur Kenntnis der Mercaptobrenztraubensäure*. Zu einer vorläufigen Mitt. (Biochem. Z. 318. [1947.] 329) über die Darst. von Salzen der β -Mercaptobrenztraubensäure (I) u. einige ihrer Eig. worden nähere Einzelheiten u. neue Befunde mitgeteilt. Das Ammonsalz von I kann leicht durch Umsetzen von β -Brombrenztraubensäure mit Ammoniumhydrosulfid in methylalkoh. Lsg. erhalten werden: $\text{Br-CH}_2\text{-CO-COOH} + \text{NH}_4\text{SH} \rightarrow \text{HS-CH}_2\text{-CO-COONH}_4$. Das Ammonsalz von I ist in Methanol schwer lösl., NH_4Br aber löslich. Zur Charakterisierung von I sind die Bldg. eines gut kristallisierenden Phenylhydrazons u. die für eine quantitative Best. brauchbare Entw. von CO_2 mit verd. H_2O_2 hervorzuheben. Bei letzterer Rk. entsteht neben CO_2 die *Dithiodiglykolsäure*. In ähnlicher Weise gelingt auch die Darst. des K-Salzes von I. Die empfindliche, freie I läßt sich durch schonende Extraktion mit Essigester im Vakuum gewinnen. Die gut kristallisierende I gibt dieselben Rkk. auf SH- u. CO-COOH-Gruppe wie das Ammonsalz. I ist zu den stärkeren organ. Säuren zu rechnen (pH -Wert einer 0,1 n-Lsg. = 1,6). Zur weiteren Kennzeichnung wird die Veränderung des pH -Wertes bei der Titration mit Lauge gemessen u. kurvenmäßig festgelegt. Die Salze von I geben beim vorsichtigen Ansäuern ihrer wss. Lsgg. auf etwa pH 3 schwer lösl., gut kristallisierende Prodd., in denen Mol.-Verbb. zwischen einem Mol. freier I u. einem Mol. des entsprechenden Salzes vermutet werden.

Versuche: Ammoniumsalz von I, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$, aus Brombrenztraubensäure in Methanol u. eisgekühlter methylalkoh. Lsg. von NH_4SH . Sofort gelber Niederschlag. Reinigung durch Ausfällen aus W. mit Äthanol. Rein weißes, kristallines Prod., F. 180—182° (Zers.). pH der gesätt. wss. Lsg. etwa 5,5. Phenylhydrazon von I, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, mit Phenylhydrazinhydrochlorid aus wss. Lsg., Umkristallisation aus Methanol + Wasser. Lanzett- bzw. blattähnliche gelbe Kristalle, F. 124—125° (Zers.).— I, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{S}$: Lösen von Ammonsalz in 10%ig. H_2SO_4 u. Extraktion in SOXHLET-App., die für Vakuumextraktion entsprechend umgebaut war, bei der Siedetemp. des Essigesters (30—35°). Rückstand kristallisierte. Wegen Gefahr der Esterverseifung muß die Hydrolyse vorzeitig abgebrochen werden. Umkristallisation aus Aceton/Petroläther. Rhomboide Blättchen vom F. 138—140° (Zers.).— Dimolekulare saure Salze: NH_4 -Salz von I in W. mit verd. H_2SO_4 bei pH 3 ansäuern, nach einiger Zeit kristalline Fällung von $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2$, Umkristallisation aus W. oder W./A., F. 171—173° (Zers.). Analog das K-Salz, F. 193—195° (Zers.). Die H_2SO_4 kann durch verd. HCl oder Essigsäure ersetzt werden. Stärkere Säuren (pH 1—2) lösen. Beide Substanzen geben die Rkk. der n., neutralen Salze. (Biochem. Z. 318. 507—14. 1948. Danzig, TH, Organ.-chem. Inst.; Braunschweig, TH, Organ.-chem. Inst.) 248.792

Marvin D. Armstrong und Vincent du Vigneaud, *Mercaptale und Mercaptole von Cystein*. Die Kondensation von Cystein in stark saurer Lsg. mit Formaldehyd (vgl. J. biol. Chemistry 168, [1947.] 373) wurde auf Acetaldehyd, Propionaldehyd u. Benzaldehyd, sowie Aceton u. Cyclohexanon ausgedehnt. Einige der entsprechenden Mercaptale u. Mercaptole bilden unlös. Hydrochloride.

Versuche: *l*-Cysteinmercaptopalhydrochlorid von Acetaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}_2$, aus Cysteinhydrochlorid (I) u. Acetaldehyd in 6nHCl mit 65%ig. Ausbeute, F. 205—230° (Zers.), umkryst. aus 50%ig. A., $[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = -15,0$ (1% in nHCl). — *l*-Cysteinmercaptopalhydrochlorid von Propionaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}_2$, aus I u. Propionaldehyd in 6nHCl mit 88%ig. Ausbeute, F. 220—222° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +16,0$ (1% in nHCl). — *l*-Cysteinmercaptopal von Benzaldehyd, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, aus I u. Benzaldehyd in 6nHCl mit 78%ig. Ausbeute, F. 200—220° (Zers.), umkryst. aus W., $[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = +35,0$ (1% in nHCl). — *l*-Cysteinmercaptopalhydrochlorid von Aceton, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}_2$, aus I u. Aceton in 6nHCl mit 83%ig. Ausbeute; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus W. mit Nitroprussid-Na noch positive SH-Reaktion. — *l*-Cysteinmercaptopal von Cyclohexanon, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, aus I u. Cyclohexanon in 6nHCl unter Erwärmen auf 70° in 20%ig. Ausbeute, F. 245—247° (Zers.). (J. biol. Chemistry 173. 749—51. April 1948. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) 248.875

Alfons Schöberl und Reiner Hamm, *Über die α -Amino- β -rhodanpropionsäure und über die Umsetzung zwischen Cystin und Kaliumcyanid*. Es werden die Bedingungen der Umsetzung zwischen Cystin u. Kaliumcyanid, die zu Cystein (I) u. α -Amino- β -rhodanpropionsäure (II) führt, näher untersucht. Dem Rk.-Typ kommt in der Eiweiß- u. Fermentchemie Bedeutung zu. Auch I läßt sich dabei präparativ abtrennen. Die von MAUTHNER (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 78. [1912.] 28) angegebenen langen Versuchszeiten (mindestens 8 Wochen) sind unnötig u. unzweckmäßig. Die Rk. ist nach 60 Min. bereits beendet. Mit H_2O_2 als Oxydationsmittel, das prim. entstehendes I oxydiert, kann das Cystin quantitativ in II umgewandelt werden. Auf diese Weise kann auch I direkt mit KCN in II übergeführt werden. Schnelle Zugabe von überschüssigem H_2O_2

ist zu vermeiden, da dadurch Cyanid unter starker Wärmetönung zu Cyanat oxydiert wird. Die Rhodangruppe läßt sich in II durch Behandlung mit Säuren oder naszierendem Wasserstoff nicht durch die SH-Gruppe ersetzen. Sie erscheint daher „maskiert“. Mit Alkalien gelingt (bei erhöhter Temp.) die Hydrolyse zum Thiol (I), jedoch reagiert I dabei sofort weiter mit der gleichzeitig entstehenden Cyansäure unter Bildg. einer Uridosäure, die als Cystein- bzw. Cystinhydantoin festgelegt wird. Kaliumcyanat reagiert mit Cystein ebenfalls unter Cysteinhydantoinbildung.

Versuch: α -Amino- β -rhodanpropionsäure (II), $C_4H_5O_2N_2S \cdot H_2O$, aus Cystin u. KCN in W. u. 1 std. Stehen bei Zimmertemp.; nach dem Ansäuern mit Essigsäure bei pH 5–6 u. Einengen im Vakuum mit verd. NaOH Neutralisation u. Fällung mit Bleiacetatlg., Filtrat mit Kupferacetatlg. fällen, Cu-Salz von II, $(C_4H_5O_2N_2S)_2Cu \cdot H_2O$, in W. mit H_2S zersetzen u. Filtrat von Kupfersulfidfällung einengen. Umkrystallisation von II aus Wasser. Ausbeute 35,8%, Prismen neben sechseckigen Plättchen. — In der Bleiacetatfällung eines solchen Ansatzes wird nach Zers. mit H_2S Cystein colorimetr. in einer Ausbeute von 42% bestimmt u. in salzsaurer Lsg. mit Perhydrol zu Cystin oxydiert (Ausbeute 30%). — II, aus Cystin in Ggw. von H_2O_2 : Nach 1std. Stehen von Cystin u. KCN in W. bei Zimmertemp. solange tropfenweise 15%ig. H_2O_2 zusetzen, bis SH-Test auch nach längerem Stehen negativ bleibt. Etwas Überschuß an H_2O_2 verwenden. Lsg. erwärmt sich dabei auf 30–40°. II wird aus der angesäuerten Lsg. wie oben als Cu-Salz gefällt u. isoliert. Ausbeute 90%. Analog wird die Umsetzung zwischen I, KCN u. H_2O_2 durchgeführt. Ausbeute an II hier 79%. — Zur Spaltung mit Lauge läßt man II mit 30%ig. NaOH 10 Stdn. bei 40° (in N_2) reagieren. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl (eine geringe Menge H_2S in der Hitze austreiben) in der Kälte mit der benötigten Menge 0,1n Jodlg. oxydieren. Dabei krystallisiert Cystinhydantoin in einer Ausbeute von 48% aus. Identifizierung durch colorimetr. Best. mit Phosphorwolframsäure nach der Meth. von SCHÖBERL u. RAMBACHER (C. 1938. II. 3580) u. durch Verh. gegen Alkali. — Cystinhydantoin, $C_6H_{10}O_4N_4S_2$, aus Cysteinhydrochlorid nach Neutralisation mit NaOH in N_2 u. K-Cyanat in Bad von 125° (30 Min.). Zugabe von konz. HCl u. 2std. Kochen u. Oxydation mit Jodlösung. Rautenförmige Plättchen. Verbrauch an 0,1n Jodlg. 73%. (Chem. Ber. 81. 210–14. Mai 1948. Würzburg.) 248.875

H. E. Woodward und A. A. Ebert jr., Die Zersetzung von o-Methoxybenzoldiazoniumchlorid. Die Zers. von diazotiertem o-Anisidin bei 90–95° liefert ein Gas, das nach dem Auswaschen mit CO_2 u. Auffangen unter Hg durch Infrarotabsorptionsmessungen als Chlormethyl charakterisiert werden konnte (vgl. CROSSLEY u. Mitarbeiter, C. 1948. II. 381). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1666–67. April 1948. Deepwater, N. J., E. I. du Pont de Nemours u. Co., Org. Chem. Dep., Jackson Labor.) 179.1260

Moritz Kohn und Emin Syreia, Einige Derivate des 1-Methyl-2-oxy-4-chlorbenzols. Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten über halogenierte Phenole werden 4-Chlor-2-oxy-1-methylbenzol u. einige Derivv. desselben beschrieben: 4-Chlor-2-oxy-1-methylbenzol (I), aus diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol, Kp. 225°, uncorr.; Ausbeute 60%; Methyläther, Kp. 206–208°, Ausbeute 80%. — 4-Chlor-3,5-dinitro-2-methoxy-1-methylbenzol (Chlordinitro-o-kresolmethyläther), $C_8H_7O_5N_2Cl$, aus I bei der Nitrierung mit rauchender HNO_3 u. H_2SO_4 unter Kühlung, Nadeln aus A., F. 70°, uncorr.; Ausbeute 60%. — 4-Chlor-3,5,6-tribrom-2-oxy-1-methylbenzol, $C_7H_4OClBr_3$, aus I bei der Bromierung in Ggw. von Fe, Prismen aus Essigsäure, F. 190°, uncorr.; Ausbeute 65%. — 3,4,5-Trichlor-2-oxy-1-methylbenzol (II), aus I bei der Chlorierung in Essigsäure, Krystalle aus PAe., F. 74°, uncorr., Kp.₇₆₅ 261–265°; Ausbeute 90%; Methyläther, $C_8H_7OCl_3$, Nadeln aus A., F. 51,5°, uncorr., Kp.₇₅₂ 269–271°; Ausbeute 90%. — 5,6-Dichlor-2-methylbenzochinon-(1,4), $C_8H_4O_2Cl_2$, aus II bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure unter gelindem Erwärmen neben harzigen Prodd., gelbe Nadeln aus A., F. 80°, uncorr. — 3,4-Dichlor-2,5-diacetoxy-1-methylbenzol, $C_{11}H_{10}O_6Cl_2$, aus vorst. Verb. bei der Red. mit Zn in sd. Acetanhydrid + Essigsäure, Prismen aus A., F. 118°, uncorr. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3950–51. Nov. 1948. Wien, Handelsakademie, Chem. Labor.) 117.1267

I. W. Ruderman, Oxy-methyl-derivate des Phenols. Die Darst. einer Reihe bei von früheren Bromierungsverss. (vgl. C. 1947. 725) verwendeten Oxy-methylphenolen wird beschrieben. — Durch Lösen des Phenols in 10%ig. NaOH, Behandeln mit 2 Mol 37%ig. Formaldehyd bei 25–30° u. Füllen der gewünschten Phenole mit Essigsäure zunächst als Öl, das in der Kältemischung kryst.: 82,4% 5-Äthyl-4-oxy- α^1 . α^3 -xylendiol, $C_{10}H_{14}O_3$, aus Bzl. u. Äthylchlorid F. 92–92,5°; 89,6% 5-Isopropyl-4-oxy- α^1 . α^3 -xylendiol, $C_{11}H_{16}O_3$, aus Bzl. u. Äthylchlorid F. 89,6–90°; 82,3% 5-sek.-Butyl-4-oxy- α^1 . α^3 -xylendiol, $C_{12}H_{18}O_3$, aus CCl_4 u. Bzl. F. 79–79,3°; 95,4% 5-sek.-Butyl-2-oxy- α^1 . α^3 -xylendiol,

C₁₂H₁₈O₃, aus Bzl. F. 75,4—76,3°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1662—63. April 1948. New York 27, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) 179.1305

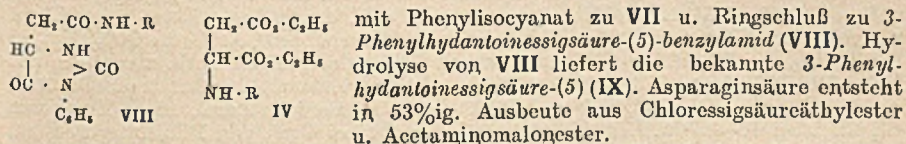
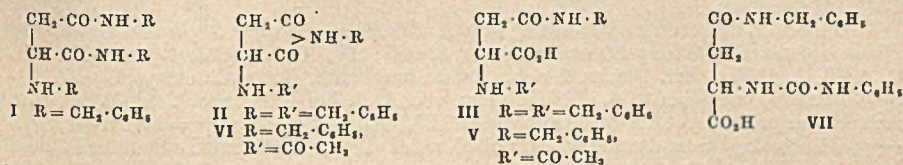
J. Lester Szabo und Eric T. Stiller, *Reaktion von Mercaptanen mit ungesättigten Verbindungen*. Beschrieben wird eine allg. anwendbare Meth. zur Darst. unsymm. Sulfide, darin bestehend, daß Mercaptane bei Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd (Triton B), wasserfreiem K₂CO₃ oder Tetrakis-[[β-oxäthyl]-ammoniumhydroxyd mit ungesätt. Verbb. in Bzl., A. oder Dioxan umgesetzt wurden. Die Addition von Mercaptanen an Aldehyde erfolgt im allgemeinen an der Doppelbindung (Bldg. von β-Äthylmercaptobutyraldehyd aus Äthylmercaptan u. Crotonaldehyd), während aus Benzylmercaptan u. Zimtaldehyd neben größeren Mengen nicht untersuchter Prodd. Zimtaldehyddibenzylmercaptal gebildet wird. Aus Octen u. Octylmercaptan in Dioxan bei Ggw. von Triton B bei Zimmertemp. wurden nur geringe Mengen Diocylsulfid erhalten. Ähnlich verläuft die Rk. mit Isosafrol.

Versuche: *Thiodiglykol*, aus Vinylacetat u. Thioglykol in Dioxan, Kp.₃₄ 80 bis 89°, n_D²⁶ = 1,4628; Ausbeute 20%; *Monoacetat*, Kp.₃₄ 120—121°, n_D²⁶ = 1,4728; Ausbeute 40%. — β-Benzylmercaptoäthanol, aus Vinylacetat u. C₆H₅·CH₂·SH in Dioxan, Kp.₁ 70,5°, n_D²⁸ = 1,5542; Ausbeute 73%. — α-Benzylmercaptopropanol, aus Allylalkohol u. C₆H₅·CH₂·SH in Dioxan, Kp.₁ 119,5°, n_D²¹ = 1,5711; Ausbeute 51,5%. — β-Benzylmercapto-propionsäure, C₁₀H₁₂O₂S, Krystalle, F. 81°, Kp._{0.5} 147°; Ausbeute ca. 90%; *Athylester*, aus Acrylsäureäthylester u. C₆H₅·CH₂·SH in Dioxan, Kp._{1.7} 134 bis 136°, n_D²⁰ = 1,5329; Ausbeute 94%; *Sulfon*, F. 97—99°; C₁₂H₁₆O₂S + HgCl₂, F. 95 bis 98°. — β-Benzylmercaptopropionitril, aus Acrylsäurenitril u. C₆H₅·CH₂·SH in Dioxan, Kp._{0.9} 131°, n_D²⁰ = 1,5655; Ausbeute 95%; *Sulfon*, F. 116—118°. — dl-Benzylmercaptomaleinsäureanhydrid, aus Maleinsäureanhydrid u. C₆H₅·CH₂·SH in Dioxan, Kp.₄ 232 bis 235°; Ausbeute 74%. — dl-Benzylmercaptomaleinsäure, Krystalle aus Essigester, F. 192°. — α-Benzylmercaptopropylisothiocyanat, aus Allylisothiocyanat u. C₆H₅·CH₂·SH in Dioxan, Kp._{0.2} 102—105°, n_D²² = 1,577°; Ausbeute 87%; C₁₁H₁₃NS₂ + 2 HgCl₂. Zers. bei 210°. — Zimtaldehyddibenzylmercaptal, aus Zimtaldehyd u. C₆H₅·CH₂·SH in Dioxan, Kp.₄ 178—181°, n_D²⁹ = 1,6071; Ausbeute 43,5%. — 1-Benzylmercaptobutanon-(2), aus Methylvinylketon u. C₆H₅·CH₂·SH in Dioxan, Kp._{1.8} 131,5°, n_D²⁶ = 1,5490; Ausbeute 71%; *Mercurichlorid*, F. 92°. — β-Methylmercaptopropionylchlorid, aus der Säure u. SOCl₂ bei 50°, Kp.₂ 66—69°; Ausbeute 54%. *Nitril*, aus Acrylsäurenitril u. C₆H₅·SH in Dioxan oder aus dem Chlorid u. CuCN, Plättchen aus Isopropanol, F. 66 bis 66,5°, Kp._{2.2} 100—106°, n_D²⁸ = 1,4813; Ausbeute 74%; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 155—156°. — β-Methylmercaptopropionsäuremethylester, aus Acrylsäuremethylester u. CH₃·SH in Dioxan, Kp.₄ 77—78°, n_D²³ = 1,4600; Ausbeute 84%. — β-Methylmercaptopropionsäure, Kp.₁₂ 125°, n_D³¹ = 1,4839; *Mercurichlorid*, Krystalle aus A., F. 165—167°; *Athylester*, aus Acrylsäureäthylester u. CH₃·SH in Dioxan, Kp._{1.8} 88°; Ausbeute 95%. — β-Athylmercaptobutyraldehyd, aus Crotonaldehyd u. C₂H₅·SH in Bzl., Kp.₂ 160—180°, n_D²⁷ = 1,5291; Ausbeute 30%. — β-Athylmercaptopropionsäure-äthylester, aus Acrylsäureäthylester u. C₂H₅·SH in Bzl., Kp._{1.8} 95—97°, n_D²⁸ = 1,4575; Ausbeute 93%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3667—68. Nov. 1948. Philadelphia 30, Pa.)

117.1655

Freeman H. McMillan und Noel F. Albertson, *N-Benzyl-dl-asparaginsäure-diäthylester und verwandte Verbindungen*. Der für andere Synthesen benötigte Ester IV wurde auf verschied. Wegen dargestellt. Die Annahme, daß IV durch Kondensation von Benzylamin mit Maleinsäureanhydrid über N.N'-Dibenzyl-α-aminosuccinimid (II) durch nachfolgende Hydrolyse u. Veresterung erhalten werden könne, erwies sich als nicht zutreffend, da an Stelle von II N-Benzylasparaginsäuremonobenzylamid (III) entsteht, woraus aber bei der Hydrolyse u. nachfolgenden Veresterung IV in 20%ig. Ausbeute erhalten werden kann. In 47%ig. Ausbeute wurde IV erhalten aus dl-Äpfelsäure durch Veresterung, Chlorierung u. Umsetzung mit Benzylamin. Aus Oxalessigsäurediäthylester u. Benzylamin wurde bei nachfolgender Red. statt IV N.N'-Dibenzyläpfelsäureamid gebildet. Durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Glycin nach REPE u. UFER (A. P. 2 200 220) u. nachfolgende Veresterung erhält man in 20%ig. Ausbeute N-Carbäthoxyzymethylasparaginsäurediäthylester. Nach Angaben von WARREN u. GROSE (J. Amer. chem. Soc. 34. [1912.] 1600) kondensiert sich Benzylamin mit Fumarsäurediäthylester in guter Ausbeute zu dem bei 205° schm. N.N'-Dibenzyl-α-aminosuccinimid (II). Vff. erhielten beim Arbeiten nach dieser Vorschrift statt der bei 205° schm. Verb. N-Benzyl-dl-asparaginsäurebisbenzylamid (I) vom F. 146—148° u. N.N'-Dibenzyl-α-aminosuccinimid vom F. 61,5—62,5°. Beide Verbb. liefern beim Kochen mit alkoh. KOH III. Auf Grund der Analyse u. Synth. sind für II sechs Struktur-

formeln denkbar, so daß, wenn der Verb. von WARREN u. GROSE (l. c.) vom F. 205^o die Konst. II zukäme, die Verb. vom F. 61,5—62,5^o als ein Isoimid aufzufassen wäre, was aber mit der Stabilität der Verb. nicht im Einklang steht. Reduktive Acetylierung von II führt zu α -Acetamino-*N*-benzylsuccinimid (VI), das auch durch Kondensation von *N*-Benzylchloracetamid mit Acetaminomalonester sowie aus III über α -Amino-*N*-benzylsuccinamidsäure (V; R' = H) dargestellt wurde. Hydrolyse von VI mit Sodalsg. liefert V, Erwärmen der letztgenannten Verb. regeneriert VI. Die Acetylgruppe in V läßt sich mit alkoh. KOH verseifen, u. aus der Aminoverb. resultiert mit HNO₂ die entsprechende Oxyssäure. V (R' = H oder CO·CH₃) reagiert mit NH₄SCN in Essigsäure + Acetanhydrid unter Bldg. von 1-Acetyl-2-thiohydantoinessigsäure-(5)-benzylamid. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der für III angenommenen Struktur wurde erbracht durch reduktive Entbenzylierung von III zu V (R' = H), Umsetzung



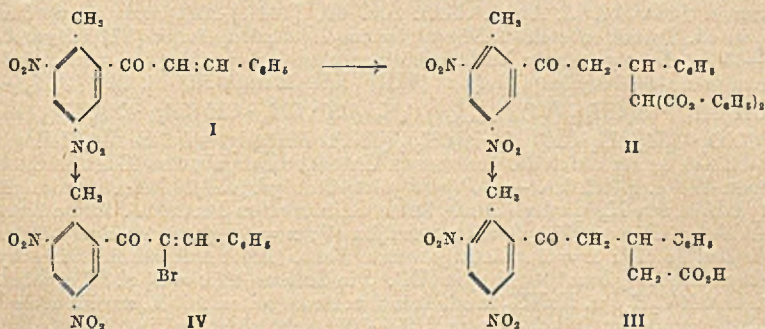
Versuche: *N*-Benzyl-*dl*-asparaginsäurediäthylester (IV), C₁₅H₂₁O₄N, bei 20std. Kochen von Maleinsäureanhydrid mit Benzylamin in W., Versetzen des Reaktionsgemisches mit 35%ig. NaOH u. abermaligem Kochen; das entstandene Monobenzylamid III wurde durch Kochen mit 29%ig. alkoh. HCl verestert, Kp._{0,5} 136°, n_D²⁵ = 1,4931; Ausbeute 20%. IV entsteht auch beim Kochen von *dl*-Chlorbernsteinsäurediäthylester mit Benzylamin in Bzl., Kp.₁ 147—148°, n_D²⁵ = 1,4932; Ausbeute 47%. — *N*-Benzyl-*dl*-asparaginsäure, C₁₁H₁₃O₄N, aus vorst. Ester durch Kochen mit konz. HCl, Krystalle aus A., F. 194—197° (Zers.). — *N,N'*-Dibenzyläpfelsäureamid, C₁₈H₂₀O₃N₂, aus Oxal-essigsäureäthylester u. Benzylamin in Essigester u. Red. des Benzylaminoesters mit H₂ bei Ggw. von Pt-Katalysator, Krystalle aus Bzl., F. 144—145°. — *N*-Carbäthoxymethyl-*dl*-asparaginsäurediäthylester, C₁₂H₂₁O₆N, aus Maleinsäureanhydrid u. Glycin in sd. W., nachfolgendem Kochen mit 40%ig. NaOH u. Veresterung mit alkoh. HCl, Kp._{0,3} 130—140°, n_D²⁵ = 1,4429; Ausbeute 20%; Benzoylderiv., C₁₉H₂₅O₇N, zähe Fl., Kp.₅₋₁₀ 170° (Badtemp.). — *N,N',N'',N'''*-Tetrabenzyl-diketopiperazindiacetamid (?), C₃₆H₃₆O₄N₄, aus Fumarsäurediäthylester u. Benzylamin bei 250°, Krystalle aus A., F. 294—296°; sehr wenig lösl.; entsteht auch beim Erhitzen von I (s. unten) auf 250°. — *N*-Benzyl-*dl*-asparaginsäuredibenzylamid (I), C₂₅H₂₇O₂N₃, aus Fumarsäurediäthylester u. Benzylamin bei 150—160°, Krystalle aus Xylol, F. 146—148°. — *N,N'*-Dibenzyl- α -aminosuccinimid (II), C₁₆H₁₉O₂N₂, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Krystalle aus Ac., F. 61,5—62,5°; Hydrochlorid, C₁₈H₁₉O₂N₂·HCl, Krystalle aus A., F. 193—195°; Nitroverb., C₁₈H₁₇O₃N₃, Krystalle aus A., F. 129,5—130,5°. — α -Benzylamino-*N*-benzylsuccinamidsäure (III), C₁₈H₂₀O₃N₂, aus I oder II beim Kochen mit 10%ig. alkoh. KOH; Ausbeute 81%; oder beim Erhitzen von Fumarsäurediäthylester mit Benzylamin auf 150—160° u. nachfolgendem Kochen mit 10%ig. alkoh. KOH; Ausbeute 57%; oder beim Kochen von Maleinsäureanhydrid mit Benzylamin in W.; Ausbeute 48%; Krystalle aus W., F. 215° (Zers.); Äthylesterhydrochlorid, C₂₀H₂₅O₂N₂·HCl, Krystalle aus A., F. 154° (Zers.). — α -Amino-*N*-benzylsuccinamidsäure (III; R' = H), aus III (R' = CH₂·C₆H₅) beim Schütteln mit H₂ in Essigsäure bei Ggw. von Pd-Katalysator bei 60°, Krystalle aus W., F. 265° (Zers.). — *N*-Benzyl- α -oxysuccinamidsäure, C₁₁H₁₃O₄N, aus vorst. Verb. mit NaNO₂ u. verd. HCl, Krystalle aus Bzl., F. 113°. — α -Acetamino-*N*-benzylsuccinimid (VI), C₁₃H₁₅O₂N₂, aus II bei der Red. mit H₂ in Ggw. von Pd-Katalysator in Essigsäure bei 50° u. nachfolgendem Kochen mit Acetanhydrid; oder aus III (R' = H) beim Schütteln mit Acetanhydrid in Essigsäure; oder bei der Kondensation von *N*-Benzylchloracetamid mit Acetaminomalonester in Na-Äthylat-Lsg. bei Ggw. von wenig NaJ bei Zimmertemp., Krystalle aus Methanol oder verd. A., F. 174—175,6°. — α -Acetamino- α -carbäthoxysuccinbenzylamid, C₁₆H₁₉O₃N₂, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Krystalle aus Bzl. + PAc., F. 125—126°. — α -Acetamino-*N*-benzylsuccinamidsäure (V),

C₁₃H₁₀O₄N₂, beim Kochen von VI oder vorst. Verb. mit 10%ig. Sodalsg., Krystalle aus Essigester, F. 153—155°. Liefert beim Erhitzen über den F. VI zurück. Beim Kochen mit 10%ig. KOH entsteht III. — 1-Acetyl-2-thiohydantoin-5-(N-benzylacetamid), C₁₄H₁₅O₃N₃S, beim Erwärmen von III oder V mit NH₄SCN, Acetanhydrid u. Essigsäure auf dem Wasserbad, Krystalle aus Butanol, F. 162—164°; lösl. in NH₄OH, unlösl. in NaHCO₃-Lösung. — α -Phenylureido-N-benzylsuccinamidsäure (VII), C₁₈H₁₉O₄N₃, aus III u. Phenylisocyanat in bas. Lsg., aus verd. A., F. 180—181,5°. — 3-Phenylhydantoin-essigsäure-(5)-benzylamid (VIII), C₁₈H₁₇O₃N₃, aus VII beim Kochen mit 12%ig. HCl, Krystalle aus verd. A., F. 166—167° (Zers.). — 3-Phenylhydantoinessigsäure-(5) (IX), aus VIII beim Kochen mit HCl, F. 218—220°. — dl-Asparaginsäure, C₄H₇O₄N, durch Kondensation von Chloressigester u. Acetaminomalonester u. Hydrolyse des Reaktionsprod., F. oberhalb 300°; Ausbeute 53%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3778—81. Nov. 1948. Rensselaer, N. Y.) 117.1770

William S. Emerson und Victor E. Lucas, *Die Anwendung der Oxydation in flüssiger Phase auf die Darstellung kernsubstituierter Styrole*. IV. Mitt. m-Chlorstyrol. (III. vgl. C. 1948. I. 1197.) Vff. fanden 2 neue Darstellungsverf. für m-Chlorstyrol. m-Chloräthylbenzol (I), aus C₆H₅Cl u. C₂H₄ in Ggw. von AlCl₃ bei 100° unter 2std. Röhren im Autoklaven u. Zers. mit Eis-HCl, Ausbeute 80,2%, Kp.₁₄ 68—74°, n_D²⁵ = 1,5181—1,5160. — m-Chloracetophenon, durch 6std. Oxydation der vorigen Verb. mit Luft unter Röhren bei 140—155° bei Ggw. von Chromoxyd im Autoklaven, Ausbeute 76%, Kp.₃ 76—92°. n_D²⁵ = 1,5462—1,5491. m-Chlorphenylmethylcarbinol, durch 7std. Einw. von H₂ auf vorige Verb. in Ggw. von Kupferchromit im Autoklaven bei 140°, Ausbeute 94%, Kp.₂ 85 bis 89°, n_D²⁵ = 1,5418. m-Chlorstyrol, durch Leiten der vorigen Verb. zusammen mit Dampf bei 90 mm u. 313—340° durch ein mit aktiviertem Al beschicktes Rohr, Ausbeute 84%, Kp.₁₅ 75—79°, n_D²⁵ = 1,5612. — α -m-Dichloräthylbenzol, durch Einw. von Cl₂ auf I bei 10—15° u. Bestrahlung mit UV-Licht bei Ggw. von PCl₃ unter Röhren, Ausbeute 91,4%, Kp.₂ 63—70°, n_D²⁵ = 1,5401—1,5423. m-Chlorstyrol, durch Leiten der vorigen Verb. zusammen mit Dampf durch ein mit CaSO₄ beschicktes Rohr bei 90 mm u. 425—475°, Ausbeute 92,5%, Kp.₁₇ 76—81°, n_D²⁵ = 1,5616. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1180—81. März 1948. Dayton, O., Central Res. Dep., Monsanto Chem. Co.) 374.1784

Dexter Seymour und Katherine B. Wolfstirn, *Substituierte Styrole*. III. Mitt. *Die Darstellung einiger m- und p-substituierter α -Methylstyrole*. (Vgl. Mowry u. Mitarbeiter, C. 1947. 1562.) Es wurden dargestellt: p-Chlor- α -methylstyrol, nach dem Verf. von Mowry u. Mitarbeitern (l. c.), wobei die Wasserabspaltung aus dem Carbinol mit J₂ in Toluol vorgenommen wurde, Ausbeute 70%, F. 3,5°, Kp.₈ 78,0—80,0°, n_D²⁰ = 1,5559, D.₄²⁰ = 1,0723. — p-Brom- α -methylstyrol, aus p-Bromphenyl-MgBr u. Aceton, Ausbeute 37%, Kp.₂₄ 114,5—117,5°, n_D²⁰ = 1,5834, D.₄²⁰ = 1,3623. — p-Methoxy- α -methylstyrol (I), aus 1,5 Mol Anissäuremethylester, 3,2 Mol CH₃Br u. 3,4 At.-Gew. Mg u. Dest. unter vermindertem Druck, Ausbeute 66%, F. 34°, Kp._{0,6} 63,0—65,5°, D.₄²⁰ = 0,9860. Bei Anwendung von CH₃MgJ, bzw. Wasserabspaltung mit J₂ oder Acetanhydrid entstand das Dimer von I, C₂₀H₂₄O₂, Kp._{1,5} 195—199°, n_D²⁰ = 1,5753. — p-Fluor- α -methylstyrol, C₉H₉F, durch 2 $\frac{1}{2}$ tägige Einw. von 1,05 At.-Gew. Mg u. 1 Mol p-Fluor-brombenzol in 350 cm³ Ae. auf 1,1 Mol Aceton in 700 cm³ Ae., Hydrolyse mit gesätt. NH₄Cl-Lsg. u. 19 $\frac{1}{2}$ std. Kochen mit 0,1 g J₂ in 500 cm³ Toluol, Ausbeute 55%, Kp.₉₅ 97,5—101,5°, n_D²⁰ = 1,5120, D.₄²⁰ = 1,0150. — p-Cyan- α -methylstyrol, C₁₀H₉N, durch 5std. Einw. von 0,95 Mol CH₃J u. 1 At.-Gew. Mg in 1250 cm³ Ae. auf 0,918 Mol p-Cyanacetophenon in 750 cm³ Ae. in N₂-Atmosphäre u. 2std. Kochen mit 300 cm³ Acetanhydrid, Ausbeute 44%, Kp.₂ 86,0—87,5°, n_D²⁰ = 1,5680, D.₄²⁰ = 1,0017. — m-Brom- α -methylstyrol, C₉H₉Br, durch Einw. von 2,83 At.-Gew. Mg u. 2,79 Mol CH₃Br auf 1,4 Mol m-Brombenzoesäuremethylester u. Wasserabspaltung mit Acetanhydrid, Ausbeute 54%, Kp.₂ 68—72°, n_D²⁰ = 1,5779, D.₄²⁰ = 1,3560. — p-Dimethylaminobenzaloxim (II), aus p-Dimethylaminobenzaldehyd nach dem Verf. von SACHS u. STEINERT (Ber. dtsh. chem. Ges. 37. [1904.] 1740), Ausbeute 99%, F. 142,5—144,0°. — p-Dimethylaminobenzonitril (III), aus II u. 95%ig. Acetanhydrid nach dem Verf. von SACHS u. STEINERT (l. c.), Ausbeute 93%, F. 74—75°. — p-Dimethylaminobenzoesäure (IV), durch 19std. Kochen von 0,877 Mol III mit 750 cm³ 2nNaOH u. 450 cm³ 95%ig. A. u. Ansäuern mit konz. HCl, Ausbeute 90—100%. p-Dimethylaminobenzoesäureäthylester (V), durch mehrstd. Kochen eines mit HCl-Gas gesätt. Gemischs von 1,19 Mol IV u. 2 Liter absol. A., Ausbeute 57%, Platten aus A., F. 65—66°. — p-Dimethylamino- α -methylstyrol, C₁₁H₁₅N, durch 24std. Kochen von 2,4 Mol CH₃J u. 2,6 At.-Gew. Mg in 1200 cm³ Ae. auf 0,8 Mol V in 1200 cm³ Ae., Hydrolyse mit gesätt. NH₄Cl-Lsg. u. Dest. im Vakuum, Ausbeute 69%, Krystalle aus Hexan, F. 75,0—76,0°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1177—79. März 1948. Passaic, N. J., U. S. Rubber Co., Gen. Laborr.) 374.1785

Reynold C. Fuson und George Munn, *Die Kondensation von 2'-Methyl-3',5'-dinitrochalkon mit Malonsäurediäthylester*. 3',5'-Dinitro-2'-methylchalkon (I) wurde dargestellt in der Hoffnung, daß es bei intramol. MICHAEL-Kondensation in das entsprechende substituierte α -Tetralon übergehen würde. Indessen konnte der gewünschte Ringschluß nicht erzielt werden. Die durch Umsetzung von I mit Malonsäurediäthylester in Ggw. von wenig Piperidin erhaltene Verb. II wurde hydrolysiert u. die entstandene Säure zu III decarboxyliert. I gibt mit Br₂ in essigsaurer Lsg. ein Monobromderiv. (IV). Da IV bei der Oxydation mit KMnO₄ in 3,5-Dinitro-*o*-toluylsäure übergeht, wird angenommen, daß die Addition von Br₂ an der Doppelbindung erfolgt u. daß anschließend HBr abgespalten wird unter Bldg. von α -Brom-3',5'-dinitro-2'-methylchalkon (IV).



Versuche: 3,5-Dinitro-2-methylacetophenon, C₉H₇O₅N₂, beim Kochen von 3,5-Dinitro-2-methylbenzoylchlorid mit dem Äthoxymagnesiumsalz des Malonesters in Ae., Ansäuern mit verd. H₂SO₄ u. nachfolgendem Erhitzen der erhaltenen Fl. mit Essigsäure u. H₂SO₄, Krystalle aus Methanol, F. 72—73°, Kp. 150—152°; Ausbeute 60%. — 3',5'-Dinitro-2'-methylchalkon (I), C₁₆H₁₂O₅N₂, beim Leiten von trockenem HCl in eine Lsg. von vorst. Verb. u. Benzaldehyd in Essigsäure u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden, Krystalle aus A., F. 128—129°; Ausbeute 67%. — [β -Phenyl- γ -dicarbäthoxypropyl]-[3,5-dinitro-2-methylphenyl]-keton (II), C₂₃H₂₄O₈N₂, bei 25std. Kochen von vorst. Verb. mit Malonester in A. + wenig Piperidin, Krystalle aus Methanol, F. 96 bis 97°. — β -Phenyl- γ -[3,5-dinitro-2-methylbenzoyl]-buttersäure (III), C₁₈H₁₆O₇N₂, aus vorst. Verb. beim 4std. Kochen mit Essigsäure + H₂SO₄, Krystalle aus Methanol, F. 137—138°. — α -Brom-3',5'-dinitro-2'-methylchalkon (IV), C₁₆H₁₁O₅N₂Br, aus I u. Br₂ in Essigsäure bei Zimmertemp., Krystalle aus A., F. 137°. Liefert mit KMnO₄ in wss. Aceton 3,5-Dinitro-*o*-toluylsäure. (J. Amer. chem. Soc. 71, 1116—17. März 1949. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.) 117.1887

Stanley M. Parmerter, 1,2-Diphenylcyclohexan. Die von KURSANOFF (Liebigs Ann. Chem. 318, [1901.] 309) u. a. als 1,2-Diphenylcyclohexan beschriebene Verb. ist nach den Unters. von NENTZESCU u. CURCANEANU (C. 1937. I. 2958) u. CORSON u. PATIEFF (C. 1938. II. 1227) als 1,4-Diphenylcyclohexan aufzufassen. Vff. beschreiben eine unzweideutige Synth. des 1,2-Diphenylcyclohexans, die darin besteht, daß 2-Phenylcyclohexanon mit C₆H₅·MgBr in absol. Ae. umgesetzt u. das entstandene Carbinol mit 85%ig. H₃PO₄ auf dem Wasserbad dehydriert wird. Das so gebildete Diphenylcyclohexen (Nadeln aus Methanol, F. 50—52°; Ausbeute 53%) wird mit H₂ bei Ggw. von 10%ig. Pd-Kohle in A. unter 3 at Druck hydriert. — 1,2-Diphenylcyclohexan, C₁₈H₂₀, Krystalle aus Methanol, F. 46—47°; Ausbeute 88%. (J. Amer. chem. Soc. 71, 1127—28. März 1949. Cincinnati 15, O., Dep. of Org. Chem., Res. Labor. Wm. S. Merrell Co.) 117.2372

Mabel M. Klenk, C. M. Suter und S. Archer, *Die Darstellung und Eigenschaften einiger Benzhydrylsulfone*. Zwecks Darst. von Sulfonen, die dem wegen seiner starken analget. Wrkg. wichtigen Methadon ähnlich gebaut sind, wurden folgende Umsetzungen durchgeführt: (C₆H₅)₂CHCl \rightarrow (C₆H₅)₂CH·SH \rightarrow (C₆H₅)₂CH·SR \rightarrow (C₆H₅)₂CH·SO₂·R \rightarrow (C₆H₅)₂C(SO₂·R)·CH₂·CH₂·N(R')₂ (I). Das von STAEDINGER u. STEWART (Ber. dtsh. chem. Ges. 49, [1916.] 1918) aus Diphenyldiazomethan u. H₂S dargestellte Benzhydrylmercaptan wurde in guter Ausbeute aus Benzhydrylchlorid u. Thioharnstoff (vgl. Org. Syntheses 21, [1941.] 36) gewonnen. Die Alkylierung mit Alkylhalogeniden in N-Athylatlg. verläuft glatt unter Bldg. der gewünschten Sulfide, die mit H₂O₂ in essigsaurer Lsg. zu den entsprechenden Sulfonen oxydiert wurden. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, die Thiole u. Sulfide vor ihrer Weiterverarbeitung nicht zu destillieren. Fluorenyl-(9)-mercaptan wurde in analoger Weise in Alkylfluorenyl-(9)-sulfon über-

geführt. *p*-Tolylbenzhydrilsulfon wurde aus Na-*p*-Toluolsulfinat u. Benzhydrilchlorid synthetisiert. Die Alkylierung der Sulfone erfolgte in Toluollsg. bei Ggw. von NaNH₂. Die Richtigkeit der Struktur für die aus Methylbenzhydrilsulfon u. Piperidyläthylchlorid entstandene Base (C₆H₅)₂C(SO₂·CH₂)·CH₂·N(C₂H₅)₁₀ (II) vom F. 122—123° wurde bewiesen durch Misch-F. mit dem auf folgendem Wege synthetisierten Benzhydril-*γ*-piperidylsulfon (V; x = 3) vom F. 120—121°: (C₆H₅)₂CH·SH + Br·[CH₂]_xCl → (C₆H₅)₂·CH·S·[CH₂]_xCl (III) → (C₆H₅)₂CH·SO₂·[CH₂]_xCl (IV) → (C₆H₅)₂·CH·SO₂·[CH₂]_x·N(C₂H₅)₁₀ (V). Die beobachtete starke Depression des Misch-F. läßt die für II angenommene Struktur als berechtigt erscheinen. — Beim Erhitzen von Methadonitril (VI) (SCHULTZ, ROBB u. SPRAGUE, C. 1948. II. 1294; EASTON, GARDNER u. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2941) mit überschüssigem NaNH₂ in sd. Toluol entsteht 2-Dimethylamino-4.4-diphenylbutan (VII) (Hydrochlorid, F. 156—158°). Letztgenannte Verb. erhält man auch beim Kochen von Äthyl-*γ*-dimethylamino- α - α -diphenylbutyl]-sulfon (VIII) mit RANEY-Ni in A.: (C₆H₅)₂C(CN)·CH₂·CH(CH₃)·N(CH₃)₂ (VI) $\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$ (C₆H₅)₂CH·CH₂·CH(CH₃)·N(CH₃)₂ (VII) $\xrightarrow{\text{H}_2}$ (C₆H₅)₂C(SO₂·C₂H₅)CH₂·CH(CH₃)·N(CH₃)₂ (VIII). Bestätigt wird für VIII angenommene Struktur ferner durch die pharmakol. Unters., die ergab, daß VIII dem Methadon in analget. Wrkg. gleich ist. — β -Piperidyläthylbenzhydrilsulfid lieferte anfänglich bei der Oxydation mit H₂O₂ oder KMnO₄ keine definierbaren Produkte. Ohne Schwierigkeit ließ sich β -Piperidyläthylbenzhydrilsulfon (V; x = 2) gewinnen aus β -Chloräthylbenzhydrilsulfon (IV; x = 2). Letztgenannte Verb. liefert mit alkoh. Dimethylamin β -Dimethylaminoäthylbenzhydrilsulfon (IX). Die Sulfone V (x = 2) u. IX ergeben beim Behandeln mit C₂H₅J u. NaNH₂ in sd. Toluol u. Aufarbeiten mit A. zwei N-freie Prodd. vom F. 223° (unlös. in Toluol) u. vom F. 99—100° (sehr leicht lösl. in Toluol). Dieselben Verbb. wurden auch aus β -Acetoxyäthylbenzhydrilsulfon durch dieselbe Reaktionsfolge erhalten. Die Verb. vom F. 99—100° erwies sich als ident. mit dem aus IV u. wss.-alkoh. KOH u. dem aus Benzhydrilmercaptan u. β -Äthoxyäthylbromid bei nachfolgender Oxydation erhaltlichen β -Äthoxyäthylbenzhydrilsulfon (X). X liefert mit C₂H₅J u. NaNH₂ in Toluol eine hochschm. Verb. C₃₂H₃₂O₆S₂, die in den meisten organ. Lösungsmitteln unlös. ist u. über deren Struktur spätere Arbeiten Aufschluß geben müssen. Die weiter unten beschriebenen Sulfone wurden auf ihre analget. Wrkg. untersucht; es bedeuten (+++) = annähernd der Wirksamkeit des Methadons, (++) = annähernd der des Meperidins u. (+) = annähernd der des Pyramidons. Alle Basen wurden in wss. Lsg. als Hydrochloride geprüft.

Versuche: Benzhydrilmercaptan (XI), bei 2std. Kochen von Benzhydrilchlorid mit Thioharnstoff in A., Versetzen mit wss. NaOH u. abermaligem Kochen, blaßblaue Fl., Kp.₁₅ 135°. — Benzhydrilisothiouoniumchlorid, C₁₄H₁₅N₂ClS, beim Kochen von Benzhydrilchlorid mit Thioharnstoff, Krystalle aus A., F. 196°, uncorr. — Methylbenzhydrilsulfon, C₁₄H₁₄O₂S, durch tropfenweise Zugabe von CH₂J zu einer Lsg. von XI in Na-Äthylat-Lsg. u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsgemisches; das ölige Sulfid (Kp.₁ 108—111°) wird in Essigsäure gelöst u. mit 30%ig. H₂O₂ oxydiert, Krystalle aus verd. A., F. 127—128,5°. — Propylbenzhydrilsulfon, C₁₆H₁₈O₂S, durch Oxydation des aus XI u. Propylbromid in Na-Äthylat-Lsg. dargestellten Sulfids mit 30%ig. H₂O₂ in Essigsäure bei 80—90°, Krystalle aus verd. A., F. 111—113°, uncorr. — Äthylbenzhydrilsulfon, C₁₅H₁₆O₂S, analget vorst. Verb., Blätter aus 70%ig. A., F. 136—138°, uncorr. — Fluorenyl-(9)-mercaptan, C₁₃H₁₀S, beim Kochen von 9-Oxyfluoren mit SOCl₂ in Toluol, danach mit Thioharnstoff in A., Versetzen mit 10%ig. NaOH u. abermaligem Kochen, Plättchen aus Methanol + Essigsäure, F. 105—106°, uncorr. — Äthylfluorenyl-(9)-sulfon, C₁₅H₁₄O₂S, Krystalle aus A., F. 168°, uncorr. — *p*-Tolylbenzhydrilsulfon, C₂₀H₁₈O₂S, aus Benzhydrilchlorid u. Na-*p*-Toluolsulfinat in wss. Aceton, Krystalle aus Essigsäure, F. 186—187°, uncorr. — Äthyl-[9-N-piperidyläthylfluorenyl-(9)]-sulfonhydrochlorid, C₂₂H₂₇O₂NS·HCl, beim Kochen einer Mischung von Äthylfluorenyl-(9)-sulfon, N-Piperidyläthylchlorid u. NaNH₂ in Toluol u. Behandeln des öligen Reaktionsprod. mit alkoh. HCl, Krystalle aus Methanol + Ac., F. 194,8—196,8°, korr., besitzt schwach analget. Wirkung. — Die folgenden Hydrochloride wurden auf analoge Weise erhalten: Äthyl-*γ*-dimethylamino- α - α -diphenylpropyl]-sulfonhydrochlorid, C₁₆H₂₀O₂NS·HCl, F. 202,8—204,8°, korr. (++). — Äthyl-*γ*-diäthylamino- α - α -diphenylpropyl]-sulfonhydrochlorid, C₂₁H₂₉O₂NS·HCl, F. 166,5—168°, korr. (++). — Äthyl-*γ*-dimethylamino- α - α -diphenylbutyl]-sulfonhydrochlorid, F. 205—206,5°, korr. (+++). — Propyl-*γ*-dimethylamino- α - α -diphenylbutyl]-sulfon-d-tartrat, C₂₁H₂₅O₂NS·C₄H₆O₆, F. 148,2—151°, korr. (+). — *p*-Tolyl-*γ*-dimethylamino- α - α -diphenylbutyl]-sulfonhydrochlorid, C₂₅H₂₉O₂NS·HCl, F. 191,8—192,3°, korr. — *p*-Tolyl-*[\alpha*- α -diphenyl- γ -N-dipiperidylpropyl]-sulfonhydrochlorid, C₂₇H₃₁O₂NS·HCl, F. 223,5—223,9°, korr. —

Athyl-[α,α -diphenyl- γ -*N*-piperidylpropyl]-sulfon, C₂₂H₂₉O₂NS, beim Kochen von Äthylbenzhydriylsulfon mit β -Piperidyläthylchlorid u. NaNH₂ in Toluol, Krystalle aus A., F. 117,5—119°, korr. (+). — In analoger Weise dargestellt wurden die folgenden Sulfone: *Methyl*-[α,α -diphenyl- γ -*N*-piperidylpropyl]-sulfon, C₂₁H₂₇O₂NS, F. 122,6 bis 123,6°, korr. (+). — *Methyl*-[γ -dimethylamino- α,α -diphenylbutyl]-sulfon, C₁₉H₂₅O₂NS, F. 148,6—150°, korr. (+). — *Athyl*-[α,α -diphenyl- δ -*N*-piperidylbutyl]-sulfon, C₂₃H₃₁O₂NS, F. 112—113,5°, korr. — *Athyl*-[α,α -diphenyl- γ -*N*-piperidylbutyl]-sulfon, C₂₃H₃₁O₂NS, F. 160—161,6°, korr. (+++). — *γ -Chlorpropylbenzhydriylsulfon*, C₁₀H₁₇O₂ClS, durch tropfenweise Zugabe von Trimethylenchloroxid zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von XI in Na-Äthylat-Lsg. u. nachfolgende Oxydation des Sulfids mit 30%ig. H₂O₂ in Essigsäure, Krystalle aus A., F. 112—113°, korr. — *Benzhydriyl- γ -piperidylpropylsulfon* (V; x = 3), C₂₁H₂₇O₂NS, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Piperidin in A., Krystalle aus A., F. 119—120°, uncorr.; *Hydrochlorid*, C₂₁H₂₇O₂NS·HCl, Krystalle aus A., F. 210—212°, uncorr. — *2-Dimethylamino-4.4-diphenylbutan*, (VII), C₈H₁₀N, beim Kochen von γ -Dimethylamino- α,α -diphenylbutyronitril (Methadonitril) (VI) mit NaNH₂ in Toluol oder beim Kochen einer Lsg. von *Athyl*-[γ -dimethylamino- α,α -diphenylbutyl]-sulfon (VIII) mit RANEY-Ni in A., Öl, Kp., 138—140°. *Hydrochlorid*, C₁₆H₂₀N·HCl, Krystalle aus Aceton, F. 156—158°, korr. — β -Chlor-äthylbenzhydriylsulfon (IV; x = 2), C₁₅H₁₅O₂ClS, F. 109—110°, uncorr. — β -Dimethylaminoäthylbenzhydriylsulfon, C₁₇H₂₁O₂NS, aus vorst. Verb. u. Dimethylamin in absol. A., Krystalle aus verd. A., F. 114,8—115,8°. — *Benzhydriyl- β -piperidyläthylsulfon* (V; x = 2), C₂₀H₂₅O₂NS, Krystalle aus A., F. 118—119°, korr. — β -Oxyäthylbenzhydriylsulfon, C₁₅H₁₆O₂S, aus XI beim Kochen mit Äthylchlorhydrin in Na-Äthylat-Lsg. u. Oxydation des Sulfids mit 30%ig. H₂O₂ in Essigsäure bei 80°, Krystalle aus A., F. 125°, uncorr.; *Acetat*, C₁₇H₁₈O₄S, Krystalle aus A., F. 103—104°, uncorr. — β -Äthoxyäthylbenzhydriylsulfon (X), C₁₇H₂₀O₃S, beim Kochen von β -Acetoxyäthylbenzhydriylsulfon-Benzhydriyl- β -piperidyläthylsulfon oder β -Dimethylaminoäthylbenzhydriylsulfon mit C₂H₅J u. NaNH₂ in Toluol auf 90° u. Versetzen des Reaktionsgemisches mit A. neben einer Verb. vom F. 223° (Krystalle aus Pyridin + W., lösl. in Pyridin) oder beim Erhitzen von β -Chloräthylbenzhydriylsulfon mit wss.-alkoh. KOH auf dem Wasserbad oder beim Kochen von XI mit Äthoxyäthylbromid in Na-Äthylat-Lsg. u. nachfolgender Oxydation mit 30%ig. H₂O₂, Krystalle aus A., F. 99—101°, uncorr. — *Verb.* C₃₂H₃₂O₂S₂, aus X beim Erhitzen mit NaNH₂ u. C₂H₅J in Toluol auf 90°, Krystalle aus verd. Pyridin, F. ca. 223°, uncorr. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3846—50. Nov. 1948. Rensselaer, N. J.) 117.2565

B. F. Tullar, W. Wetterau und S. Archer, *Die Spaltung von Äthyl-1.1-diphenyl-3-dimethylaminobutylsulfon*. Berichtet wird über die aus pharmakol. Gründen wünschenswert erscheinende Spaltung des in einer früheren Arbeit (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen *Athyl*-[γ -dimethylamino- α,α -diphenylbutyl]-sulfons. Zwecks Erhöhung der Ausbeute bei der Darst. von *Athylbenzhydriylsulfon* ist es empfehlenswert, *Benzhydriylbromid* an Stelle des Chlorids als Ausgangsmaterial zu wählen. Bei der Alkylierung des Sulfons mit Dimethylaminoisopropylchlorid u. NaH statt NaNH₂ wurden 45% des gewünschten Sulfons neben 29% Ausgangsmaterial erhalten. Die Spaltung wurde bewerkstelligt durch Zutuzemachung der verschied. Löslichkeiten der diastereoisomeren d-Bitartrate in wss. Aceton. Zuerst scheidet sich das linksdrehende Salz einer in Aceton rechtsdrehenden Base ab. Eine 2%ig. Lsg. der Base in U. S. P.-Äthanol zeigte keine meßbare Drehung. Andererseits ist das Hydrochlorid in wss. Lsg. linksdrehend. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird das Sulfon, das linksdrehende Salze liefert, als *l*-Base bezeichnet. Das isomere Sulfon läßt sich aus den Filtraten des *l*-Bitartrats durch Versetzen mit konz. NH₄OH u. nachfolgendes Verdünnen zur Abscheidung bringen. Interessanterweise schm. die akt. Basen u. Hydrochloride niedriger als die rac. Verbindungen. In pharmakol. Hinsicht ist das linksdrehende Hydrochlorid ca. 20mal so wirksam wie die d-Form.

Versuche: *dl*-Äthyl-[γ -dimethylamino- α,α -diphenylbutyl]-sulfon, C₂₀H₂₇O₂NS, durch tropfenweises Eintragen von Dimethylaminoisopropylchlorid in eine vorher 26 Std. lang erhitze Mischung von Äthylbenzhydriylsulfon u. NaH in Bzl. u. nachfolgendes 5std. Erhitzen (Reinigung über das Hydrochlorid), Krystalle aus A., F. 150,5 bis 151,8°, korr.; Ausbeute 54% (roh), 45% (rein). — *l*-Äthyl-[γ -dimethylamino- α,α -diphenylbutyl]-sulfon-*d*-bitartrat, C₂₀H₂₇O₂NS + C₄H₆O₆, durch Spaltung der *dl*-Form mit *d*-Weinsäure in wss. Aceton bei 5°, Krystalle, F. 171—172,5°, korr., $[\alpha]_D^{27} = -22,5^\circ$ (50%ig. Methanol; c = 2). — *l*-Äthyl-[γ -dimethylamino- α,α -diphenylbutyl]-sulfon, C₂₀H₂₇O₂NS, Krystalle aus 95%ig. A., F. 110—110,8°, $[\alpha]_D^{27} = +12^\circ$ (Aceton; c = 2), -31,6° (verd. HCl; c = 5); *l*-Hydrochlorid, C₂₀H₂₇O₂NS·HCl, Krystalle aus

Aceton, F. 196—197°, $[\alpha]_D^{27} = -32,6^\circ$ (W.; c = 1,5), $-36,4^\circ$ (W.; c = 5). — *d*-Äthyl- $[\gamma$ -dimethylamino- α - α -diphenylbutyl]-sulfon, C₂₀H₂₇O₂NS, Krystalle aus 95%ig. A., F. 110—110,6°, $[\alpha]_D^{27} = -10^\circ$ (Aceton; c = 2), +33,8° (verd. HCl; c = 5). — *d*-Hydrochlorid, C₂₀H₂₇O₂NS·HCl, Krystalle aus Aceton, F. 196,8—198°, $[\alpha]_D^{27} = +34,6^\circ$ (W.; c = 1,5); *d*-Bitartrat, C₂₀H₂₇O₂NS, F. 166—169°, $[\alpha]_D^{27} = +45^\circ$ (50%ig. Methanol; c = 2). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3959—60. Nov. 1948.) 117.2565

William E. Truce und C. M. Suter, *Sulfonierung von β -Bromstyrol*. In Fortsetzung der Verss. über die Sulfonierung von Styrol (BORDWELL, SUTER, HOLBERT u. RONDESTVEDT, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 139) wird über die Umsetzung von β -Bromstyrol mit SO₃ im Dioxan u. Äthylenchlorid bei 15—20° berichtet. Bei vorsichtiger Neutralisation des Reaktionsprod. mit Ba(OH)₂ bei 25—30° wurden beträchtliche Mengen des *Ba-Salzes der 1-Brom-2-phenyläthensulfonsäure*-(I), C₁₀H₁₂O₆Br₂S₂Ba, Krystalle aus W., gewonnen. Eine wss. Lsg. des Salzes red. verd. KMnO₄-Lsg. langsam. Das durch Umsetzung mit Na₂SO₄ gewonnene *Na-Salz*, C₈H₈O₂BrSNa, ließ sich aus 95%ig. A. umkrystallisieren u. lieferte beim Kochen mit PCl₅ im Äthylenchlorid ein Chlorid, aus dem beim Behandeln mit fl. NH₃ geringe Mengen *1-Brom-2-phenyläthensulfonsäure*-(I)-amid C₈H₈O₂NBrS, Krystalle aus W., F. 132—133°, entstanden. Das Ba-Salz konnte mit Zn + Cl zu *2-Phenyläthensulfonsäure*-(I) (identifiziert als Amid) red. werden. Als Nebenprodd. wurden bei der Sulfonierung von β -Bromstyrol geringe Mengen einer Verb. vom F. 117—119° (Krystalle aus Chlf.), vermutlich *Bis*-[α -brom- β -phenyläthyl]-disulfon, u. eine amorphe wenig lösl. Verb. erhalten, die sich bei 109—110° zers. u. deren Analysen mit der Formel (C₈H₅·CH·CBr·SO₃)_x übereinstimmen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3851—52. Nov. 1948. Lafayette, Ind.) 117.2565

Reynold C. Fuson und Harold L. Jackson, *Cis- und trans-Formen von β -(p-Chlorphenyl)-zimtsäure*. Das durch Kochen von β -Phenyl- β -(p-chlorphenyl)- β -oxypropionsäure (vgl. ALEXANDER, JACOBY u. FUSON, C. 1936. I. 3138) mit Eisessig u. Essigsäureanhydrid erhaltene Prod. vom Kp.₁₋₂ 65—69° wurde in sd. wss. alkoh. NaOH hydrolysiert (20Std.) u. lieferte nach dem Ansäuern eine β -(p-Chlorphenyl)-zimtsäure (I) vom F. 140—157°. Durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. *cis*-I, F. 164,8—165,7°, u. *trans*-I, F. 173—173,8° (bestimmt aus der Infrarotabsorption); *cis*-I ist in Ac. leichter löslich. — Die von ALEXANDER u. Mitarbeitern (l. c.) beschriebene Säure vom F. 168° entspricht einer durch *cis*-I verunreinigten *trans*-I. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1655. April 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) 179.2584

Felix Bergmann, Moshe Weizmann, Elehanan Dimant, Josef Patai und Jacob Szrnkowiez, β , β -Diarylacrylsäuren. I. Mitt. *Synthese und Eigenschaften symmetrischer und unsymmetrischer β , β -Diarylacrylsäuren*. Vff. stellten nach einer Meth. von KHARASCH β , β -Diarylacrylsäuren (I) durch Einw. von Oxalylechlorid (II) auf 1,1-Diaryläthylene (III) dar. Die meisten der letzteren werden nach bekannter Meth. gewonnen, nur 1,1-Di-(p-tolyl)-äthylen nach BISZRYCKI u. REINKE (Ber. dtsch. chem. Ges. 38. [1905.] 839) in 60%ig. Ausbeute. 1-Phenyl-1-(p-cyclohexylphenyl)-äthylen, C₂₀H₂₂, aus p-Cyclohexylbenzophenon in Bzl. u. CH₃MgJ in Ae. + Bzl. u. Erhitzen des Carbinols, Kp._{0,05} 181°, Ausbeute 100%. 1-Methyl-1-(p-xylyl)-äthylen, C₁₅H₁₄, entsprechend aus 4-Acetylbiiphenyl, Krystalle aus A., F. 108—109°, Ausbeute 60%. — Zur Horst. von I wurden je 1 Mol III mit 3—5 Mol II gekocht, bis die HCl-Entw. aufhörte, II entfernt, der Rückstand 1—2 Std. in Eis-Soda-Lsg. gerührt, dann mit großem Überschuß an W. gekocht u. angesäuert. Auf diese Weise wurden dargestellt (in Klammern Molverhältnis III:II, Reaktionszeit, Ausbeute): β , β -Diphenylacrylsäure (IV) (1:5, 2 Std., 95%), Krystalle aus Essigsäure, F. 167°; *Anisidid*, C₂₂H₁₉O₂N, aus Säure u. 2 Mol p-Anisidin in Ac., Nadeln, F. 163°. — β , β -Di-(p-tolyl)-acrylsäure, C₁₇H₁₆O₂, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 174° (1:3, 5 Std., 80%); *Anisidid*, C₂₄H₂₂O₂N, Nadeln aus CH₃OH, F. 153°; β , β -Di-(p-anisyl)-acrylsäure (V), C₁₇H₁₆O₄, Prismen aus Bzl., F. 142° (1:3, 0,5 Std., 75%); längeres Erhitzen beim F.: 1,1-Di-(p-anisyl)-äthylen (VI), F. 141—142°. — β , β -Di-(p-fluorphenyl)-acrylsäure, C₁₅H₁₀O₂F₂, Platten aus Bzl. + PAe., F. 147° (1:3, 3 Std., 70%). — β , β -Di-(p-chlorphenyl)-acrylsäure (VII), C₁₅H₁₀O₂Cl₂, Stäbchen aus Bzl. + PAe., F. 175° (1:5, 12 Std., 55%). — β , β -Di-(p-bromphenyl)-acrylsäure, C₁₅H₁₀O₂Br₂, Nadeln aus verd. A., F. 190—191° (1:5, 18 Std., 35%). — β , β -Di-(α -naphthyl)-acrylsäure, C₂₃H₁₆O₂, Platten aus verd. CH₃COOH, F. 218° (1:10, 4 Std., 75%). — Die unsymm. I entstanden fast alle in 2 geometr. isomeren Formen, die auf verschied. Weise getrennt wurden, A: durch Unterschiede in der Hydrolysegeschwindigkeit der Säurechloride; beim Schütteln mit W. fällt eine Form zuerst aus; B: durch fraktionierte Krystallisation der beiden Säuren; C: durch fraktionierte Krystallisation der Na-Salze; D: durch mechan. Trennung der Säuren. So wurden dargestellt [der Buchstabe bezeichnet das

Trennungsverf. der isomeren (α - u. β -)Säuren]: β -Phenyl- β -(*p*-fluorphenyl)-acrylsäure, $C_{15}H_{11}O_2F$, Prismen aus Bzl., F. 161—152° (1:2, 4 Stdn., C, 85%); β -Phenyl- β -(*p*-chlorphenyl)-acrylsäure (VIII), $C_{15}H_{11}O_2Cl$ (1:3, 30 Stdn., C, 90—95%); α : Platten aus CH_3COOH , F. 172° (40—45%); β : Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 165—166° (50—55%). — β -Phenyl- β -(*p*-bromphenyl)-acrylsäure, $C_{15}H_{11}O_2Br$, (1:3, 30 Stdn., CD, 90%); α : Prismen aus CH_3COOH , F. 175° (45%); β : Stäbchen aus CH_3COOH , F. 169—170° (45%). — β -(*p*-Tolyl)- β -(*p*-fluorphenyl)-acrylsäure, $C_{16}H_{13}O_2F$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 145° (1:3, 6 Stdn., C, 74%). — β -Phenyl- β -(*p*-tolyl)-acrylsäure, $C_{16}H_{14}O_2$ (1:3, 20 Stdn., C, 80%); α : Prismen aus Bzl. + PAe., F. 172°; β : Säulen aus Bzl. + PAe., F. 169°. — β -Phenyl- β -(*p*-äthylphenyl)-acrylsäure, $C_{17}H_{16}O_2$ (1:3, 25 Stdn., D); α : Stäbchen aus Bzl. + PAe., F. 173—174°; β : Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 135°. — β -Phenyl- β -(*p*-isopropylphenyl)-acrylsäure, $C_{18}H_{18}O_2$ (1:3, 20 Stdn., D, 90%); α : Platten aus CH_3COOH , F. 156—157°; β : Nadeln aus verd. CH_3COOH , F. 152°. — β -Phenyl- β -(*p*-tert.-butylphenyl)-acrylsäure, $C_{19}H_{20}O_2$ (1:3, 20 Stdn., C); α : Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 178°; β : Stäbchen aus CH_3COOH . — β -Phenyl- β -(*p*-cyclohexylphenyl)-acrylsäure, $C_{21}H_{22}O_2$, Stäbchen aus Butylacetat + PAe., F. 190° (1:2, 10 Stdn.). — β -Phenyl- β -(*p*-anisyl)-acrylsäure (IX), $C_{16}H_{14}O_3$ (1:3, 1 Stde., A, 95%); α : Prismen aus Bzl. + PAe., F. 181° (43%); β : Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 132—133°. — β -Phenyl- β -(*o*-anisyl)-acrylsäure, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 151° (1:3, 5 Stdn.); nach 10 Stdn.: 4-Phenylcumarin, $C_{15}H_{10}O_2$, Platten aus Bzl. + PAe., F. 104—105° (über 60% C). — β -Phenyl- β -(*p*-xenylyl)-acrylsäure, $C_{21}H_{18}O_2$ (1:3, 45 Stdn., C, 95%); α : Schuppen aus Butylacetat, F. 245° (56%); β : Prismen aus Butylacetat, F. 194° (31%). — β -Phenyl- β -(α -naphthyl)-acrylsäure, $C_{19}H_{14}O_2$ (1:3, 8 Stdn., C, 70—75%); α : Stäbchen aus iso- C_3H_7OH , F. 222 bis 223° (3%); β : Nadeln aus verd. A., F. 165° (63%). — β -Phenyl- β -(β -naphthyl)-acrylsäure, $C_{19}H_{14}O_2$ (1:3, 4 Stdn., BC, 90%); α : Platten aus Butylacetat, F. 225—226° (39%); β : Stäbe aus Bzl. + PAe., F. 175° (33%). — β -Phenyl- β -(9-phenanthryl)-acrylsäure, $C_{23}H_{16}O_2$ (1:3, 20 Stdn., B, 80%); α : gelbbraune Prismen aus Xylol, F. 221—222° (ca. 20%); β : hellgelbe Stäbchen aus Xylol, F. 206° (ca. 20%). — Die Einw. von II auf 1-Methyl-1-aryläthylene vorlieft Träger u. gab keine isomeren Säuren: β -Phenylcrotonsäure, F. 97° (1:6, 40%); β -(*p*-Xenyl)-crotonsäure, $C_{16}H_{14}O_2$, Platten aus verd. A., F. 199° (1:2, 4,5 Stdn., 5,5%). — β -(α -Naphthyl)-crotonsäure (1:4, 14 Stdn.); Anilid, $C_{20}H_{17}ON$, Nadeln aus Bzl., F. 187°. — β -(β -Naphthyl)-crotonsäure, $C_{14}H_{12}O_2$, Nadeln aus Butylacetat, F. 172° (1:4, 13 Stdn., 3,2%). — β -(9-Phenanthryl)-crotonsäure, $C_{18}H_{14}O_2$, Lanzetten aus Butanol, F. 214° (1:4, 15 Stdn., 15%). — I wurden in A. bei Ggw. von Pd-BaSO₄ bei Zimmertemp. fast quantitativ hydriert: β - β -Diphenylpropionsäure (X), $C_{15}H_{14}O_2$, Stäbchen aus Bzl. + PAe., F. 157°. — β - β -Di-(*p*-tolyl)-propionsäure, $C_{17}H_{18}O_2$, Stäbchen aus A., F. 188°. — β - β -Di-(*p*-anisyl)-propionsäure, $C_{17}H_{18}O_4$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 138—139°. — β - β -Di-(*p*-fluorphenyl)-propionsäure, $C_{15}H_{12}O_2F_2$, Lanzetten aus PAe., F. 108—109°. — β -Phenyl- β -(*p*-fluorphenyl)-propionsäure, $C_{15}H_{13}O_2F$, Platten aus Bzl. + PAe., F. 118°. — β -Phenyl- β -(*p*-chlorphenyl)-propionsäure (XI), $C_{15}H_{13}O_2Cl$, Prismen aus PAe., F. 108°. — β -(*p*-Tolyl)- β -(*p*-fluorphenyl)-propionsäure, $C_{16}H_{15}O_2F$, Stäbchen aus PAe., F. 138—139°. — β -Phenyl- β -(*p*-tolyl)-propionsäure, $C_{16}H_{16}O_2$, Stäbchen aus CH_3COOH , F. 144°. — β -Phenyl- β -(*p*-anisyl)-propionsäure, $C_{16}H_{16}O_3$, Stäbchen aus verd. CH_3COOH , F. 122°. — Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Rk. von II mit III werden durch die Substituenten der C_6H_5 -Gruppe beeinflusst: VI reagiert schneller als 1,1-Diphenyläthylen, u. diesesschneller als 1,1-Di-(*p*-bromphenyl)-äthylen. Ersteres setzte sich in sd. benzol. Lsg. mit Phosgen zu V um, F. 139—140° (30%). Die Substituenten beeinflussen die unkatalysierte Decarboxylierung von I; IV ist stabiler als IX, IX stabiler als V. *p*-Substituenten mit starkem mesomeren Effekt, z. B. CH_3O - bzw. F -, veranlassen schnellen Reaktionsablauf u. begünstigen bei unsymm. I die Bldg. eines Isomeren auf Kosten des anderen. VIII absorbierte beim Hydrieren 150% des berechneten H_2 u. gab unter HCl-Entw. 16% XI, sowie 23% X u. 1,1-Diphenyläthan (XII), $C_{14}H_{14}$, Kp._{0,5} 135—140°. Ähnlich gab VII nach Absorption äquimol. Mengen H_2 unter HCl-Entw. 1,1-Di-(*p*-chlorphenyl)-äthan, $C_{14}H_{12}Cl_2$, Kp.₃ 195°, neben wahrscheinlich etwas XII u. β - β -Di-(*p*-chlorphenyl)-propionsäure, $C_{16}H_{12}O_2Cl_2$, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 187°. Vff. erklären diese Ergebnisse durch katalyt. Enthalogenierung des arom. Rings u. teilweise Decarboxylierung unter dem Einfl. des so gebildeten HCl. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1612—17. April 1948. Rechoyot, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.; Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of organ. Chem.)

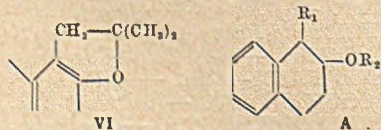
374.2586

Felix Bergmann, Elchanan Dimant und Helene Japhe, β - β -Diarylacrylsäuren. II. Mitt. Eine neue Synthese von Triaryläthylenen. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. fanden ein neues Verf. zur Darst. von Triaryläthylenen, indem sie in Anlehnung an das Verf. zur Darst. von Stilbenen von MEERWEIN u. Mitarbeitern (C. 1939. II. 1665) zu einer

Lsg. von β,β -Diarylacrylsäuren in Aceton bei 5° eine Lsg. von diazotiertem substituiertem Anilin, festes Na-Acetat u. Kupferchlorid in W. fügen. Es wurden dargestellt 1.1-Diphenyl-2-(p-nitrophenyl)-äthylen (I), C₂₀H₁₅O₂N, dimorph, braune Säulen aus Butylacetat oder Butanol, F. 148°, oder gelbe Prismen aus verd. Lsgg., F. 158—160°, Kp._{1,15} 193—194°, 48%. — 1.1-Di-(p-anisyl)-2-(p-nitrophenyl)-äthylen, C₂₂H₁₉O₄N, Stäbchen aus Bzl. + PAc., F. 131°, Kp._{1,25} 225—230°, 28%, daneben 1.1-Di-(p-anisyl)-äthylen, Kp._{1,2} 185—195°, ca. 50%. — 1.1-Di-(p-fluorphenyl)-2-(p-nitrophenyl)-äthylen, C₂₀H₁₃O₂NF₂, Platten aus Bzl. + PAc., F. 145°; Kp._{0,25} 200—230°, 50%. — 1.1-Di-(p-tolyl)-2-(m-nitrophenyl)-äthylen, C₂₂H₁₉O₂N, Prismen aus n-C₃H₇OH, F. 102°, Kp._{0,05} 200—220°, 30%. — 1.1-Diphenyl-2-(p-tolyl)-äthylen, C₂₂H₁₉, Prismen aus A., F. 74°, Kp._{0,05} 140 bis 145°, 11%. — Wenig 1.1-Di-(p-anisyl)-2-(p-tolyl)-äthylen, C₂₃H₂₂O₂, Stäbchen aus PAc., F. 97°, Kp._{1,15} 210—215°. — 1-Phenyl-1-(p-fluorphenyl)-2-(p-nitrophenyl)-äthylen, C₂₀H₁₄O₂NF, Prismen aus Toluol + PAc., F. 149,5°, Kp._{0,15} 210—230°, 35%. — 1-Phenyl-1-(p-bromphenyl)-2-(p-nitrophenyl)-äthylen, C₂₀H₁₃O₂NBr, gelbe Prismen aus Toluol, F. 170°, Kp._{0,3} 240—260° [ausgehend von β -Phenyl- β -(p-bromphenyl)-acrylsäure vom F. 175° 30% u. von der geometr. isomeren Säure vom F. 169—170° 11%]. Bei der Darst. der letzten Verb. muß also in einem Fall Isomerisierung eingetreten sein, da beide Säuren das gleiche Endprod. ergaben. o-Substituierte Aniline reagierten nicht. I reagierte mit Br₂ in sd. CHCl₃ zu 1.1-Diphenyl-2-(p-nitrophenyl)-2-bromäthylen, C₂₀H₁₄O₂NBr, Prismen aus Butylacetat, F. 178°. Katalyt. Red. von I mit 3 Mol H₂ in Ggw. von RANEY-Ni gab ca. 70% 1.1-Diphenyl-2-(p-aminophenyl)-äthylen, gelbes Öl; Acetylderiv., C₂₂H₁₉ON, Lanzetten aus Butanol, Prismen aus Toluol + PAc., F. 169—170°. Bei vollständiger Hydrierung von I entstand 1.1-Diphenyl-2-(p-aminophenyl)-äthan, Öl; Acetylderiv., C₂₂H₂₁ON, Prismen aus Bzl. + PAc., F. 128—129°. — Einw. von rauchender HNO₃ auf 1.1.2-Triphenyläthanol-(I) (II) in CH₃COOH bei Zimmertemp. gab 1.1.2-Triphenyl-2-nitroäthylen, gelbe Prismen aus Butylacetat, F. 172°, das auch bei direkter Nitrierung von Triphenyläthylen (III) entstand. Ohne Lösungsm. entstand aus II wahrscheinlich Tri-(p-nitrophenyl)-nitroäthylen, C₂₀H₁₂O₆N₄, gelbe Prismen aus Bzl. oder Butylacetat, F. 205°, das in geringerer Ausbeute unter den gleichen Bedingungen auch aus III entstand. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1618—20. April 1948.)

374.2586

B. C. McKusick, 1-Alkyl-1.2.3.4-tetrahydro-2-naphthole. 1.2.3.4-Tetrahydro-2-naphthol (I) ist ein ausgezeichnetes Moskitomittel. Daher wurden einige Ester von I u. 1-Alkylderiv. synthetisiert. Diese wurden durch katalyt. Hydrierung [Cu-Chromit (II)] von 1-Alkyl-2-naphtholen hergestellt. Nebenprod. waren Dekahydro- u. wahrscheinlich 5.6.7.8-Tetrahydro-2-naphthole. Die Naphthole wurden durch Red. von 1-Alkyl- oder 1-Acyl-2-naphtholen gewonnen. 1-n-Butyryl-2-naphthol wurde bei der Hydrierung in n-Butanol u. 2-Naphthol (III) gespalten, nur wenig wurde zu 1-n-Butyl-2-naphthol (IV) reduziert. IV ließ sich durch CLEMENSEN-Red. darstellen. β -Methylalkyl-2-naphthyläther (V) erlitt keine n. CLAISEN-Umlagerung, sondern isomerisierte sich zu 1.2-Dihydro-2.2-dimethylnaphtho-[2.1-b]-furan (VI).

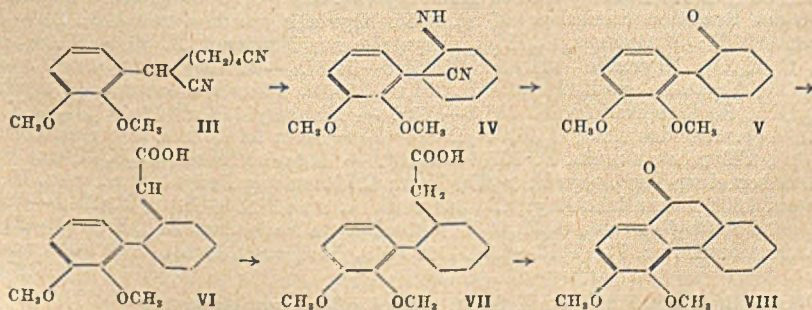


Versuche: Die 1-Alkyl-2-naphthole wurden nach bekannten Methoden gewonnen u. bei 200° mit 5—15% II u. 210—350° hydriert. Bisweilen wurde das gleiche Vol. A. zugegeben. Zur Entfernung von Katalysatorgiften wurden die Naphthole mit 2 Gewichts-% RANEY-Ni dest., oder es wurde erst mit II anhydriert u. mit frischem II aushydriert. Aufgearbeitet wurde mit dem gleichen Vol. Bzl., das nach dem Ausziehen mit 10%ig. NaOH mit MgSO₄ getrocknet wurde; anschließend Destillation. — 1-Methyl-2-naphthol u. III zeigten keine Neigung — im Gegensatz zu den höheren Homologen — mehr als 2 Mol H₂ aufzunehmen. Einige der Endprod. enthielten vielleicht noch einige % Verunreinigungen (unverändertes Ausgangsmaterial u. 5.6.7.8-Tetrahydroverb.). die sich mit steigendem Mol.-Gew. schwieriger entfernen ließen. Bei IV bildeten sich 6—10% der isomeren Tetrahydroverbindungen. — Die Ester wurden durch mehrstd. Erhitzen der I-Deriv. mit den entsprechenden Säureanhydriden auf dem Dampfbad u. anschließende Vakuumdest. dargestellt. 1-Alkyl-2-naphtholderiv. (A): R₁ = H, R₂ = CH₃CO, C₁₂H₁₁O₂, Kp.₁₁ 138°, n_D²⁵ = 1,5269, 93% Ausbeute. — R₁ = H, R₂ = C₂H₅CO, C₁₃H₁₄O₂, Kp.₁₂ 148°, n_D²⁵ = 1,5185; 95%. — R₁ = H, R₂ = n-C₃H₇CO, C₁₄H₁₈O₂, Kp.₃ 133—134°, n_D²⁵ = 1,5129; 93%. — R₁ = CH₃, R₂ = H, C₁₁H₁₁O, Kp._{0,2} 105—107°, n_D²⁵ = 1,5570; 58%. — R₁ = CH₃, R₂ = CH₃CO, C₁₃H₁₆O₂, Kp.₁₄ 147—150°, n_D²⁵ = 1,5234; 85%. — R₁ = C₂H₅, R₂ = H, C₁₂H₁₆O, Kp.₃ 125—130°, n_D²⁵ = 1,556; 59%. — R₁ = n-C₃H₇, R₂ = H, C₁₃H₁₈O, Kp._{0,3} 102—107°, n_D²⁵ = 1,540; 89%. — R₁ = n-C₄H₉, R₂ = H, C₁₄H₂₀O, Kp._{0,3} 114—119°, n_D²⁵ = 1,534; 61%. — In ein

Gemisch von 200 g 2-Naphthol, 79 g 95%ig. CH_3ONa , 3 g KJ u. 1000 ccm Methanol wurden bei 0° 139 g β -Methylallylchlorid eingerührt. Nach einigen Tagen wurde mit W. verd. u. mit Ae. aufgearbeitet. 142 g V, $\text{Kp.}_{0.3}$ 90—137°. V wurde 6 Stdn. unter N_2 auf 200° erhitzt. 100 g VI, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$, $\text{Kp.}_{0.3}$ 96—99°, n_D^{25} 1,6024. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2196—98. Juni 1948. Wilmington, Del., Harvard Univ.) 402.2672

H. E. Freneh und Kern Sears, 6-Methoxynaphthochinon-(1.2). 6-Methoxynaphthochinon-(1.2) konnte auf bequemstem Wege aus 6-Methoxy-2-bromnaphthalin durch Oxydation der entsprechenden GRIGNARD-Verb. zu 6-Methoxybromnaphthol-(2) u. Oxydation des durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure u. Red. entstandenen 1-Amino-6-methoxynaphthols-(2) erhalten werden. — 6-Brom-2-methoxynaphthalin, aus 6-Bromnaphthol-(2) durch Methylierung, Krystalle aus A., F. 102—104°, Kp._{20} 189 bis 199°, 71,7% Ausbeute. — 6-Methoxybromnaphthol-(2) (I), durch Zugabe der vorst. Verb. in Ae. zu einer Lsg. von iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Bzl. unter 2std. Rühren bei Zimmertemp., Oxydation des Reaktionsprod. nach 1std. Kochen mit trockenem O_2 , Zugabe von ca. 20%ig. H_2SO_4 u. Extraktion mit 10%ig. KOH, nach Fällung mit Säure Krystalle aus W. oder Bzl.-PAc., F. 150—151°, Ausbeute 40—42%. — 2,6-Dimethoxynaphthalin, durch Methylierung von I, Krystalle aus PAc., F. 149—150,5°. — 1-Amino-6-methoxynaphthol-(2), Hydrochlorid, durch Einw. einer kalten diazotierten Sulfanilsäurelsg. auf I in KOH, nach mehrstd. Stehen u. Erwärmen auf 45° Red. mittels Na-Hydrosulfit in der Hitze, aus konz. HCl Nadeln, Ausbeute 67,2%. — 6-Methoxynaphthochinon-(1.2) (II), $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$, durch Oxydation der vorigen Verb. mit FeCl_3 in 0,1%ig. HCl, orangefarbene Nadeln aus A., F. 124—127°, Ausbeute 53,6%. — 3-Methoxybenzo-(a)-phenazin, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, durch Einw. von o-Phenylendiamin u. Na-Acetat in Eisessig auf II in heißem Eisessig, Krystalle aus wss. Essigsäure, F. 160—161°. — 2-Carboxy-5-methoxyzimtsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$, 1. durch 3tägige Einw. von 1,4n Peressigsäure in Essigsäure auf II in Essigsäure, Ausbeute 23%; 2. durch 30std. Einw. eines Überschusses von Monoperphthalsäure in Ae. auf II, Ausbeute 31,2%, gelbe Krystalle aus wss. A., F. 186 bis 190° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1279—80. März 1948. Columbia, Mo., Univ. of Missouri, Dep. of Chem.) 374.2085

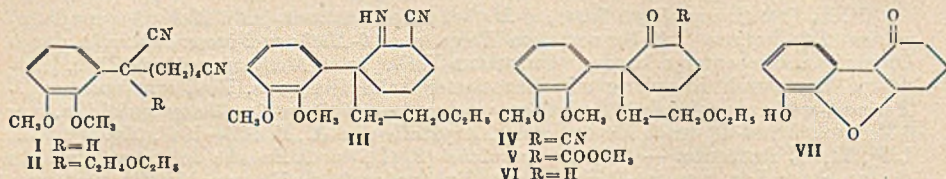
E. C. Horning, M. G. Horning und E. Jane Platt, Morphinstudien. Die Phenanthren-Einheit. 3,4-Dimethoxy-10-keto-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren (VIII) wird auf dem Wege I \rightarrow VIII synthetisiert (alle FF. korr.). — 2,3-Dimethoxyphenylacetonitril (II), aus 2,3-Dimethoxybenzaldehyd (I), Kp._{33} 181—185°. — α -(2,3-Dimethoxyphenyl)picolonitril (III), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, aus II, δ -Chlorvaleronitril u. NaNH_2 , $\text{Kp.}_{0.3}$ 199—201°. — 2-Cyan-2-(2',3'-dimethoxyphenyl)-cyclohexanonimin (IV), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, aus III u. Na-K-Legierung (10:1), F. 115—116°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_4$, F. 187 bis 188°. — 2-(2',3'-Dimethoxyphenyl)-cyclohexanon (V), $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$, aus IV durch Hydrolyse mit HCl, F. 67—68,5°; Oxim, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, F. 137—138°; Azin, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 147 bis



147,5°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$, F. 123—124°. — 2-(2',3'-Dimethoxyphenyl)-cyclohexylidenessigsäure (VI), aus V, Bromessigsäureäthylester u. Zink, Umsetzung des Reaktionsgemisches mit SOCl_2 u. alkal. Hydrolyse, viscoses Öl. — 2-(2',3'-Dimethoxyphenyl)-cyclohexanessigsäure (VII), aus VI durch Hydrierung mit Pd-C, viscoses Öl. — 3,4-Dimethoxy-10-keto-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren (VIII), $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$, aus VII durch Cyclisierung mit H_2SO_4 , F. 88—89°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$, F. 237—238°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2929—32. Dez. 1947. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, John Harrison Labor.) 169.2753

E. C. Horning, M. G. Horning und E. J. Platt, Morphinstudien. 2-(2',3'-Dimethoxyphenyl)-2-(β -äthoxyäthyl)-cyclohexanon. (Vgl. vorst. Ref.) Die Synth. der genannten

Verb. (VI) wird auf dem Wege I → VI durchgeführt (alle FF. korrr.). — α -(2,3-Dimethoxyphenyl)- α -(β -äthoxyäthyl)-pimelonitril (II), C₁₉H₂₆O₃N₂, aus α -(2,3-Dimethoxyphenyl)-pimelonitril (I), Benzolsulfonsäure- β -äthoxyäthylester u. NaNH₂, Kp._{0,5} 210 bis 220°. — 2-(2',3'-Dimethoxyphenyl)-2-(β -äthoxyäthyl)-6-cyancyclohexanonimin (III), C₁₉H₂₆O₃N₂, aus II u. NaNH₂, F. 116—117°. — 2-(2',3'-Dimethoxyphenyl)-2-(β -äthoxy-

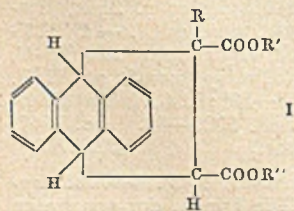


äthyl)-6-cyancyclohexanon (IV), C₁₉H₂₆O₄N, aus III durch Hydrolyse mit HCl, F. 98 bis 99°. — 2-(2',3'-Dimethoxyphenyl)-2-(β -äthoxyäthyl)-6-carbomethoxycyclohexanon (V), C₂₀H₂₈O₆, aus IV u. methanol. HCl, Kp._{0,1} 110—130°. — 2-(2',3'-Dimethoxyphenyl)-2-(β -äthoxyäthyl)-cyclohexanon (VI), C₁₉H₂₆O₄, aus V durch Kochen mit wss.-alkoh. KOH u. mit HCl, Kp._{0,07} 110—120°. — III liefert beim Rückflußkochen mit HCl + Essigsäure eine Verb. C₁₂H₁₂O₃, F. 134—135°, wahrscheinlich VII. — 2,3-Dimethoxy-2-oxydiphenyl, C₁₄H₁₄O₃, aus 2-(2',3'-Dimethoxyphenyl)-cyclohexanon durch Dehydrierung mit Pd-C, F. 103—104,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2072—75. Juni 1948.) 169.2753

E. Bergmann und Milton Orchin, *Synthese von 1-Aminofluoren*. Im Hinblick auf das dem 2-Aminofluoren wegen seiner carcinogenen Eigg. entgegengebrachte Interesse wird über die Darst. von 1-Aminofluoren berichtet. Die durch Oxydation von Fluoranthren gewonnene Fluorenoncarbonsäure-(1) liefert bei der Red. Fluorencarbonsäure-(1), deren CO₂H-Gruppe durch die NH₂-Gruppe ausgetauscht wird.

Versuche: Fluorenoncarbonsäure-(1) (I), aus sorgfältig chromatograph. oder durch Erhitzen mit Na gereinigtem Fluoranthren (F. 110,4—111,4⁰) durch Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure nach FIESER u. SELIGMAN (C. 1936. I. 2367), bräunlichrote Nadeln aus Essigsäure, F. 196,8—197,6°. Als Nebenprod. bildet sich bei der Oxydation Fluoranthrenchinon, rotbraune Krystalle aus A., F. 193,0—193,8°; Äthylester, krystallisiert aus A. in goldgelben Krystallen vom F. 76,0—76,5° u. vom F. 84—86° (vgl. GOLDSCHMIEDT, Mh. Chem. 23. [1902.] 894; GOLDSCHMIEDT u. LIPSCHITZ, Mh. Chem. 25. [1904.] 1175). Beide Formen zeigen ident. Absorptionsspektren. Methylester, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 86,6—87,4°. — Fluorencarbonsäure-(1)-amid, orangefelbe Krystalle, F. 235,8—237,0°. — 1-Aminofluoren, orangefarbene Plättchen, F. 119,0—120,0°. — Fluorencarbonsäure-(1), aus I bei 3std. Kochen mit NaOH, 85%ig. Hydrazinhydrat in Trimethylenglykol u. nachfolgendem 2 $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen des Reaktionsgemisches auf ca. 205°, Krystalle aus Essigsäure, F. 246—249°; Ausbeute 90%; Methylester, C₁₅H₁₂O₂, Krystalle aus Methanol, F. 86,6—87,4°; Äthylester, C₁₆H₁₄O₂, Krystalle aus A., F. 53,6—54,8°. — Fluorencarbonsäure-(1)-amid, C₁₄H₁₁ON, Krystalle aus Essigsäure, F. 251,0—253,0°. Fluorencarbonsäure-(1)-hydrazid, C₁₄H₁₂ON₂, flockige Nadeln, F. 216,6—218°. — Fluorenyl-(1)-urethan, C₁₆H₁₅O₂N, aus vorst. Verb. über das Azid, C₁₄H₉ON₃ [F. 85° (Zers.)], sehr leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln], Plättchen aus A., F. 132,0—132,6°. — 1-Aminofluoren, C₁₃H₁₁N, aus vorst. Verb. neben einer Verb. vom F. > 270° beim Erhitzen mit Essigsäure u. konz. HCl im Rohr auf 140°, bräunliche Krystalle aus verd. A. oder Bzl. + PAc., F. 124,0—124,6°. Verb. mit Trinitrofluoren, C₂₆H₁₆O₇N₃, fast schwarze Nadeln aus Bzl., F. 211,0—211,8°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1111—12. März 1949. Rochovot, Israel, Weizmann Inst. of Sci.) 117.2768

W. E. Bachmann und L. B. Scott, *Die Reaktion von Anthracen mit Malein- und Fumarsäure und ihren Derivaten und mit Citraconsäureanhydrid und Mesaconsäure*. Verbb. vom Typ I wurden erhalten aus Anthracen u. Maleinsäureanhydrid, Brommaleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäuredimethylester, Fumarsäure, Citraconsäureanhydrid u. Mesaconsäure, wobei gefunden wurde, daß in derselben Reihenfolge die Reaktionsfähigkeit abnahm. Die Ausbeuten betragen meist mindestens 90%. Die Addition von transdienophiler Fumarsäure u. Mesaconsäure ergab trans-Säuren in Übereinstimmung mit der Regel der cis-Addition bei der DIELS-ALDER-Reaktion. Die rela-



tiven Reaktionsverhältnisse wurden verglichen, u. der Einfl. der Reaktionstemp. u. des Lösungsm. sowie der Konz. der Komponenten auf das Reaktionsverhältnis von Anthracen u. Citraconsäureanhydrid wurde bestimmt.

Versuche: *cis-9.10-Dihydroanthracen-9.10-endo- α . β -bernsteinsäureanhydrid*, aus Anthracen u. Maleinsäure in sd. Dioxan, Prismen aus Essigester, F. 264—264,5° (korr.); die bei der Aufarbeitung erhaltene *freie Säure* ging in das *Anhydrid* über (vgl. BACHMANN u. KLOETZEL, C. 1939. I. 2599). — *trans-9.10-Dihydroanthracen-9.10-endo- α . β -bernsteinsäure*, durch 3tägiges Kochen von Anthracen u. Fumarsäure in Dioxan oder von Anthracen u. Maleinsäuredimethylester oder Fumarsäuredimethylester in Xylol u. Verseifen mit methanol. KOH, F. 240—242° (Zers.), bildete beim Krystallisieren aus Essigsäureanhydrid/Eisessig oder beim Stehen im Vakuum kein *cis*- oder *trans*-Anhydrid. *trans-Dimethylester*, aus vorigem mit Diazomethan, rhomb. Plättchen aus Methanol, F. 108,4—108,9° (korr.), auch aus Anthracen u. Fumarsäuredimethylester in Dioxan oder aus dem folgenden durch Isomerisation mit methanol. Na-Methylat. — *cis-Dimethylester*, durch 8tägiges Kochen von Anthracen u. Maleinsäuredimethylester in Dioxan, viereckige Plättchen aus Methanol, F. 150—150,5° (korr.). — *cis-9.10-Dihydroanthracen-9.10-endo- α -methyl- α . β -bernsteinsäure*, aus Anthracen u. Citraconsäureanhydrid in Xylol oder Toluol, schmolz bei 173° unter Gasentw., verfestigte sich u. schmolz wieder bei 181—182°, wahrscheinlich als *cis-Anhydrid*, das sich auch nach DIELS, ALDER u. BECKMANN (vgl. Liebigs Ann. Chem. 486. [1931.] 191) aus Anthracen u. Citraconsäureanhydrid bei 155—165° bildete u. bei längerem Trocknen der *cis*-Disäure im Vakuumexsikkator oder ihrer Umkrystallisierung aus Essigester, feine Prismen, F. 185,1—185,5° (korr.), Kp._{0,05} 160—190°. — *cis-Dimethylester* der vorigen *cis*-Disäure, C₂₁H₂₀O₄, aus dem vorigen Anhydrid nach Hydrolyse in verd. NaOH u. Ansäuern mit HCl durch Behandeln der entstandenen *cis*-Disäure mit Diazomethan, oder aus dem Anhydrid durch Kochen mit Methanol unter Einleiten von HCl, Plättchen aus Methanol, F. 140,9—141,2° (korr.), läßt sich bei 135—145° u. ca. 0,05 mm verdampfen. — *trans-9.10-Dihydroanthracen-9.10-endo- α -methyl- α . β -bernsteinsäure*, C₁₉H₁₆O₄, aus Anthracen u. Mesaconsäure in Propionsäure in 7 Tagen, nach Behandlung mit Norit in Aceton kryst. Pulver aus Aceton/Essigester, F. 232,1—232,4° (Zers., korr.) sublimiert unter geringer Zers. bei 200—220° u. ca. 0,05 mm, keine Neigung zur Anhydridbildung. — *trans-Dimethylester*, C₂₁H₂₀O₄, aus voriger u. Diazomethan, rhomb. Prismen aus Methanol, F. 119,2—119,7° (korr.), oder aus dem *cis*-Dimethylester durch Kochen mit methanol. KOH über die Disäure mit Diazomethan, oder durch fraktionierte Krystallisierung aus einer Mischung (75:25) des *trans*- u. *cis*-Diesters, die bei Behandlung des *cis*-Diesters mit methanol. K-Methylat entstand. Isomerisation in die *trans*-Form trat nicht ein bei Behandlung mit methanol. Na-Methylat im Gegensatz zur Rk. beim *cis*-Dimethylester des Maleinsäureesteradditionsprod. (s. oben). — *cis-9.10-Dihydroanthracen-9.10-endo- α -brom- α . β -bernsteinsäureanhydrid*, C₁₈H₁₁O₃Br, aus Anthracen u. Brommaleinsäureanhydrid in Toluol, Krystalle aus Aceton, F. 171,5—172,9° (korr.). — Das bei Entfernung des letzten aus seiner eingengten Reaktionsmischung erhaltene Filtrat lieferte nach Entfernung des Toluols u. Behandlung mit 45%ig. KOH, W. u. Bzl. aus der wss., angesäuerten Lsg. *9.10-Dihydroanthracen-9.10-endo- α -oxy- α . β -bernsteinsäure*, C₁₈H₁₄O₆, Prismen aus Essigester, F. 232,5—233,2° (Zers., korr.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1458—61. April 1948. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan, Chem. Labor.)

341.287

W. E. Bachmann und L. B. Scott, *Die Reaktion von 1-Vinylnaphthalin und 6-Methoxy-1-vinylnaphthalin mit Citraconsäureanhydrid, Fumarsäure und Mesaconsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Addition von Fumarsäure an 1-Vinylnaphthalin wurden höhere Ausbeuten an monomeren Additionsprod. erzielt als mit Maleinsäureanhydrid. Citraconsäureanhydrid u. Mesaconsäure gaben mit 1-Vinylnaphthalin u. 1-Vinyl-6-methoxynaphthalin *cis*- u. *trans*-Additionsprod., welche die Methylgruppe in 1-Stellung des Hydrophenanthrenkerns besaßen. Verschied. *cis*-*trans*-Umwandlungen wurden beschrieben.

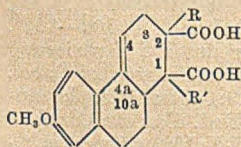
Versuche: *Additionsprod.* (I), aus 1-Vinylnaphthalin in 3 Stdn. mit Maleinsäureanhydrid in Toluol, Essigsäure oder Propionsäure, schwach gelber Nd., sinterte bei 125°, erweichte bei 170° u. schmolz bei 177—191° (Zers.), enthielt polymeres Material, das in Toluol, Essigester, Eisessig u. Aceton leichter lösl. war als das monomere, u. das durch Umkrystallisieren aus Toluol u. Aceton Krystalle von *cis-1.2.3.10a-Tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäureanhydrid* in 16%ig. Ausbeute gab, F. 187,5—190° (Zers.) (vgl. COHEN u. WARREN, C. 1938. I. 1128). — *cis-1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäuredimethylester*, aus I durch Hydrolyse mit verd. NaOH, Ansäuern, Behandeln mit Diazomethan u. Dest. bei 160—200° u. ca. 0,05 mm, 60%ig. Ausbeute, oder aus dem *cis*-Anhydrid (s. unten), Methanol u. Diazomethan, oder aber durch Red.

des Dinatriumsalzes der 3.4-Dihydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure mit Na-Amalgam, über die cis-Disäure durch Anäuern u. mittels Diazomethan, inakt. gegen neutrales KMnO_4 u. 5%ig. Brom/CCl₄-Lsg., dicke Prismen aus Methanol, F. 105,5—106,5° (korr.). Wenn I mit HCl-gesätt. Eisessig hydrolysiert wurde, entstand nach Veresterung u. Dest. ein Gemisch des cis- u. trans-Dimethylesters, aus dem unter Verwendung von reinen Krystallkeimen durch fraktionierte Krystallisation der reine cis- oder trans-Ester erhalten wurde. Wurde I mit Essigsäure/HCl behandelt u. bei 180—200° u. ca. 0,05 mm dest., so gabes *cis-1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid*, das auch bei direkter Dest. von I (unter Zers.) erhalten wurde, oder durch *trans* → *cis-Umwandlung* aus trans-Disäure (s. unten), keine Rk. mit KMnO_4 oder Br_2 , gelbliche Prismen aus Aceton/Essigester, F. 170,3—170,8° (korr.). — *cis-Disäure*, aus vorigem, pulverige Krystalle aus Eisessig, F. 228—229° (Zers.). — *trans-Dimethylester*, in 110 Stdn. aus 1-Vinylnaphthalin u. Fumarsäure in Propionsäure, Hydrolyse des Additionsprod., Veresterung mit Diazomethan u. fraktionierte Dest., mit 20—30% cis-Ester, breite, starke Prismen aus Methanol, F. 88—93,5° (korr.); rein aus der folgenden mittels Diazomethan, glänzende Prismen u. Büschel von Nadeln aus Methanol, F. 67,8—68,6° (korr.). — *cis* → *trans-Umwandlung*: *trans-1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus unreinem vorigem u. cis-Disäure mit methanol. KOH, 95%ig. Ausbeute, pulverige Krystalle aus Eisessig, F. 225—227° (Zers., korr.). — Während aus 1-Vinylnaphthalin u. Citraconsäureanhydrid in Bzl., Toluol u. Xylol unter verschied. Bedingungen nur copolymeres Additionsprod. erhalten wurden, die sich bei 240° u. ca. 0,05 mm nicht dest. ließen, mit KMnO_4 meist träge reagierten u. Mol.-Gew. von mehr als 400 aufwiesen, konnte bei Rk. in Essigsäure, Propionsäure oder Valeriansäure auch ein monomeres Prod., *cis-1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$, in Ausbeuten bis 49% durch fraktionierte Krystallisation oder Dest. bei 160—200° u. 0,05 mm isoliert werden, feine Prismen aus Aceton/Essigester, F. 140,8 bis 141,1° (korr.); auch durch *trans* → *cis-Umwandlung* aus unreiner trans-Disäure (s. unten) durch Dest. bei 190—200° u. 0,01 mm. — *cis-Dimethylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$, aus vorigem durch alkal. Hydrolyse über die cis-Disäure u. Veresterung mit Diazomethan, feine Nadeln aus Methanol, F. 101—101,5° (korr.). Diese Verb. wurde auch erhalten aus Triphenylmethylnatrium u. trans-1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure in Ae./Bzl. unter N_2 u. Behandlung des Reaktionsprod. mit CH_3J u. Methanol über eine Mischung der cis- u. trans-Disäure u. das cis-Anhydrid. — *trans-Dimethylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$, in 100 Stdn. aus 1-Vinylnaphthalin u. Mesaconsäure in Propionsäure, alkal. Hydrolyse, Veresterung mit Diazomethan, Dest. bei 160—190° u. 0,01 mm, 57%ig. Ausbeute, breite Prismen aus Methanol/Aceton, F. 118,8—119,5° (korr.), auch durch *cis* → *trans-Umwandlung* aus cis-Dimethylester in 30%ig. Ausbeute durch alkal. Hydrolyse in Methanol u. Veresterung des Gemisches der cis- u. trans-Disäure mit Diazomethan. — *trans-Disäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus dem vorigen Additionsprod. durch Umkrystallisieren aus Essigsäure, kleine Prismen, F. 251—252° (Zers., korr.). — *Abbau zu 1-Methylphenanthren*: Aus dem Ca-Salz des cis-Anhydrids wurde durch 30%ig. Pd-Kohle bei 310° unter N_2 , Dest. u. Rk. mit Pikrinsäure in absol. A. über das *Pikrat* (feine gelbe Nadeln, F. 135,7—136,2°) *1-Methylphenanthren* erhalten, dünne Plättchen, F. 116—118°, daraus dessen *Trinitrobenzolderivat*. Alle Prodd. waren mit authent. Proben identisch. — *trans-Methyl-1-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$, aus dem trans-Dimethylester durch alkal. Verseifung in Methanol, Prismen aus Methanol oder Aceton, F. 193—195° (korr.). Verseifung des cis-Dimethylesters führte zu einem cis-trans-Säurecstergemisch. — *1-Methyl-1-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäure*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$, aus vorigem u. Oxalylchlorid in Ae./Bzl. nach ARNDT-EISTERT über das Säurechlorid u. Diazoketon, Prismen aus Aceton/Methanol, F. 150,9—151,7° (korr.), gab Erniedrigung des F. mit Proben der entsprechenden α - u. β -Verb., die die Methyl- bzw. Carbomethoxygruppe in 2-Stellung enthielten. — *cis-7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus 1-Vinyl-6-methoxynaphthalin u. Maleinsäureanhydrid in Eisessig über die rotorange Disäure durch Dest. bei 185—225° u. ca. 0,03 mm, glänzende gelbe Prismen aus Essigester oder Aceton, F. 160,5—161° (korr.). — *Saurer cis-Methylester*, aus vorigem durch Kochen mit Methanol, dünne Flocken, F. 208,5—210,5° (korr.). Die dabei auftretende Mischung gab mit Diazomethan den *cis-Dimethylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$, dicke Prismen aus Methanol, F. 119,5 bis 120° (korr.). — 1-Vinyl-6-methoxynaphthalin u. Fumarsäure in Eisessig gaben eine rohe Disäure, aus der mit Diazomethan u. Dest. bei 170—225° u. ca. 0,05 mm der 5—12% cis-Isomeres enthaltende *trans-Dimethylester* erhalten wurde. Die rohe Disäure gab in alkal. Methanol reine *trans-Disäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$, Prismen aus Essigester oder Aceton, F. 220,5—221,5° (Zers., korr.). Reiner *trans-Dimethylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$, aus voriger u. Diazomethan feine Krystalle aus Methanol/Aceton, F. 119,4—119,8° (korr.). Misch-F.

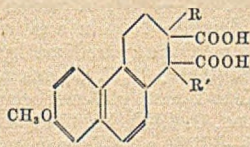
des cis- u. trans-Esters 100—115°. *cis* → *trans*-Umwandlung: trans-Diester aus cis-Diester in alkal. Methanol über die Disäure u. Veresterung. — *trans* → *cis*-Umwandlung: cis-Diester aus trans-Diester durch Dest. bei 100—225° u. ca. 0,03 mm über das cis-Anhydrid. — *cis*-1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid, C₁₈H₁₆O₄, aus 1-Vinyl-6-methoxynaphthalin u. Citraconsäureanhydrid in Propionsäure u. Dest. der Disäure bei 200—225° u. ca. 0,02 mm, feine Prismen aus Essigester, F. 129—129,7° (korr.). — *cis*-Dimethylester, C₂₀H₂₂O₆, aus dem vorigen Reaktionsprod. u. Diazomethan, feine Nadeln aus Methanol oder Aceton, F. 168,3—168,8° (korr.); auch durch Einführung der Methylgruppe in trans-7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure analog der Bldg. von cis-1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäuredimethylester (s. oben). — *trans*-Dimethylester, C₂₀H₂₂O₆, aus 1-Vinyl-6-methoxynaphthalin u. Mesaconsäure in Propionsäure, Veresterung der rohen trans-Disäure mit Diazomethan, Dest., Plättchen aus Aceton/Methanol, F. 134,4—135° (korr.). — *trans*-1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure, C₁₈H₁₈O₆, aus vorigem mittels alkal. Methanol, feine Krystalle aus Eisessig, dann aus Aceton, F. 243—244° (Zers., korr.). — *cis* → *trans*-Umwandlung: trans-Diester aus cis-Diester über Disäure u. Veresterung, fraktionierte Krystallisation. — *trans* → *cis*-Umwandlung: cis-Anhydrid aus roher trans-Disäure durch Dest. bei 180—225° u. ca. 0,01 mm. — *trans*-1-Methyl-1-carbomethoxy-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure, C₁₈H₂₀O₆, durch partielle Verseifung aus dem trans-Diester, Krystalle aus Aceton, F. 194—195,5° (korr.). — *trans*-1-Methyl-1-carbomethoxy-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäure, C₂₀H₂₂O₆, aus voriger nach ARNDT-EISTER analog der Verb., bei der die 7-Methoxygruppe fehlt (s. oben), dicke Plättchen aus Aceton/Methanol, F. 173,4—173,8° (korr.). — Dimethylester, C₂₁H₂₄O₆, aus voriger u. Diazomethan, Prismen aus Ligroin/Bzl., anschließend aus Aceton/Methanol, F. 85,2—86,3° (korr.). — Proben der letzten beiden gaben F.-Erniedrigung mit Proben der entsprechenden α- u. β-Verbb. mit Besetzung der 2- statt 1-Stellung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1462—68. April 1948.)

341.2787

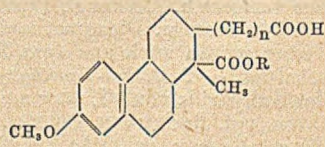
W. E. Bachmann und J. M. Chemerda, Die Diels-Alder-Reaktion von 1-Vinyl-6-methoxy-3.4-dihydronaphthalin mit Citraconsäureanhydrid. (Vgl. vorst. Ref.) Aus dem bei dieser Rk. in 70%ig. Ausbeute erhaltenen Additionsprod. wurden nach Hydrolyse u. Abtrennung vom neutralen Material u. Schmelzen der rohen gemischten Disäure (IIIa) bei 190—200° in N₂-Atmosphäre *cis*-1-Methyl-7-methoxyhexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid (I) u. das *cis*-2-Methylanhydrid (II) erhalten, von denen verschied. Deriv. hergestellt wurden, wobei die Analyse eines Deriv. mit der des Methyläthers eines isomeren Östrons übereinstimmte.



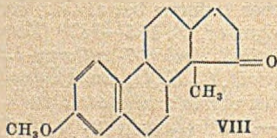
I Anhydrid von III
 II " " IV
 III R=H, R'=CH₃
 IV R=CH₃, R'=H



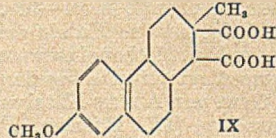
V R=H, R'=CH₃
 VI R=CH₃, R'=H



VII a n=0, R=H
 VII b n=0, R=CH₃
 VII c n=1, R=CH₃
 VII d n=2, R=H
 VII e n=2, R=CH₃



VIII



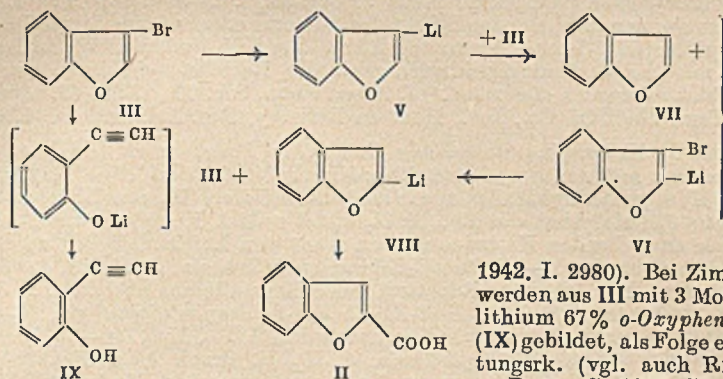
IX

Versuche: 1-Vinyl-6-methoxy-3.4-dihydronaphthalin, aus Acetylen-bis-magnesiumjodid u. 6-Methoxytetralon-(1) in thiophenfreiem Bzl., weiter über 1-Äthynyl-6-methoxy-3.4-dihydronaphthalin u. Reduktion. — *cis*-2-Methyl-7-methoxyhexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid (II), C₁₈H₁₈O₄, über die rohe Disäure (IIIa), Krystalle aus Essigester/Aceton, F. 163—163,5°, reagiert mit verd. Lsg. von KMnO₄ in Aceton. — *cis*-1-Methyl-7-methoxyhexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid (I), C₁₈H₁₆O₄, aus der Mutterlauge des vorigen durch mechan. Trennung einer Mischung von kleinen gelben Tafelchen (II) u. großen, zackigen, rechtwinkligen Stücken (I), Umkrystallisieren aus Essigester/Ligroin, F. 127—128°. I u. II ließen sich verdampfend bei 160—200° u. 0,01 mm destillieren. — *Strukturbeweis für I: 1-Methyl-7-methoxy-*

phenanthren (X), aus I durch kurzes Erhitzen mit Pd-Kohle auf 310—315° in N₂-Atmosphäre, Lösen in nNaOH, unlösl. Teil identifiziert als *Trinitrobenzolderiv.* aus A., dessen F. 136—138°. Aus dem alkal. Filtrat wurde *cis-1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäure* (V) (vgl. vorst. Ref.) nach Ansäuern erhalten, Nadeln aus wss. Aceton, F. 196—198° (Zers.), identifiziert als *Dimethylester*, Nadeln aus Methanol, F. 168—169°. X wurde auch dargestellt aus 1-Keto-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren u. CH₃MgJ u. Red. des entstandenen Carbinols mit Pd-Kohle. Davon *Trinitrobenzolderiv.*, C₂₂H₁₇O₇N₃, glänzende gelbe Nadeln aus A./Bzl., F. 143—143,5°. — *cis-1-Methyl-7-methoxyhexahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäuredimethylester*, C₂₀H₂₄O₆, aus der rohen Disäure u. Diazomethan, rechtwinklige Prismen aus Methanol, F. 83,5 bis 85°. — *cis-1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäureanhydrid*, C₁₈H₂₀O₄, Anhydrid von VIIa, aus III durch Red. mit H₂ u. Pd-Kohle in Essigsäure über die rohe *Disäure* (VIIa) u. deren Behandlung mit Essigsäureanhydrid u. CH₃COCl, glänzende, dicke Prismen aus Essigester, F. 163—164°. Entsprechender *cis-Dimethylester*, C₂₀H₂₆O₆, aus VIIa oder aus dem Hydrolysenprod. des Anhydrids u. Diazomethan, Nadeln aus Methanol, F. 126—127,5°. — *trans-1-Methyl-1-carbomethoxy-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthren-2-carbonsäure* (VIIb), C₁₉H₂₄O₅, aus vorigem durch Kochen mit alkal. Methanol, Prismen aus Essigester, F. 186—187° (Zers.). *trans-Form* wurde angenommen, da dieser saure Ester mit Diazomethan einen *trans-Dimethylester*, C₂₀H₂₆O₆, lieferte, Rhomben aus Methanol, F. 134—135°. — *1-Methyl-1-carbomethoxy-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthren-2-essigsäure* (VIIc), C₂₀H₂₆O₆, nach ARNDT-EISTERT aus reinem *trans-Monoester* u. Oxalylchlorid u. Diazomethan über ein kristallines *Diazoketon* [aus Ao./Ligroin, F. 131—133° (Zers.)], Weiterbehandlung mit Ag₂O u. Verseifung, glänzende Prismen aus Essigester, F. 186—187°; dessen *Dimethylester*, winzige Prismen aus Methanol, F. 78—79°. — *1-Methyl-1-carbomethoxy-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthren-2-propionsäure* (VIIe), C₂₁H₂₆O₅, aus VIIc nach ARNDT-EISTERT über ein kryst. *Diazoketon* (hell cremefarben, F. 138—140°), kleine dünne Plättchen aus Essigester, F. 184,5—186°. VIIe gab alkal. Verseift eine kristalline *Disäure*, VIId, F. 214—215°. Diese lieferte mit Pb-Acetat in Methanol eingedampft (vgl. LITVAN u. ROBINSON, C. 1939. I. 3192) nach Dest. bei 290—310° u. 0,01 mm u. Extraktion mit Bzl. aus 5%ig. NaOH 7-Methoxy-1'-keto-1-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydro-1.2-cyclopentenphenanthren (VIII), C₁₉H₂₄O₂, kleine Prismen aus Methanol, F. 99—100,5°. — *Strukturbeweis für II: cis-2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäureanhydrid*, C₁₈H₁₆O₄, Anhydrid von VI, aus II oder IIIa mit Pd-Kohle unter N₂ bei 315—320°, rechtwinklige Prismen aus Essigester u. Bzl., F. 185—186°, dessen *saurer Ester*, C₁₉H₂₀O₅, aus vorigom u. Methanol, Prismen, F. 186—188°; u. dessen *cis-Dimethylester*, C₂₀H₂₂O₆, aus letzterem u. Diazomethan, kreideweiße Nadeln aus wss. Methanol, F. 100—101°. Dieser wurde auch aus dem Hexa- u. Oktahydrodimethylester durch Dehydrierung erhalten. — *2-Methyl-7-methoxyphenanthren*, C₁₆H₁₄O, aus den Mutterlaugen bei Darst. des Anhydrids von VI, oder aus 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (vgl. BACHMANN, COLE u. WILDS, C. 1940. II. 1148) durch Red. über ein Carbinol (Kristalle aus Bzl./PAe., F. 109,5—117°) u. Erhitzen mit Pd-Kohle, dünne rechtwinklige Prismen aus A./Aceton, F. 144,5—145,5°. Proben beider Darstellungswege u. ihre Trinitrobenzolderiv. waren identisch. — *2-Methyl-7-methoxyhexahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäuredimethylester*, C₂₀H₂₄O₆, aus II über die rohe *Disäure* (IV, aus Essigester, F. 179—180°), mittels Diazomethan oder aus dem folgenden, hexagonale Plättchen aus wss. Methanol, F. 91—92°. Dieser lieferte bei alkal. Verseifung einen *sauren Ester*, C₁₉H₂₂O₆, scidene Nadeln aus Essigester, F. 185—187° (Zers. unter Bldg. von II), der auch aus II u. Methanol entstand. — *cis-2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäureanhydrid*, C₁₈H₂₀O₄, aus IV durch Hydrierung in Essigsäure in Ggw. von ADAMS-Katalysator bei etwas erhöhtem Druck über die freie *Oktahydrodicarbonensäure* [IX, Prismen, F. 202—203° (Zers.)] u. verdampfende Dest. bei 200—250° u. 0,01 mm, Kristalle aus Essigester, F. 165—166°. — *Monomethylester* von IX, C₁₉H₂₄O₅, durch Hydrierung des sauren Esters von IV in Essigsäure (+ ADAMS-Katalysator), kleine Würfel aus Essigester, F. 206—208° (Zers.). — *cis-2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäuredimethylester*, C₂₀H₂₆O₆, durch Hydrierung (ADAMS-Katalysator) aus dem Dimethylester von IV oder aus den beiden letzten Oktahydroverbb., Nadeln aus Methanol, F. 108,5—109,5°, gab bei alkal. Hydrolyse die freie *Dicarbonensäure* (IX), C₁₉H₂₂O₅, Prismen aus Essigester, F. 211—213° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1468—73. April 1948.) 341.2787

Henry Gilman und Donald S. Melstrom, *2-Benzofuryllithium* und *3-Benzofuryllithium*. *2-Brombenzofuran* (I) reagiert mit *n-Butyllithium* u. nachfolgender Carbonisierung unter Bldg. von 62% *2-Benzofurancarbonsäure* (II). *3-Brombenzofuran* (III)

liefert analog 12% 3-Benzofurancarbonsäure (IV), neben beträchtlichen Mengen II, deren Entstehung auf die Umsetzung von III mit 3-Benzofuryllithium (V) zu 2-(3-Brombenzofuryl)-lithium (VI) zurückgeführt wird, das sich mit dem dabei gebildeten Benzofuran (VII) zu III u. 2-Benzofuryllithium (VIII) umsetzt. Eine ähnliche Umlagerung wurde beim 3-Bromdibenzofuran beschrieben (vgl. GILMAN u. Mitarbeiter, C. 1939, II. 2646;



1942, I. 2980). Bei Zimmertemp. werden aus III mit 3 Mol n-Butyllithium 67% o-Oxyphenylacetylen (IX) gebildet, als Folge einer Spaltungsreaktion (vgl. auch REICHSTEIN u. BAUD, C. 1937, II. 4316).

Versuche: I, aus Benzofurandibromid nach SMITH (vgl. BERGMANN, C. 1949, II. 50) durch Dest. unter Atmosphärendruck, Ausbeute 55%. — II, C₈H₆O₃, aus I mit n-Butyllithium in Ae. bei -70° u. anschließender Carbonisierung, aus A. F. 192,5 bis 193°, Ausbeute 86%; bei Zimmertemp. (20 Min.) entstehen 62% bzw. (40 Min.) 28% II. Die Filtrate enthalten wenig IX. — IV, C₉H₆O₃, analog bei -70° aus III vom F. -20°, aus Bzl. + PAe. F. 160—161°, Ausbeute 12%. Bei höheren Temp. entstehen zwischen 10 u. 23,5% II; in PAe. entstand IX neben o-Oxyphenylpropionsäure (?), F. 127—129°. — IX, C₈H₆O, aus III in Ae. mit n-Butyllithium bei Zimmertemp., nach der Hydrolyse mit verd. HCl, Kp.₁₀ 95—98°, Ausbeute 67%; p-Nitrobenzoesäure, F. 108 bis 109°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1655—57. April 1948. Ames, Ia., State Coll., Dep. of Chem.) 179.2886

W. G. Appleby, A. F. Sartor, S. H. Lee jr. und S. W. Kapranos, Die Alkylierung von Thiophen mit Olefinen. (Vgl. auch KURTZ u. CORSON, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1477.) Die Alkylierung von Thiophen (I) mit Propylen (II) u. Isobutylen (III) in Ggw. von Phosphorsäure liefert neben in 3-Stellung alkylierten Thiophenen vorwiegend 2-Alkylthiophene. — Verwendet werden I, n_D²⁰ = 1,5287, D₄²⁰ = 1,0646, H₃PO₄ auf Kieselgur (50—60%), 98%ig. II u. III verunreinigt mit maximal 4% Isobutan. — Die Alkylierung von I mit II (1:1) bei 283° u. 21,5 at in einer Strömungsapp. aus Stahl liefert 80% eines fl. Reaktionsprod., dessen Monoalkylfraktion nach der Hydrierung in Ggw. eines gemischten Sulfidkatalysators aus W u. Ni (288°) (vgl. APPLEBY, LOVEL u. LOVE, A. P. 2 429 575 [1947.]) aus 38% 2,3-Dimethylpentan, 54% 2-Methylhexan u. 8% eines höher sd. KW-stoffes bestand. Diese Werte entsprechen einer Zus. von 41% 3-Isopropylthiophen (IV) u. 59% 2-Isopropylthiophen (V); V, Kp. 152°, n_D²⁰ = 1,6037, D₄²⁰ = 0,9673, u. IV, Kp. 155,5°, n_D²⁰ = 1,5060, D₄²⁰ = 0,9722, durch fraktionierte Dest. des Alkylierungsproduktes. Die Dialkylfraktion liefert analog nach der Hydrierung 2,7-Dimethyloctan, aus 2,5-Diisopropylthiophen, neben wenig 2,3,4,5-Tetramethylhexan, 2,3,6-Trimethylheptan u. 2,5-Dimethyl-3-äthylhexan. — Die Alkylierung von I mit III (1:1) bei 270° u. 21,5 at liefert ein Prod., das durch sorgfältige Fraktionierung in 37% 2-tert.-Butylthiophen, C₈H₁₂S, Kp. 163,9°, F. -59,2°, D₄²⁰ = 0,9517, n_D²⁰ = 1,49788, n_F²⁰ = 1,49395, n_F²⁰ = 1,50755, 23% 3-tert.-Butylthiophen, C₈H₁₂S, Kp. 168,9°, F. -54,8°, D₄²⁰ = 0,9574, n_D²⁰ = 1,50149, n_C²⁰ = 1,49755, n_F²⁰ = 1,51113, u. 33% Di-tert.-butylthiophen, C₁₂H₂₁S, (Mischung) Kp. 223,5°, D₄²⁰ = 0,9192, n_D²⁰ = 1,49312, n_C²⁰ = 1,48951, n_F²⁰ = 1,50205, getrennt werden kann; Di-tert.-butylthiophen-Isomeres-A, Kp. 221°, D₄²⁰ = 0,9192, n_D²⁰ = 1,4923, n_C²⁰ = 1,4885, n_F²⁰ = 1,5008, Di-tert.-butylthiophen-Isomeres-B, Kp. 224°, D₄²⁰ = 0,9230, n_D²⁰ = 1,4935, n_C²⁰ = 1,4897, n_F²⁰ = 1,5022. Der Rückstand enthält der Analyse nach Di-tert.-butylthiophenyl (5%). Infrarot- u. UV-Absorptionsspektren vgl. Original. — Die therm. Alkylierung von I mit III über Glasperlen bei 267° u. 21,5 at führt nur zu 5% Alkylierungsprodd., über deren Zus. keine genauen Angaben gemacht werden können. Die therm. Zers. des I unter den Bedingungen der H₃PO₄-katalysierten Alkylierung liefert in geringem Umfange Dithienylverbindungen. Die Variation der Versuchs-

bedingungen, Druck, Temp. u. Strömungsgeschwindigkeit, hat auf den Umfang der Monoalkylierung u. das Verhältnis von 3- zu 2-Alkylthiophenen nur einen untergeordneten Einfl.; eine Druckerhöhung von 7,8 auf 21,5 auf wirkt sich im wesentlichen auf die anderen Reaktionsmöglichkeiten, wie Dithienylbildg., Disubstitution, die Bldg. von KW-stoff-Polymeren u. deren Disproportionierung aus. Die bevorzugte Bldg. von 2-Alkylthiophenen (vgl. hierzu KUTZ u. CORSON, l. c.) wird auf einen Einfl. des Katalysators auf den dirigierenden Effekt des S-Atoms oder auf eine Isomerisation des zunächst gebildeten 2-Isomeren zurückgeführt. Dennoch ändert sich das Isomerenverhältnis mit der Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionssteilnehmer nur wenig. Die Möglichkeiten werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1552—55. April 1948. Houston, Tex., Shell Oil Co., Inc., Houston Refinery, Res. Laborr.) 179.2906

Howard D. Hartough, *Darstellung Schiffscher Basen durch Kondensation von 2-Acylthiophenen mit Aminen*. 2-Acetylthiophen (I) kondensiert ohne Katalysatoren mit Anilin (II) u. prim. aliphat. Aminen in kochendem Toluol (III) oder Xylol zu Schiffschen Basen; J₂ katalysiert die Rk., ZnCl₂ bildet unlösl. Komplexe mit 2-Acylthiophenen. Die entstehenden Ketimine werden schon von Luftfeuchtigkeit zu den Ausgangsstoffen hydrolysiert. — *N-Phenyl-2-thienylmethylketimin*, C₁₂H₁₁NS, durch 13std. Kochen von I u. II in III unter Rückfluß, gelbe Kristalle aus absol. A., F. 69—70°, Kp.₆ 155°, Ausbeute 46%. — *N-(2-Äthylhexyl)-2-thienylmethylketimin*, C₁₄H₂₃NS, durch 22std. Kochen von I u. 2-Äthylhexylamin in III, Fl., Kp.₁ 150—157°, Ausbeute 40%. — *N-Phenyl-2-thienylpropylketimin*, C₁₄H₁₅NS, durch 4std. Kochen von 2-Butanoylthiophen u. II in III, Zusatz von 3 g J₂ u. weiteres 5std. Kochen, Fl., Kp.₁ 128 bis 130°, Ausbeute 28%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1282. März 1948. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Laborr., Res. and Development Div.) 374.2909

F. F. Blicke und Don G. Sheets, *Derivate des Thionaphthens*. I. Mitt. Im Gegensatz zu der Beobachtung von HANSCH u. LINDWALL (J. org. Chemistry 10, [1945.] 381) wurde festgestellt, daß *Thionaphthen* sehr leicht chlormethyliert werden kann. Berichtet wird ferner über eine Synth. von *Thionaphthenessigsäure*-(2) u. -(3) u. einige Derivv. derselben. Die aus dem Chlormethylderiv. durch Behandlung mit NaCN u. nachfolgende Hydrolyse dargestellte *Thionaphthenessigsäure*-(3) schm. bei 108—109° u. ist ident. mit der von CROOK u. DAVIES (C. 1938. I. 2180) erhaltenen u. von diesen Autoren unrichtig als *Thionaphthenessigsäure*-(2) beschriebenen Verbindung. Die wahre, aus *Thionaphthencarbonsäure*-(2) dargestellte *Thionaphthenessigsäure*-(2) schm. bei 141—142°. Die Struktur von *Thionaphthencarbonsäuren* ist durch Erhitzen mit RANEY-Ni in Na₂CO₃-Lsg. leicht nachweisbar: So liefert *Thionaphthencarbonsäure*-(2) β -*Phenylpropionsäure*, *Thionaphthenessigsäure*-(2) gibt γ -*Phenylbuttersäure* u. *Thionaphthenessigsäure*-(3) β -*Phenylbuttersäure*. — 2-[*Thionaphthenyl*-(3)-methyl]-imidazolin wurde durch Umsetzung von *Thionaphthenessigsäure*-(3) mit Äthylendiamin u. dessen Dihydrochlorid sowie aus [*Thionaphthenyl*-(3)]-acetylminoäthylätherhydrochlorid u. Äthylendiamin synthetisiert. In analoger Weise entsteht 2-[*Thionaphthenyl*-(2)-methyl]-imidazolin. Die Umsetzung von 3-Chlormethylthionaphthen mit 2-Aminopyridin in Ggw. von NaNH₂ liefert 2-[*Thionaphthenyl*-(3)-methylamino]-pyridin, das mit β -Dimethylaminoäthylchlorid bei Ggw. von NaNH₂ unter Bldg. von *N,N*-Dimethyl-*N'*-pyridyl-(2)-*N'*-[*thionaphthenyl*-(3)-methyl]-äthylendiamin reagiert.

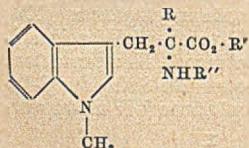
Versuche: 3-Chlormethylthionaphthen, C₈H₇ClS, entsteht beim Leiten von HCl in eine Mischung von Thionaphthen, 37%ig. wss. Formaldehyd u. konz. HCl bei 65°, Kp.₂ 125—127°; Ausbeute 74,5%. — 3-Cyanmethylthionaphthen, aus vorst. Verb. beim Kochen mit NaCN in wss. Aceton, Kristalle aus Isopropylalkohol + PAe., F. 66—67°, Kp.₂ 138—140°. — *Thionaphthenessigsäure*-(3), C₁₀H₈O₂S, aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss. NaOH, F. 108—109°; Ausbeute 51,7%. Liefert beim Erhitzen mit RANEY-Ni in Sodalg., auf 75° 98% β -Phenylbuttersäure. Amid, Kristalle aus W., F. 171—173°. — 2-[*Thionaphthenyl*-(3)-methyl]-imidazolin, aus vorst. Verb., Äthylendiamindihydrochlorid u. Äthylendiamin bei 220°, oder aus [*Thionaphthenyl*-(3)]-acetylminoäthylätherhydrochlorid [dargestellt aus 3-Cyanmethylthionaphthen u. absol. alkoh. HCl in Bzl. unter Kühlung, F. 103° (Zers.)] u. Äthylendiamin bei 200°, Öl; C₁₂H₁₅N₂S + HCl, Kristalle aus absol. A. + Aceton, F. 234—235°; Ausbeute 49% bzw. 24,3%. — 2-[*Thionaphthenyl*-(3)-methylamino]-pyridin, C₁₄H₁₂N₂S, aus 3-Chlormethylthionaphthen u. 2-Aminopyridin bei Ggw. von NaNH₂ in sd. Toluol, Kristalle aus verd. A., F. 101—103°, Kp.₁ 180—185°; Ausbeute 62,5%. — *N,N*-Dimethyl-*N'*-[pyridyl-(2)]-*N'*-[*thionaphthenyl*-(3)-methyl]-äthylendiamin, aus vorst. Verb. beim Kochen mit β -Dimethylaminoäthylchlorid in Ggw. von NaNH₂ in Toluol, Öl, Kp._{0,01} 169 bis 170°; Ausbeute 77%; C₁₅H₂₁N₂S + HCl, Kristalle aus Aceton, F. 186—187°. — *Thionaphthenessigsäure*-(2), C₁₀H₈O₂S, aus *Thionaphthenyl*-(2)-carbonylchlorid u. Di-

azomethan in Ac. bei 4—5° u. nachfolgende Hydrolyse mit 10%ig. NaOH, Krystalle aus CCl₄, F. 141—142°. Liefert beim Erhitzen mit RANEY-Ni in wss. Sodalsg. auf 75° 85% γ -Phenylbuttersäure; *Äthylester*, C₁₂H₁₂O₂S, Kp.₂ 150°; Ausbeute 74%; *Methyl-ester*, Kp._{0.01} 110—114°. — 2-[*Thionaphthenyl*-(2)-methyl]-imidazolinhydrochlorid, C₁₂H₂N₂S · HCl, aus Thionaphthonsäure oder deren Methyl-ester oder Äthylester beim Erhitzen mit Äthylendiamidhydrochlorid u. Äthylendiamin, Krystalle aus Butanol, F. 274—277°; Ausbeute 32% bzw. 40%. — *Thionaphthencarbonsäure*-(2) liefert beim Erhitzen mit RANEY-Ni in Sodalsg. auf 75° 93,4% β -Phenylpropionsäure. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3768—70. Nov. 1948. Ann Arbor, Mich.) 117.2921

Alexander Galat und Harris L. Friedman, *Indol* aus *Formyltoluidin*. Da K-Alkoholate im Gegensatz zu Na-Alkoholaten aus *o-Formyltoluidin* (I) gute Ausbeuten an *Indol* (II) geben, das Arbeiten mit K in großem Maßstabe jedoch teuer u. gefährlich ist, versuchten Vff. zu prüfen, ob K einen katalyt. Effekt auf die Rk. ausübt. Sie fügten zu 4,6 g Na in 100 cm³ CH₃OH u. 27 g I wechselnde Mengen K-Salz, destillierten CH₃OH bei 20—30 mm ab, erhitzten den Rückstand auf 300—350°, zuletzt bei 20—30 mm, lösten in W. u. destillierten II mit Wasserdampf ab, Platten, F. 50—51,5°. Maximal wurden erhalten mit 35 g wasserfreiem K₂SO₄ unter Rühren 34%, mit 39 g wasserfreiem K-Acetat 37% II unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen I. Obwohl die Ausbeuten nicht so hoch sind, als wenn nur K benutzt wird, ist das Verf. sicherer u. billiger. Es war jedoch nicht zu entscheiden, ob das K-Salz katalyt. oder als Reaktant wirkt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1280—81. März 1948. 61 So. Broadway Yonkers, N. Y., Galat Chem. Development, Inc.) 374.2972

H. R. Snyder und Ernest L. Eliel, *Eine Synthese von 1-Methyltryptophan*. Bei der Alkylierung des Na-Salzes des Acetaminocyanessigsäureäthylesters mit 1-Methylgraminmethyljodid entsteht α -Carbälhoxy- α -acetamino- β -[1-methylindolyl-(3)]-propionitril (I), das bei der Hydrolyse mit 10%ig. alkoh. KOH *N-Acetyl-1-methyltryptophan* (II) u. mit 15%ig. wss. NaOH ein Gemisch von II u. *1-Methyltryptophan* (III) liefert. III schm. bei 223—225° (Zers.) u. ist nicht ident. mit dem von WIELAND, KONZ u. MITTASCH (Liebigs Ann. Chem. 513. [1934.] 1) durch Azlactonsynth. aus 1-Methylindolaldehyd-(3) gewonnenen 1-Methyltryptophan vom F. 289° (Zers.). Decarboxylierung von III durch Erhitzen in geschmolzenem Diphenylamin auf 240—250° führt

zu *1-Methyltryptamin*, das durch sein Hydrochlorid, Pikrat u. Phthalimid identifiziert wurde. Eine Erklärung für die Verschiedenheit der FF. der beiden nach verschied. Methoden dargestellten 1-Methyltryptophane kann vorerst nicht gegeben werden.



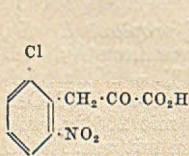
- I R = CN, R' = C₂H₅,
R'' = CO · CH₃
II R = R' = H,
R'' = CO · CH₃
III R = R' = R'' = H

Versuche: α -Carbälhoxy- α -acetamino- β -[1-methylindolyl-(3)]-propionitril (I), C₁₇H₁₉O₂N₃, beim Kochen von Acetaminocyanessigester mit Methylgraminmethyljodid in Na-Äthylat-Lsg., Krystalle aus Bzl., F. 135,5—136°; Ausbeute 69%. — *N-Acetyl-1-methyltryptophan* (II), C₁₄H₁₆O₂N₂, aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss.-alkoh. KOH, Krystalle aus Bzl. + Aceton, F. 171—172°. Liefert beim Kochen mit 20%ig. wss. NaOH III. — *1-Methyltryptophan* (III), C₁₂H₁₄O₂N₂, aus I beim Kochen mit wss. NaOH neben 40% II, Krystalle aus verd. A., F. 223—225° (Zers.); gibt positiven Ninhydrin-test, aber keine Färbung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd + HCl. Mit HOPKINS-COLE-Reagens entsteht eine olivgrüne bis olivbraune Färbung; *Hydrochlorid*, Nadeln aus Aceton, F. 239—242° (Zers.) leicht lösl. in W., A. u. Aceton. — *1-Methyltryptamin*, aus III beim Erhitzen in Diphenylamin auf 240—250°; *Hydrochlorid*, Krystalle aus Methanol + Aceton + Ac., F. 199—202° (Zers.); *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 179 bis 180°; *Phthalimid*, F. 177—177,5°. — 3,6-Bis-[1-methylindolyl-(3)-methyl]-2,5-diketo-piperazin, C₂₄H₂₄O₂N₄, als Nebenprod. bei oben beschriebener Decarboxylierung von III, Krystalle aus A. + Aceton, F. 258,5—260,5° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3855—56. Nov. 1948. Urbana, Ill.) 117.2982

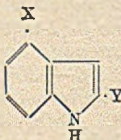
Joseph R. Spies, *Einige Derivate des l-Tryptophans*. Im Zusammenhang mit einer Unters. über die quantitative Best. von *Tryptophan* in Proteinen wird die Darst. einiger neuer Derivv. des *l-Tryptophans* beschrieben. *N-Benzoyl-l-tryptophan*, C₁₈H₁₆O₃N₂, aus *l-Tryptophan* (I) u. Benzoylchlorid in nNaOH unter Eiskühlung, hygroskop. Krystalle aus W., erweicht bei 95° unter Zers., schm. unter Schäumen bei 104—105°, [α]_D²⁰ = -3,7° (Aceton); Ausbeute 63%. — *N-Phenoxyacetyl-l-tryptophan*, C₁₉H₁₈O₄N₂, aus I u. Phenoxyacetylchlorid in nNaOH unter Eiskühlung, Nadeln aus 25%ig. A., F. 195—197°, [α]_D²⁰ = +1,5° (Aceton); Ausbeute 67%. — *p-Phenylphenacyl-N-acetyl-l-tryptophan*, C₂₂H₂₄O₄N₂, beim Kochen von *N-Acetyl-l-tryptophan* mit p-Phenyl-

phenacylbromid in wss.-alkoh. Sodalsg., Nadeln aus verd. A., erweicht bei 96°, wird halbweich bei 105°, entwickelt Gas bei 110—115°, erstarrt wieder u. schm. erneut bei 150—152°, $[\alpha]_D^{20} = -79^\circ$ (Chlf.); Ausbeute 76%. — *p*-Phenylphenacyl-*N*-phenoxyacetyl-*l*-tryptophan, C₃₃H₂₉O₅N₂, beim Kochen von *N*-Phenoxyacetyl-*l*-tryptophan mit *p*-Phenylphenacylbromid in wss.-alkoh. Sodalsg., Krystalle aus 80%ig. A., F. 163—164°, $[\alpha]_D^{20} = -58^\circ$ (Chlf.); Ausbeute 83%. — *Äthyl-N-acetyl-l-tryptophan*, C₁₅H₁₈O₃N₂, aus *N*-Acetyl-*l*-tryptophan u. alkoh. HCl unter Eiskühlung, Krystalle aus verd. A., F. 109 bis 109,5°, $[\alpha]_D^{20} = +50^\circ$ (Chlf.). — *N-Acetyl-l-tryptophanamid*, C₁₅H₁₆O₃N₃, aus vorst. Verb. beim Schütteln mit konz. NH₄OH, Krystalle aus absol. A., F. 193—194°, $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$ (Methanol); Ausbeute 48%. — *Äthyl-l-tryptophanhydrochlorid*, C₁₃H₁₆O₂N₂ + HCl, Krystalle, erweicht bei 223° u. schm. bei 225—226° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$ (Methanol); Ausbeute 22%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3717—19. Nov. 1948. Washington 25, D. C.) 117.2983

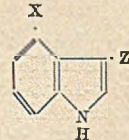
Frederick C. Uhle, *Die Synthese von 5-Keto-1.3.4.5-tetrahydrobenz-[cd]-indol. Eine Synthese von 4-substituierten Indolen.* Das beim Studium der Alkaloide von Claviceps purpurea für Lyserginsäure angenommene u. durch Synth. belegte Ergolinringssystem ist der bisher in der Natur einzig vorkommende Fall von in 3.4-Stellung mit anderen Kernen substituierten Indolderivaten. Einfache, in 4-Stellung substituierte Indole sind in der Literatur nur wenig beschrieben. Vf. berichtet im folgenden über eine Meth., die es gestattet, in 4-Stellung substituierte Indole frei von Isomeren darzustellen. Die Synth. führt direkt zu 4-Chlor- u. 4-Cyanindolen u. deren Umsetzungsprodukten. Aus der im Verlaufe dieser Arbeit gewonnenen β -[4-Carboxyindol-(3)]-propionsäure (VII) wurde durch Ringschluß 5-Oxo-1.3.4.5-tetrahydrobenz-[cd]-indol (VIII) dargestellt. Die durch Kondensation von 6-Chlor-2-nitrotoluol mit Oxalester gebildete [6-Chlor-2-nitrophenyl]-brenztraubensäure (I) läßt sich mit Fe(OH)₂ zu 4-Chlorindolcarbonsäure-(2) (II) reduzieren. Durch Decarboxylierung u. Austausch von Cl gegen CN mit CuCN in sd. Chinolin erhält man 4-Cyanindol (III), das über die MANNICH-Base IV u. das Malonesterderiv. V die Propionsäure VII entstehen läßt. Die Stellung der Substituenten im Benzolkern wurde bewiesen durch Überführung des aus II durch Decarboxylierung mit CuCl in Chinolin erhaltenen 4-Chlorindols (X) in 6-Chloranthranilsäure (XIII) u. 2.6-Dichlorbenzoesäure (XIV). Verss., den Dimethylester von VII zu cyclisieren, führten trotz umfangreicher Abänderung von Versuchsbedingungen u. Lösungsmitteln nicht zum Ziel. Auch β -[1-Acetyl-4-carbomethoxyindol-(3)]-propionsäuremethylester (XV) reagierte mit Na in sd. *p*-Cymol nicht in dem gewünschten Sinne, u. ebenfalls zeigte β -[4-Cyanindol-(3)]-propionsäureäthylester (VI) keine Neigung zu intramol. Kondensation. Gleichfalls ohne Erfolg verliefen Verss. zur Pyrolyse der Ca- oder Ba-Salze der β -[4-Carboxyindol-(3)]-propionsäure (VII), u. beim Erhitzen der freien Säure VII unter ver-



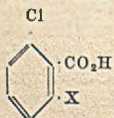
I



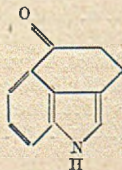
- II X = Cl, Y = CO₂H
 III X = CN, Y = H
 X X = Cl, Y = H
 XI X = Cl, Y = H, statt H CO·C₆H₅



- IV X = CN, Z = CHN·N(CH₃)₂
 V X = CN, Z = CH₂·CH(CO₂·C₂H₅)₂
 VI X = CN, Z = CH₂·CH₂·CO₂·C₂H₅
 VII X = CO₂H, Z = CH₂·CH₂·CO₂H
 XV X = CO₂·CH₃, Z = CH₂·CH₂·CO₂CH₃, statt H CO·CH₃



- XII X = NH·CO·C₆H₅,
 XIII X = NH₂,
 XIV X = Cl



VIII



- IX X = H
 XVI X = OH

mindertem Druck auf 300° entstehen nur geringe Mengen von β -[Indol-(3)]-propionsäure. Dagegen gelang es, beim längeren Kochen von VII mit Acetanhydrid bei Ggw. von KCN u. nachfolgender Hydrolyse mit Alkalilauge in guter Ausbeute das prachtvoll

krystallisierende 5-Oxo-1.3.4.5-tetrahydrobenz-[cd]-indol (VIII) darzustellen. Es wurde als Semicarbazon u. *p*-Nitrophenylhydrazon charakterisiert u. läßt sich durch modifizierte WOLFF-KISHNER-Red. mit Hydrazin u. KOH in Diäthylenglykol sowie durch Red. nach CLEMMENSEN in 1.3.4.5-Tetrahydro-[cd]-indol (IX) überführen, das bereits früher durch Red. von Naphthostyryl mit Na in Butanol erhalten worden ist. Durch Hydrierung von VIII bei Ggw. von LiAlH₄ in Ae. entsteht in ausgezeichnetem Ausbeute

5-Oxy-1.3.4.5-tetrahydrobenz-[cd]-indol (XVI). Durch Red. von VIII mit Al-Isopropylat in absol. Isopropylalkohol gelangt man zu dem Isopropyläther von XVI. Das UV-Absorptionsspekt. von VIII weist Maxima bei 245 μ u. 325 μ u. ein Minimum bei 267 μ auf u. ähnelt damit dem der Lyserginsäure (230 μ , 315 μ u. 270 μ) (JACOBS, CRAIG u. ROTHEN, Science [New York] 83. [1936.] 166) u. dem des 3-Aminoacetophenons (235 μ , 340 μ u. 285 μ). In Übereinstimmung mit früheren Angaben über die Absorptionsspektren von Indolderivv. (JACOBS, CRAIG u. ROTHEN, l. c.; WARD, Biochemic. J. 17. [1923.] 891) zeigen XVI, XVII u. IX ziemlich dicht nebeneinander liegende Spektren mit Maxima bei 230 μ u. 280 μ u. einem Minimum bei 254 μ . In später folgenden Mitt. soll über weitere Umsetzungen von VIII berichtet werden.

V e r s u c h e: [6-Chlor-2-nitrophenyl]-brenztraubensäure (I), C₉H₆O₂NCl, Bldg. durch Kochen von 6-Chlor-2-nitrotoluol mit Oxalester in Na-Äthylat-Lsg., Krystalle aus Bzl., F. 114—115°; Ausbeute 42%. Gibt mit Alkalilauge eine tiefrote u. mit FeCl₃-Lsg. eine tiefgrüne Färbung; Semicarbazon, C₁₀H₉O₂N₂Cl, Krystalle aus A., F. 204—205°. — 4-Chlorindolcarbonsäure-(2) (II), C₉H₆O₂NCl, beim Kochen von I mit Fe(OH)₂ in sd. verd. NH₄OH, Krystalle aus verd. A., F. 259—260°; Ausbeute 92%; Methylester, C₁₀H₈O₂NCl, Krystalle aus A., F. 146—147°; Ausbeute 87%. — 4-Chlorindol (X), C₈H₆NCl, aus II beim Kochen mit CuCl in Chinolin, farbloses Öl, Kp.₁₀ 143°, D.₂₀²⁰ = 1,2485, n_D²⁰ = 1,6264; Ausbeute 77,5%; Pikrat, C₈H₆NCl + C₆H₃O₇N₃, Krystalle aus A., F. 171—173°. — N-Benzoyl-4-chlorindol (XI), C₁₃H₁₀ONCl, aus X u. Benzoylbromid in sd. Dioxan, Krystalle aus absol. A., F. 130—131°. — N-Benzoyl-6-chloranthranilsäure (XII), C₁₄H₁₀O₃NCl, aus XI bei der Oxydation mit KMnO₄ in Aceton, Krystalle aus verd. A., F. 188—190°; Ausbeute 50%. — 6-Chloranthranilsäure (XIII), C₇H₆O₂NCl, aus XII bei 5std. Kochen mit 10%ig. NaOH, Krystalle aus Bzl., F. 153—154°; Ausbeute 41%; Acetylverb., Krystalle aus W., F. 215—216°. — 2.6-Dichlorbenzoesäure (XIV), aus XIII durch Diazotieren u. Umsetzung nach SANDMEYER, Krystalle aus Bzl. + Ligroin, F. 143—144°; Ausbeute 76%. — 4-Cyanindol (III), C₉H₆N₂, bei 20std. Erhitzen von II mit CuCN in Chinolin auf 237°, seidenartige Nadeln aus W., F. 120 bis 121°; Ausbeute 51%; Pikrat, C₈H₆N₂ + C₆H₃O₇N₃, Krystalle aus Methanol, F. 164 bis 165°. — Indolcarbonsäure-(4), aus III beim Kochen mit 20%ig. KOH, Krystalle aus W., F. 213—214°; Ausbeute 80%; Methylester, C₁₀H₈O₂N, Krystalle aus Methanol, F. 146—147°. — 4-Cyangramin (IV), C₁₂H₈N₃, aus III, 36,5%ig. wss. Formaldehydlsg. u. 25%ig. wss. Dimethylaminlsg. in Essigsäure bei Zimmertemp., Krystalle aus Aceton, schm. bei raschem Erhitzen bei 175—180°. — α -Carbälthoxy- β -[4-cyanindol-(3)]-propionsäureäthylester (V), C₁₇H₁₃O₄N₂, durch tropfenweise Zugabe von Dimethylsulfat zu einer Mischung von IV u. Malonester in Na-Äthylat-Lsg. unter Kühlung u. nachfolgendem 5std. Kochen, Krystalle aus A., F. 110—111°; Ausbeute 65%. — α -Carboxy- β -[4-cyanindol-(3)]-propionsäure, C₁₃H₁₀O₄N₂, Krystalle aus W., F. 210—212°; Ausbeute 95%. — β -[4-Cyanindol-(3)]-propionsäure, C₁₂H₁₀O₂N₂, aus vorst. Verb. durch Decarboxylierung oder aus dem Äthylester (siehe unten) durch Verseifung, Krystalle aus verd. A., F. 205—207°; Ausbeute 93,5%; Methylester, C₁₁H₁₂O₂N₂, Krystalle aus Methanol, F. 138—139°; Äthylester (VI), C₁₄H₁₄O₂N₂, aus V bei 5std. Kochen mit wss.-alkoh. NaOH u. nachfolgendem Erhitzen auf 200°, Krystalle aus verd. A., F. 153—154°; — β -[4-Carboxyindol-(3)]-propionsäure (VII), C₁₂H₁₀O₄N, aus VI bei 50std. Kochen mit 30%ig. KOH, Krystalle aus W., F. 188—189°. Das gefundene Mol.-Gew. entsprach dem errechneten. — β -[4-Carbomethoxyindol-(3)]-propionsäure-methylester, C₁₄H₁₆O₄N, aus VII beim Kochen mit Methanol + konz. H₂SO₄, Krystalle aus A., F. 84—85°; Ausbeute 75%. — N-Acetylderiv. (XV), C₁₆H₁₇O₂N, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Acetanhydrid, Krystalle aus A., F. 105—106°. — 5-Oxo-1.3.4.5-tetrahydrobenz-[cd]-indol (VIII), C₁₁H₉ON, bei 20std. Kochen von VII mit KCN in Acetanhydrid u. nachfolgendem 1std. Kochen des Reaktionsprod. mit alkoh. KOH, Krystalle aus A., F. 165—166°; Ausbeute 80%; Semicarbazon, C₁₂H₁₂ON₂, Krystalle aus A., F. 215—216°; p-Nitrophenylhydrazon, C₁₇H₁₄O₂N₂, Krystalle aus A., F. 235 bis 236°. — 1.3.4.5-Tetrahydrobenz-[cd]-indol (IX), C₁₁H₁₁N, aus VIII beim Erhitzen mit 85%ig. Hydrazinhydrat, KOH u. Diäthylenglykol auf 200°, Plättchen aus verd. A., F. 55—56°; Ausbeute 64%; Pikrat, C₁₁H₁₁N + C₆H₃O₇N₃, Krystalle aus A., F. 164—166°. — 5-Oxy-1.3.4.5-tetrahydrobenz-[cd]-indol (XVI), C₁₁H₁₁ON, durch tropfenweise Zugabe von LiAlH₄ in absol. Ae. zu einer Lsg. des Ketons VIII in Ae., Krystalle aus W., F. 126 bis 127°; Ausbeute 75%; p-Nitrobenzoat, C₁₈H₁₄O₄N₂, Krystalle aus Methanol, F. 140 bis 141°. — 5-Isopropoxy-1.3.4.5-tetrahydrobenz-[cd]-indol, C₁₄H₁₇ON, durch Zugabe von VIII zu einer Lsg. von Al in absol. Isopropylalkohol u. nachfolgendes 4std. Kochen des Reaktionsgemisches, Krystalle aus verd. A., F. 131—132°; Ausbeute 64%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 761—66. März 1949. Boston 15, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Pharmacol.)

E. C. Horning, M. G. Horning und G. N. Walker, *Aromatisierungsstudien*. VII. Mitt. *Alkylcarbazole*. (VI. vgl. C. 1948, II. 1187.) Die nach den bisher bekannten Methoden (GRAEBE u. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. 291, [1896.] 16; BORSCHKE, Liebigs Ann. Chem. 359, [1908.] 74) nicht immer in befriedigender Ausbeute erhältlichen Alkylcarbazole lassen sich leicht durch Aromatisierung von 1.2.3.4-Tetrahydrocarbazolen mit Pd-Kohle-Katalysator gewinnen. Die Dehydrierungsreaktion wird zweckmäßig in Trimethylbenzol ausgeführt. Die benötigten 1.2.3.4-Tetrahydrocarbazole wurden nach den Angaben von ROGERS u. CORSON (J. Amer. chem. Soc. 69, [1947.] 2910) dargestellt. Im Gegensatz zu dem beträchtlichen Unterschied hinsichtlich der Leichtigkeit der Hydrierung von Carbazolen u. N-Alkylcarbazolen lassen sich Tetrahydrocarbazole u. N-Methyltetrahydrocarbazole verhältnismäßig leicht dehydrieren. Bei der Aromatisierung von 2.4-Dimethyl-3-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol entstand neben dem Dehydrierungsprod. infolge Decarboxylierung 2.4-Dimethylcarbazol, das auch durch Aromatisierung von 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol erhältlich ist.

Versuche (Alle FF. korr.): Die für die Aromatisierung benötigten Tetrahydrocarbazole wurden nach ROGERS u. CORSON (l. c.) dargestellt. 4-Methyl-2-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol, C₁₄H₂₁N, aus 3-Methyl-5-isopropylcyclohexanon, Kp.₄ 183 bis 188°; Ausbeute 58%. — N-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol, C₁₂H₁₅N, aus Cyclohexanon u. α-Methyl-α-phenylhydrazin, aus Methanol, F. 49—51°; Ausbeute 80%. — 2.4-Dimethyl-3-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol, C₁₆H₁₇O₂N, aus 3.5-Dimethyl-4-carboxycyclohexanon u. Phenylhydrazin, Krystalle aus verd. Methanol oder Ae. + Pentan, F. 223—224°; Ausbeute 45%. — 3-Methyl-5-isopropylcyclohexanon, aus 3-Methyl-5-isopropylcyclohexen-(2)-on-(1) bei der Red. mit H₂ in Ggw. von Pd-Kohle. — 3.5-Dimethyl-4-carbäthoxyzyclohexanon, C₁₁H₁₆O₃, aus 3.5-Dimethyl-4-carbäthoxyzyclohexen-(2)-on-(1) bei der Red. mit H₂ in Ggw. von Pd-Kohle, Öl, Kp.₄₅ 164—166°; Ausbeute 90%. — 3.5-Dimethyl-4-carboxycyclohexanon, C₉H₁₄O₃, Krystalle aus Ae. + Pentan, F. 163—164,5°; Kp.₃₀ 208—212° (Zers.) — Die nachst. beschriebenen Carbazole wurden erhalten durch Kochen der entsprechenden 1.2.3.4-Tetrahydrocarbazole mit Pd-Kohle in Trimethylbenzol: Carbazol, F. 244—245°; Ausbeute 95%. — 2-Methylcarbazol, F. 258—260°; Ausbeute 90%. — 3-Methylcarbazol, F. 205—207°; Ausbeute 99%. — 2.4-Dimethylcarbazol, C₁₄H₁₃N, Krystalle aus Cyclohexan, F. 134—136°; Ausbeute 100%. — 4-Methyl-2-isopropylcarbazol, C₁₆H₁₇N, Krystalle, F. 119—121°; Ausbeute 90%. — N-Methylcarbazol, F. 86—88°; Ausbeute 86%. (J. Amer. chem. Soc. 70, 3935—37. Nov. 1948. Philadelphia 4, Pa.) 117.3040

Richard H. Wiley und J. F. Jeffries, 2.2-Disubstituierte Thiazolidin-4-carbonsäuren. Beschrieben wird die Verwendung der von WOODWARD u. SCHROEDER (C. 1938, I. 68) für die Darst. von Thiazolidincarbonsäuren aus Cystein u. Aceton benutzten Meth. zur Synth. von substituierten Thiazolidincarbonsäuren aus Cystein u. drei anderen Ketonen: 2-Methyl-2-äthylthiazolidincarbonsäure-(4), C₇H₁₃O₂NS, bei 3std. Kochen von Cystein mit Methyläthylketon (Kp. 79—80°) in einer App. mit eingeschiffenen Verbindungsstücken (bei Verwendung von Gummistopfen tritt keine Umsetzung ein), Krystalle aus Methyläthylketon, F. 131°; Ausbeute 70%. — 2-Methyl-2-isopropylthiazolidincarbonsäure-(4), C₈H₁₅O₂NS, Krystalle aus Methylisopropylketon, F. 154°; Ausbeute 44%. — 2.2-Tetramethylen-thiazolidincarbonsäure-(4), C₈H₉O₂NS, Krystalle aus Cyclopentanon, F. 138°; Ausbeute 56%. (J. Amer. chem. Soc. 71, 1137. März 1949. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina, Venable Chemical Labor.) 117.3139

A. M. Mattson, C. O. Jensen und R. A. Dutcher, Die Darstellung von 2.3.5-Triphenyltetrazoliumchlorid. Zwecks Synth. des 2.3.5-Triphenyltetrazoliumchlorids ließen Vf. auf C₆H₅CHO in CH₃OH Phenylhydrazin einwirken u. behandelten das entstandene Phenylhydrazon in CH₃OH unter Zugabe von NaOH u. Na-Acetat mit Benzoldiazoniumchlorid, rote Krystalle, F. 170°, 23% Ausbeute. — 2.3.5-Triphenyltetrazoliumchlorid, aus vorst. Verb. in CHCl₃ durch Einw. von Pb(OOCH₃)₄ bei 20°, Zugabe von W. u. HCl; das monobas. Salz wurde mit W. + CHCl₃ (3:1) extrahiert, wobei das saure Salz in W. zurückblieb, Nadeln, F. 245°, Ausbeute 57,7%. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1284. März 1948. State College, Pa., Frear Laborr.) 374.3201

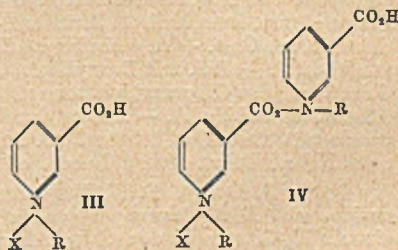
Calvin A. Vander Werf, Arthur W. Davidson und Carl I. Michaelis, Verbindungsbildung zwischen 2.6-Lutidin und polyhalogenierten Methanen. Da die Phasengleichgewichtsunters. beim Pyridin mit polyhalogenierten Methanen zu keinem eindeutigen Ergebnis führten (vgl. DAVIDSON u. Mitarbeiter, J. amer. chem. Soc. 69, [1947.] 3045) wird die Verbindungsldg. beim 2.6-Lutidin (I) näher untersucht, weil I ein stärkerer Elektronendonator ist u. die Substituenten ster. Einflüsse ausüben. — Verwendet werden ein I vom Kp.₇₃₈ 142,5°, F. —5,5°, Chloroform vom Kp.₇₄₅ 60,7°, F. —62,1°, Bromoform vom Kp.₇₄₀ 148,2°, F. +8,3°, Jodoform vom F. 121,1°, Tetrabromkohlenstoff vom F. 90,9° u. Tetrachlorkohlenstoff vom Kp.₇₄₁ 76,1°, F. —21,8°.

— $C_7H_9N \cdot CHCl_3$, F. —48,3°, Eutektika bei 43,6 Mol-% $CHCl_3$ (F. —51,6°) u. 75,7 Mol-% $CHCl_3$ (F. —77°). $C_7H_9N \cdot CHBr_3$, F. —21°, Eutektika bei 29,5 Mol-% $CHBr_3$ (F. —33,9°) u. 64,2 Mol-% $CHBr_3$ (F. —24,8°). $2 C_7H_9N \cdot CHJ_3$ (?), F. 7,5° (extrapoliert), Eutektikum bei 16,8 Mol-% CHJ_3 (F. —19,4°). I u. CCl_4 zeigen keine Tendenz zur Verbindungsbdg., Eutektika bei 70,4 Mol-% CCl_4 (F. —57°). $C_7H_9N \cdot CBr_4$, F. 20,7°, Eutektika bei 8,3 Mol-% CBr_4 (F. —11,3°) u. 64,5 Mol-% CBr_4 (F. 13,9°). — I ist nach den mitgeteilten Versuchsergebnissen weniger zur Verbindungsbdg. befähigt als Pyridin, was auf ster. Verhältnisse zurückgeführt wird. Die größere Stabilität der $CHCl_3$ -Verb. wird auf die Wrkg. des I als Elektronendonator zurückgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 908—10. März 1948.) 179.3324

John T. Minor, G. F. Hawkins, Calvin A. Vander Werf und Arthur Roe, *Synthese von 2- und 6-Fluornicotinsäureamiden*. Die von MITCHELL u. NIEMANN (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 1232) gemachte Beobachtung, daß 3-Fluortyrosin u. 3-Fluorphenylalanin als Wachstumsverhinderer für *Neurospora crassa* 8815-3a anzusehen sind, gab Veranlassung zur Prüfung der Frage, ob der Ersatz eines H-Atoms in Vitaminmoll. durch F Derivv. liefert, die Vitamin- oder Antivitaminwrkg. zeigen. Aus diesem Grunde wurde die Synth. von 2- u. 6-Fluornicotinsäureamiden in Angriff genommen. Da der Ersatz der NH_2 -Gruppe in 2-Amino-3-methylpyridin u. 6-Amino-3-methylpyridin durch F über die Diazoverbb. in wasserfreier HF nur geringe Ausbeuten lieferte, wurde mit Erfolg nach der modifizierten Meth. von SCHIEMANN gearbeitet. Weder 2- noch 6-Fluornicotinsäure wirken wachstumshindernd auf *E. coli*, *Staph. aureus* oder *Strep. varidans* in vitro bei einer Verdünnung von 1:2000. Verss. mit den Fluornicotinsäureamiden sind in Vorbereitung.

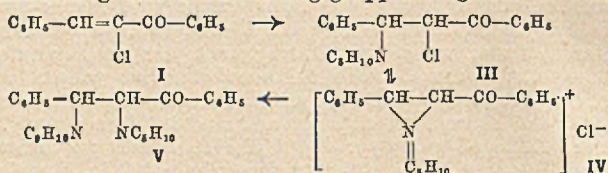
Versuche: 2-Fluor-3-methylpyridin, C_6H_8NF , durch portionsweise Zugabe von $NaNO_2$ zu einer Lsg. von 2-Amino-3-methylpyridin in 40%ig. Fluorborsäure unter Eiskühlung u. nachfolgendem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 45°, Kp.₇₅₇ 150,5—151,0°; Ausbeute 48%. — 2-Fluornicotinsäure, $C_6H_4O_2NF$, aus vorst. Verb. bei 4std. Kochen mit wss. $KMnO_4$ -Lsg., Krystalle aus W., F. 164—165° (Zers.); Ausbeute 49%. — 2-Fluornicotinsäureamid, $C_6H_5ON_2F$, aus vorst. Verb. bei 4std. Kochen mit $SOCl_2$ u. nachfolgendem Leiten von NH_3 in die Lsg. des entstandenen Chlorids (Kp.₄ 84,0—85,0°), gelbe Krystalle aus W., F. 120,9—122,0°; Ausbeute 67,5%. Das Chlorid ist in annähernd der gleichen Menge aus der Säure mit PCl_5 in $POCl_3$ erhältlich. — 6-Fluor-3-methylpyridin, C_6H_8NF , Kp.₇₅₂ 155—156°; Ausbeute 46%. — 6-Fluornicotinsäure, $C_6H_4O_2NF$, Reinigung durch Sublimation, F. 146—147° (Zers.); Ausbeute 60%. — 6-Fluornicotinsäureamid, $C_6H_5ON_2F$, Krystalle aus W., F. 166,2—167,0°; Ausbeute 65%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1125—26. März 1949. Lawrence, Kan., Univ., Dep. of Chem.; Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina, Dep. of Chem.) 117.3344

Jean-Albert Gautier und Jean Renault, *Von der Nicotinsäure und dem Nicotinsäureamid abgeleitete normale und anomale Pyridinsalze*. In früheren Arbeiten (vgl. C. 1944. II. 634; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 218. [1944.] 200) wurde über die Bldg. bas. Salze mit einem Halogenatom u. einer freien Carboxylgruppe in der Reihe der Bis- β -carboxypyridine berichtet. In der vorliegenden Arbeit untersuchen Vff. nun die Bedingungen für die Bldg. von Salzen der Alkyl-3-carboxypyridine. Die quaternären Salze des Nicotinsäureamids (I), dargestellt durch Addition verschied. Halogenalkyle, werden durch saure Hydrolyse in die entsprechenden Salze der Nicotinsäure (II) übergeführt. In allen Fällen bilden sich n. Salze der Konst. III. Hängt an dem am N befindlichen Alkyl aber noch ein arom. Korn, z. B. Phenyl, so bilden sich bei der Hydrolyse quaternäre Salze von II mit der Konst. bas. Salze (IV) ($R = CH_2-C_6H_5$ oder $CH_2-CH_2-C_6H_5$). — 1. *Derivv. von I* (Ausbeute in Klammern): Jodmethylat, F. 202° (76%); Brommethylat, aus letzterem in 90%ig. A., F. 218°; Jodäthylat, F. 189° (70%); Bromäthylat, F. 205° (90%); Brom-n-propylat, F. 172° (70%); Brom-n-butylat, F. 142°, zeigt Triboluminescenz; Jodisoamylat, F. 162° (75%); Bromisoamylat, F. 225° (70%); Brom-n-heptylat, F. 203° (85%); Chlorbenzylat, F. 230° (65%); Brombenzylat, F. 205° (70%); Bromphenyläthylat (vgl. SUGASAWA, SAKURAI u. OKAYAMA, C. 1941. II. 339), F. 206° (80%). — 2. *Derivv. von II mit Struktur III*: Brommethylat, F. 227° (70%); Bromäthylat, F. 187° (64%); Brom-n-propylat, F. 111° (75%); Brom-n-butylat, F. 91° (mit 1 H_2O) (60%); Bromisoamylat, F. 182° (50%); Brom-n-heptylat, F. 156° (80%). — 3. *Derivv.*



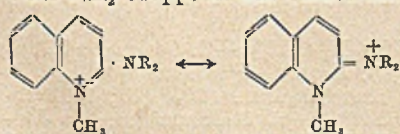
von II mit Struktur IV: Chlorbenzylat, F. 204—206° (mit 1H₂O); Brombenzylat, F. 197° (mit 1 H₂O) (70%); Bromphenyläthylat, F. 218° (87%). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1736—38. 24/5. 1948.) 207.3344

Norman H. Cromwell und Ronald A. Wankel, α -Chlor- β -aminoketone. (Vgl. auch J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2235.) α -Chlorbenzylacetophenon (I) u. α -Chlorbenzylacetone (II) addieren leicht Amine, wie Piperidin, Morpholin u. Tetrahydroisochinolin, unter Bldg. der entsprechenden α -Chlor- β -aminoketone (z. B. III); Benzylamin, Dibenzylamin u. Tetrahydrochinolin zeigen diese Rk. nicht. Diese Chloraminoketone, bes. α -Chlor- β -aminobenzylacetophenone, zeichnen sich gegenüber den entsprechenden Bromverb. durch eine größere Stabilität aus (vgl. C. 1945. I. 1371). α -Chlor- β -piperidinobenzylacetophenon (III) ist stabil u. zeigt nur wenig Neigung zur Bldg. eines Äthylenimmoniumsalzes (IV), reagiert aber leicht mit Tetrahydrochinolin unter Bldg. von α -Piperidino- β -tetrahydrochinolinobenzylacetophenon (V). Die Umsetzung von α,β -Dichlorbenzylacetophenon (VI) mit Benzylamin (vgl. C. 1948. II. 961) liefert 1-Benzyl-2-phenyl-3-benzoyläthylamin (VII). — Auf Grund der geringen Reaktionsfähigkeit der α -Chlorverb. im Vgl. zu den β -Chlorverb. gegenüber KJ bei Zimmertemp. ist eine Charakterisierung beider Verbindungsgruppen möglich.



Versuche: α,β -Dichlorketone nach GOLDSCHMIDT (Ber. dtsch. chem. Ges. 28. [1895.] 2540). α,β -Dichlorbenzylacetone, aus Benzylacetone in Chlf. bei 5° mit Cl₂, aus absol. A. F. 92—93°, Ausbeute 33%, neben II. — II, nach v. AUWERS u. BRINK (J. prakt. Chem. 133. [1932.] 154), Kp. 140—141°, aus PAe. Krystalle, F. 20—21°. — I, nach v. AUWERS u. HÜGEL (J. prakt. Chem. 143. [1934.] 157), goldgelbes Öl, Kp. 195—200°, aus PAe. Krystalle, F. 29—30°, Ausbeute 75%. — III, C₂₀H₂₂ONCl, aus I in Ae. bei 0° mit 1 Mol Piperidin gelöst in Ac. + PAe., als Nd. aus PAe. F. 124°, Ausbeute 75%; Chlorhydrat, C₂₀H₂₃ONCl₂, in Ae. + Aceton mit HCl, aus der alkoh. Lsg. durch Zugabe von Ae., F. 142°, Ausbeute 90%. Analog α -Chlor- β -morpholinobenzylacetophenon, C₁₉H₂₀O₂NCl, F. 127°, Ausbeute 74%; Chlorhydrat, C₁₉H₂₁O₂NCl₂, F. 148°, Ausbeute 93%. α -Chlor- β -tetrahydrochinolinobenzylacetophenon, C₂₄H₂₂ONCl, F. 95°, Ausbeute 69%; Chlorhydrat, C₂₄H₂₃ONCl₂, F. 114°, Ausbeute 91%. Die beschriebenen Aminoketone sind stabil u. liefern in A. mit AgNO₃ nur einen geringen Niederschlag. α -Chlor- β -piperidinobenzylacetone, C₁₅H₂₀ONCl, F. 57°, Ausbeute 55%. α -Chlor- β -morpholinobenzylacetone, C₁₄H₁₉O₂NCl, F. 65°, Ausbeute 66%. α -Chlor- β -tetrahydrochinolinoacetone, C₁₉H₂₀ONCl, F. 76°, Ausbeute 45%. Die Chlorhydrate der Chloraminobenzylacetone zers. sich unmittelbar nach ihrer Darstellung. Die Amine zers. sich bei Zimmertemp. innerhalb 24 Stunden. — V, aus III in sd. absol. A. mit Tetrahydroisochinolin, aus Chlf. + A. gelbe Krystalle, F. 166—167°, Ausbeute 41%. — VII, C₂₂H₁₉ON, aus VI in A. + Bzl. mit Benzylamin unter Eiskühlung, F. 107°, Ausbeute 23%. — Die Umsetzung der Chloraminoketone mit KJ erfolgte in Aceton + absol. A. mit 3n HCl + 0,2n KJ in 50%ig. A. + Aceton durch Kochen am Rückfluß (66°); die J-Ausscheidung wurde mit Thiosulfat titriert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1320—22. April 1948. Lincoln, Nebr., Univ., Avery Labor. of Chem.) 179.3379

Nydia G. Luthy, F. W. Bergstrom und Harry S. Mosher, Einführung von Alkylamino- und Dialkylaminogruppen in den Chinolinkern. Über die direkte Einführung einer NH₂-Gruppe in den Chinolinkern ist bereits viel gearbeitet worden. Vff. ist es bisher nicht gelungen, die Einführung von Dialkylaminogruppen in den Chinolinkern mit Hilfe von Alkalidialkylaminen zu erreichen. Selbst beim Erhitzen von Chinolin mit Kaliumdimethylamin in Methylamin im Rohr oder beim Behandeln mit Lithiumdimethylamin in absol. Ae., Bzl. u. Toluol tritt keine Umsetzung ein. Es wurde daher die Rk. zwischen 2- u. 4-Chlorchinolin u. Mono- u. Dialkylaminen studiert, u. die erhaltenen Basen wurden als Salze charakterisiert.



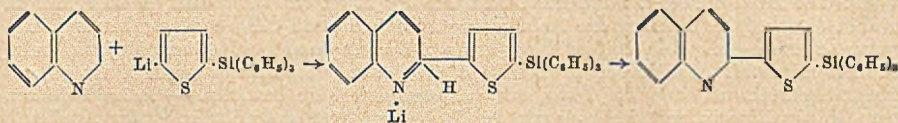
Versuche: 2-Dialkylaminochinoline wurden dargestellt durch Erhitzen von 2-Chlorchinolin mit dem entsprechenden Amin im Rohr oder, wenn der Kp. desamins

genügend hoch liegt, auch durch Kochen der Komponenten. Die so erhaltenen Hydrochloride wurden mit 20%ig. Na_2CO_3 -Lsg. hydrolysiert u. die durch Extraktion mit Bzl. erhaltenen freien Basen durch Vakuumdest. gereinigt. Mit Ausnahme des niedrigsten Homologen sind es blaßgelbe, beständige Öle, die nur Monohydrochloride u. Monomethyljodide bilden. In ähnlicher Weise wurden 2-Methylamino-, 2-Propylamino- u. 2-Piperidinochinolin in Form weißer Krystalle erhalten, die ebenfalls nur Monosalze geben. Die Monosalzbdg. ist durch Annahme der Bldg. eines Amidintyps zu erklären, in dem die positive Ladung die Anlagerung eines weiteren CH_3J -Mol. verhindert. Da sowohl 2-Aminochinolinmethyljodid als auch 2-Dimethylaminochinolinmethyljodid beim Kochen mit wss. Alkalilauge in 1-Methylchinolon-(2) verwandelt werden, ist es das Ringstickstoffatom, das die Bldg. der quaternären Salze bewirkt. — Beim Erhitzen von 4-Chlorchinolin mit Methylamin im Rohr auf 100° entsteht in guter Ausbeute 4-Methylaminochinolin. — 2-Dimethylaminochinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$, F. $70,5$ — 71° ; Ausbeute 90%; Pikrat, Krystalle aus A. oder Methylisobutylketon, F. 215 — 217° ; Monohydrochlorid, Krystalle aus Isopropylalkohol oder Methylisobutylketon, F. 232 — 234° ; Monomethyljodid, aus der Base beim Erhitzen mit überschüssigem CH_3J im Rohr auf 100° , F. 197 — $197,5^\circ$. — 2-Diäthylaminochinolin, Kp.₄ 154 — 155° ; Ausbeute 30%; Pikrat, F. 184 — 185° ; Monohydrochlorid, F. 169 — $170,5^\circ$; Monomethyljodid, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{J}$, F. 195 — $195,5^\circ$. — 2-Di-n-propylaminochinolin, Kp.₂ 140 — 145° ; Ausbeute 60%; Pikrat, F. 188 — $190,5^\circ$; Monohydrochlorid, F. 145 — 146° ; Monomethyljodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{J}$, F. $160,5$ — 161° . — 2-Di-n-butylaminochinolin, Kp.₂ 155 — 157° , Ausbeute 60%; Pikrat, 176 — 178° ; Monohydrochlorid, Öl; Monomethyljodid, $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{J}$, F. $161,5$ — 152° . — 2-Di-n-amylaminochinolin, Kp.₂ 165 — 167° , Ausbeute 57%; Pikrat, F. 180 — 185° ; Monomethyljodid, $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{J}$, F. 136 — 137° ; Hexachloroplatinat, F. 192 — 194° . — 2-Methylaminochinolin, F. 71 — $71,5^\circ$, Ausbeute 98%; Pikrat, F. 228 — 230° ; Monomethyljodid, F. 195 — 196° ; Tetrachloraurat, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 + \text{HAuCl}_4$, F. 199 — 200° . — 4-Methylaminochinolin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$, F. 227 — $227,5^\circ$, Ausbeute 96%; sublimiert leicht; Pikrat, Krystalle aus A., F. 249 — 250° ; Monomethyljodid, Krystalle aus Methylisobutylketon, F. 310° . — 2-n-Propylaminochinolin, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$, Kp.₃ 140 — 145° , F. 78 bis $78,5^\circ$, Ausbeute 60%; Pikrat, F. 196 — $196,5^\circ$; Monomethyljodid, F. 249 — 250° ; Hexachloroplatinat, F. 198 — $198,5^\circ$. — 2-Isopropylaminochinolin, Ausbeute 10%; Goldsalz. — 2-Piperidinochinolin, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$, Krystalle aus verd. A., F. 49 — 50° , Kp._{0,4-0,45} 130 — 135° ; Ausbeute 98%; Pikrat, F. 173 — 176° ; Hexachloroplatinat, F. $198,5$ — $199,5^\circ$. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1109—10. März 1949. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) 117.3395

Keith W. Wheeler, Charles H. Tilford, M. G. van Campen jr. und Robert S. Shelton, Einige Chinaldin- und 3-Methylchinolinderivate. Beschrieben wird eine Anzahl bisher nicht bekannter in 4-Stellung substituierter 6-Methoxychinaldine u. in verschied. Stellungen substituierter 3-Methylchinoline. Keine der dargestellten Verbb. war akt. gegen den Malariaerreger; einig erwiesen sich als akt. gegen T. equiperdum in Mäusen. Nachstehend beschriebene Chinaldine u. Chinoline wurden erhalten durch 15std. Erhitzen auf 175 — 200° oder 24std. Erhitzen auf 145 — 150° von 0,1 Mol folgender Cl-Verbb. mit 0,2 Mol der entsprechenden Diamine: 4-Chlor-6-methoxychinaldin (CONRAD u. LIMPACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 21. [1888.] 1650), 4,5-Dichlor-3-methylchinolin, 4,7-Dichlor-3-methylchinolin u. 2,7(?)-Dichlor-3-methylchinolin (F. 125 — 127°) (STECK, HALLOCK u. HOLLAND, C. 1947. 1575). 6-Methoxy-4-[γ -(isopropylamino)-propylamino]-2-methylchinolindihydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ON}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, F. 160 — 153° ; Ausbeute 34%. — 6-Methoxy-4-[γ -(isobutylamino)-propylamino]-2-methylchinolin, Kp._{0,5} 200 — 215° ; Ausbeute 66,5%; Dihydrochlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{ON}_3 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, F. 283 — 284° ; Ausbeute 32%. — 6-Methoxy-4-[γ -(diisobutylamino)-propylamino]-2-methylchinolin, $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{ON}_3$, F. 159 — 160° ; Ausbeute 43,5%. — 6-Methoxy-4-[4-(dimethylamino)-phenylamino]-2-methylchinolindihydrochlorid, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ON}_3 + 2\text{HCl}$, F. 276 bis 277° ; Ausbeute 45%. — 6-Methoxy-4-[4-(dimethylamino)-cyclohexylamino]-2-methylchinolindihydrochlorid, $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{ON}_3$, F. 295 — 297° ; Ausbeute 31%. — 6-Methoxy-4-[4-(diäthylamino)-cyclohexylamino]-2-methylchinolindihydrochlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{ON}_3 + 2\text{HCl}$, F. 270 — 272° ; Ausbeute 32%. — 7-Chlor-2-[β -(diisobutylamino)-äthylamino]-3-methylchinolindihydrochlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, F. 203 — 206° ; Ausbeute 38%. — 7-Chlor-4-[β -(diisobutylamino)-äthylamino]-3-methylchinolindihydrochlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} + 2\text{HCl}$, F. 213 — 215° ; Ausbeute 53%. — 5-Chlor-4-[β -(diisobutylamino)-äthylamino]-3-methylchinolin, F. 120 — 131° ; Dihydrochlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} + 2\text{HCl}$, F. 215 — 217° ; Ausbeute 29,5%. Die Hydrochloride sind aus A. u. Butanon oder verd. A. umkrystallisierbar. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1136. März 1949. Cincinnati 15, O., Wm. S. Merrell Co., Dep. of organ. Chem., Res. Labor.) 117.3395

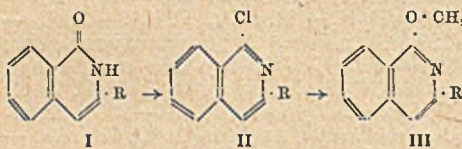
Henry Gilman und Mary Alys Plunkett, Einige Aniladditionen mit Organosiliciumverbindungen. Im Zusammenhang mit Unterss. über pharmakol. Verh. u. chem.

Konst. erschien es reizvoll, Verb. zu synthetisieren, die sowohl Si als auch den Chinolin-kern enthalten. Entsprechend folgendem Schema wurden Verb. dargestellt, in denen *Lithiumsilan* sich an die Anilbindung von Chinolinen anlagert: *Triphenyl-[5-lithiumthienyl-(2)]-silan* wurde mit Chinolin, 6-Methoxychinolin u. 4,7-Dichlorchinolin umgesetzt. Es wird angenommen, daß die dabei entstehenden Prodd. in 2-Stellung substituierte Chinoline sind.



Versuche: *Triphenyl-[5-lithiumthienyl-(2)]-silan*, beim Kochen von *Triphenyl-[thienyl-(2)]-silan* mit *n*-Butyllithium in Bzl. + Ae. unter N₂. — *Triphenyl-[5-chinoly-(2)-thienyl-(2)]-silan*, C₃₁H₂₃NSSi, aus der Lsg. der vorst. Verb. beim Kochen mit Chinolin unter N₂ u. nachfolgender Hydrolyse (Reinigung über das Pikrat), Krystalle aus verd. Dioxan, F. 168—170°; Ausbeute 40%. — *Triphenyl-[5-[4,7-dichlorchinoly-(2)]-thienyl-(2)]-silan*, C₃₁H₂₁NCl₂SSi, F. 200—203°. — *Triphenyl-[5-[6-methoxychinoly-(2)]-thienyl-(2)]-silan*, C₃₂H₂₅ONSSi, F. 227—228° (J. Amer. chem. Soc. 71. 1117. März 1949. Ames, Ia., Iowa State Coll., Dep. of Chem.) 117.3400

James W. Wilson III, Norman D. Dawson, Walter Brooks und Glenn E. Ullyot, *Lokalanästhetica. Aminoalkoxyisochinolininderivate*. Die pharmakol. Eigg. der Aminoalkoxyderiv. von Isochinolinen sind bisher nicht untersucht. Aus den nunmehr leicht zugänglichen Isocarbestyrylen (I) lassen sich Aminoalkoxyderiv. (III) entsprechend nebenst. Schema leicht synthetisieren. Da die lokalanästhet. Wrkg. bekannter Chinolinderiv. abhängig ist von der Natur der R₁, R₂ u. R₃-Gruppen, wurden die unten aufgeführten Isochinoline in

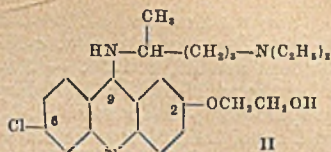


ihrer Wrkg. auf die Kaninchenhornhaut geprüft (s. Original); als am stärksten wirksam erwies sich *1-[β-Dimethylaminoäthoxy]-3-butylisochinolin*.

Versuche: Zwecks Darst. der benötigten 1-Chlorisochinoline (II) wurden die entsprechenden Isocarbestyryle mit POCl₃ zum Sieden erhitzt. *1-Chlorisochinolin*, C₉H₈NCl, F. 31°, Kp.₉₋₉ 114—116°; Ausbeute 79%. — *1-Chlor-3-methylisochinolin*, C₁₀H₈NCl, F. 32°, Kp.₁ 108—110°; Ausbeute 94%. — *1-Chlor-3-äthylisochinolin*, C₁₁H₁₀NCl, F. 26°, Kp.₉₋₁₀ 148—150°; Ausbeute 96%. — *1-Chlor-3-n-propylisochinolin*, C₁₂H₁₂NCl, Kp.₉ 157—161°, n_D²¹ = 1,5968; Ausbeute 96%. — *1-Chlor-3-n-butylisochinolin*, C₁₃H₁₄NCl, Kp.₈ 155—158°; Ausbeute 77%. — Die weiter unten beschriebenen Aminoalkyläther wurden gewonnen durch Erhitzen der Na-Verbb. der Aminoalkohole mit den betreffenden Chlorisochinolinen in Toluol oder Xylol auf 75—85°: *1-[β-Dimethylaminoäthoxy]-isochinolin*, C₁₃H₁₆ON₂, Kp.₂ 133—134°, n_D²⁰ = 1,5708; Ausbeute 80%. — *1-[β-Di-n-butylaminoäthoxy]-isochinolin*, C₁₉H₂₈ON₂, Kp.₂ 172—173°, n_D²⁰ = 1,5355; Ausbeute 76%. — *1-[β-Diäthylaminoäthoxy]-3-methylisochinolin*, C₁₆H₂₂ON₂, Kp.₁₋₂ 153—154°, n_D²¹ = 1,5530; Ausbeute 91%. — *1-[β-Piperidinoäthoxy]-3-methylisochinolin*, C₁₇H₂₂ON₂, Kp.₁ 175—178°, n_D²¹ = 1,5715; Ausbeute 83%. — *1-[β-Diäthylaminoäthoxy]-3-äthylisochinolin*, C₁₇H₂₄ON₂, Kp.₁ 154—157°, n_D²¹ = 1,5481; Ausbeute 89%. — *1-[β-Piperidinoäthoxy]-3-äthylisochinolin*, C₁₈H₂₄ON₂, Kp. 175—178°, n_D²¹ = 1,5654; Ausbeute 93%. — *1-[β-Benzylaminoäthoxy]-3-äthylisochinolinmonohydrochlorid*, C₂₀H₂₂ON₂ + HCl, F. 154—155°; Ausbeute 82%. — *1-[β-Dimethylaminoäthoxy]-3-n-propylisochinolin*, C₁₆H₂₀ON₂, Kp.₂ 150—152°, n_D²¹ = 1,5522 Ausbeute 92%; *Monohydrochlorid*, F. 113—116°; *Dihydrochlorid*, fest. — *1-[β-Dimethylaminoäthoxy]-3-n-butylisochinolin*, C₁₇H₂₄ON₂, Kp.₃ 155—157°, n_D²⁰ = 1,5486; Ausbeute 87%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 937—38. März 1949. Philadelphia, Pa., Smith, Kline and French Labor.) 117.3418

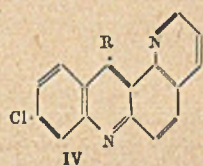
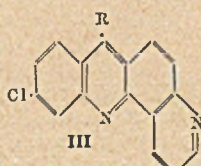
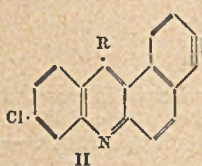
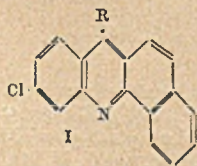
Warner W. Carlson und Leonard H. Cretcher, *Das Oxyäthylanaloge des Chinacrin*. Zur Unters. der Giftigkeit für Wirt u. Parasiten wurde *Chinacrin (Atebrin)* (I) in der Weise modifiziert, daß an Stelle der C-9-OCH₃-Gruppe eine -OCH₂CH₂OH-Gruppe in das Mol. eingeführt wurde. Die Synth. dieses *2-β-Oxyäthoxy-6-chlor-9-[(α-methyl-γ-diäthylaminobutyl)-amino]-acridins* (II) geht aus von einer entsprechend substituierten Diphenylaminocarbonsäure, die nach MIETZSCH u. MAUSS (Angew. Chem. 47. [1934.] 633) mit POCl₃ zum *2-Äthoxy-6,9-dichloracridin* (III) kondensiert wird. Darauf

hin wird mit AlCl_3 die Äthyläthergruppe gespalten zum 2-Oxy-6,9-dichloracridin, das mit Phenol zum 2-Oxy-6-chlor-9-phenoxyacridin umgesetzt wird. Aus diesem entsteht mit neutralem Äthylenglykolarbonat das 2-β-Oxyäthoxy-6-chlor-9-phenoxyacridin, aus dem durch Umsetzung mit dem üblichen Diamin II entsteht. — Die „chronische Giftigkeit“ des II für Mäuse beträgt $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ von der des I. Beim Test auf Antimalariawrkg. entspricht II dem Chininäquivalent zwei, I einem Chininäquivalent drei.



Versuche (Ausbeuten in Klammern): 2-Oxy-6,9-dichloracridin, aus III mit AlCl_3 in Xylol (135° , $\frac{3}{4}$ Stde.), nach Fällung als Hydrochlorid (95%), Verreiben mit wss. alkoh. NH_3 , Krystalle aus A., F. 222° . — 2-Oxy-6-chlor-9-phenoxyacridin, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$, durch Erhitzen vorst. Verb. mit Phenol auf 100° , 1 Stde., u. Fällung als Hydrochlorid aus Ae.-Lsg. (70–80%), oder aus dem Hydrochlorid vorst. Verb. durch Erhitzen mit Phenol u. K_2CO_3 (85–93%), nach Umfällen aus Aceton-W. F. $219 - 220^\circ$. — 2-β-Oxyäthoxy-6-chlor-9-phenoxyacridin, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NCl}$, aus vorst. mit K_2CO_3 u. überschüssigem Glykolarbonat ($1\frac{1}{2}$ Stdn., 95°), nach Umfällen aus Alkali u. HCl gelbe Nadeln aus wss. Aceton, F. 153° (89%). — Diese Einführung der β-Oxyäthylgruppe ist zweckmäßiger als Oxyäthylierung des 2-Oxy-6,9-dichloracridins. — 2-β-Oxyäthoxy-6-chlor-9-[(α-methyl-γ-diäthylaminobutyl)-amino]-acridindihydrochlorid (II), $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2$, aus vorst. Phenoxyverb. mit 1-Diäthylamino-4-aminopentan in Phenol (100° , 2 Stdn.), nach Fällung mit A.-HCl leichtgelbes Pulver aus A.-Aceton, schwachgelbe Nadeln aus A.-Ae., F. 250° (82%). — 2-β-Oxyäthoxy-6-chlor-9-acridon, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$, aus 2-β-Oxyäthoxy-6-chlor-9-phenoxyacridin als Nebenprod. der Darst. u. beim Kochen mit 3n alkoh. Alkali, Krystalle aus A., F. $>300^\circ$. — Tabellar. Giftwertbestimmungen vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 70. 597–99. Febr. 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst., Dep. of Res. in Pure Chem.) 197.3424

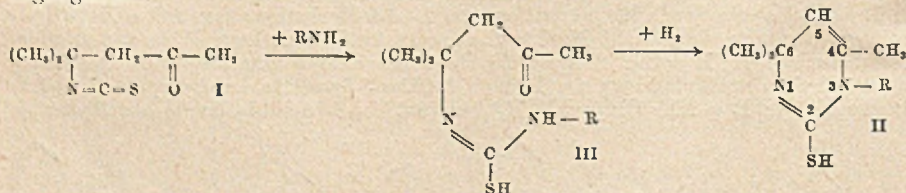
James Dobson, William C. Hutchison und William O. Kermack, Versuche zur Auf-
findung neuer Antimalariamittel. XXVII. Mitt. Derivate verschiedener Benzacridine und
Pyridoacridine. (Vgl. C. 1948. I. 1008.) Im Hinblick auf die ausgesprochene Anti-
malariawrkg. von Deriv. des 3.4.2'.3'-Pyridoacridins mit einem Cl-Atom in 8- u.
einer bas. Seitenkette in 5-Stellung des Acridinkernes wurden analoge Deriv. des
3.4-Benzacridins u. 3.4.3'.2'-Pyridoacridins dargestellt. 5.8-Dichlor-1.2-benzacridin
(I; R = Cl) konnte durch Kondensation von 2.4-Dichlorbenzoesäure mit α-Naphthyl-
amin gewonnen werden. Mit β-Naphthylamin entstand in analoger Weise 5.8-Dichlor-
3.4-benzacridin (II; R = Cl). Aus den Dichlorbenzacridinen wurden durch Umsetzung
mit Diäthylaminoalkylaminen in Phenol 8-Chlor-5-[γ-diäthylaminopropylamino]-1.2-
benzacridin [I; R = $\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] u. 8-Chlor-5-[δ-diäthylamino-α-methylbutyl-



amino]-3.4-benzacridin [II; R = $\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] synthetisiert. Um
weitere Erkenntnisse über die Struktur u. chemotherapeut. Wrkg. dieser Gruppe von
Verb. zu gewinnen, wurde die Darst. von Deriv. des 1.2.3'.2'- u. 3.4.3'.2'-Pyrido-
acridins in Angriff genommen. Ausgehend von 5-Aminochinolin u. 2.5-Dichlorbenzoe-
säure konnte über die 4-Chlorchinolyl-(5')-anthranilsäure u. 5.8-Dichlor-1.2.3'.2'-pyrido-
acridin (III; R = Cl) 8-Chlor-5-[γ-diäthylaminopropylamino]-1.2.3'.2'-pyridoacridin
[III; R = $\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] erhalten werden. Die aus 7-Aminochinolin u. 2.4-Di-
chlorbenzoesäure gebildete 4-Chlorchinolyl-(7')-anthranilsäure wurde über ihren Äthyl-
ester gereinigt u. dann zu 5.8-Dichlor-3.4.3'.2'-pyridoacridin cyclisiert. Das trotz wieder-
holter Umkrystallisierung beigemischtes 8-Chlor-3.4.3'.2'-pyridoacridon enthaltende
Prod. wurde mit γ-Diäthylaminopropylamin kondensiert u. ergab eine krystalline Base
vom F. $99 - 100^\circ$, der auf Grund der Analyse die Zus. $3\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{Cl} + \text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$
zuerteilt wurde. Die beiden Benzacridinbasen fluorescieren in A. u. in Ae. grün; die neu
dargestellten Pyridoacridine fluorescieren grün in A. u. blau in Ae.; 8-Chlor-5-[γ-diäthyl-
aminopropylamino]-1.2.3'.2'-pyridoacridin zeigt in Ae. eine bes. lebhaft blaue Fluores-
cenz. Betreffs der Antimalariawrkg. an mit P. gallinaceum infizierten Küken vgl.
Tabelle im Original.

Versuche: 4-Chlor-2- α -naphthylaminobenzoensäure, aus dem Kaliumsalz der 2,4-Dichlorbenzoensäure u. α -Naphthylamin in Isoamylalkohol bei 150°, blaßviolette Nadeln aus A., F. 232°. — 5,8-Dichlor-1,2-benzacridin, C₁₇H₉NCl₂, aus vorst. Verb. u. Phosphorylchlorid bei 150°, Krystalle aus Bzl., F. 201°. — 8-Chlor-5-[γ -diäthylaminopropylamino]-1,2-benzacridin, C₂₄H₂₀N₃Cl, aus vorst. Verb. u. γ -Diäthylaminopropylamin in Phenol bei 100°, gelbe Nadeln aus Ligroin, F. 113°. — 4-Chlor-2- β -naphthylaminobenzoensäure, C₁₇H₁₂O₂NCl, blaßviolette Nadeln aus A., F. 272°. — 5,8-Dichlor-3,4-benzacridin, C₁₇H₉NCl₂, blaßorangefelbe Nadeln aus Bzl., F. 175—176°. — 8-Chlor-5-[δ -diäthylamino- α -methylbutylamino]-3,4-benzacridin, Öl; Pikrat, C₂₆H₂₀N₃Cl + 2 C₆H₅O₇N₃, gelbe Nadeln aus A., F. 176°. — 4-Chlorchinolyl-(5')-anthranilsäure, C₁₆H₁₁O₂N₂Cl + 0,75 H₂O, gelbbraune Nadeln aus A., F. 244°. — 5,8-Dichlor-1,2,3'.2'-pyridoacridin, C₁₆H₈N₂Cl₂, rötlichgelbe Nadeln aus KOH-haltigem Bzl., F. 244°. — 8-Chlor-5-[γ -diäthylaminopropylamino]-1,2,3'.2'-pyridoacridin, C₂₂H₁₅N₄Cl, hellgelbe Nadeln aus Ligroin, F. 98—99°. — 4-Chlorchinolyl-(7')-anthranilsäure, schwer krystallisierbar, braun, F. 289°; Äthylester, C₁₈H₁₅O₂N₂Cl, bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 76 bis 77°. — Verb. aus 3 Mol 5,8-Dichlor-3,4,3'.2'-pyridoacridin + 1 Mol 8-Chlor-1,2,3'.2'-pyridoacridin (?), 3 C₁₆H₈N₂Cl₂ + C₁₆H₉ON₂Cl, Krystalle, F. 209°. — Verb. aus 3 Mol 8-Chlor-5-[γ -diäthylaminopropylamino]-3,4,3'.2'-pyridoacridin + 1 Mol 8-Chlor-1,2,3'.2'-pyridoacridin (?), 3 C₂₂H₁₅N₄Cl + C₁₆H₉ON₂Cl + 3 H₂O, orangefelbe Nadeln, F. 99 bis 100°. C₂₂H₂₅N₄Cl + H₂O, Krystalle aus Heptan, F. 69—70°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 123—26. Febr. Edinburgh, Royal Coll. of Physicians.) 117.3435

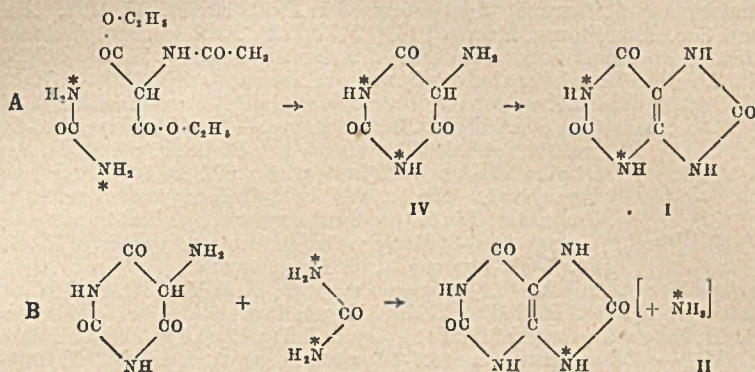
Roger A. Mathes, Floyd D. Stewart and Frank Swedish jr., Eine Synthese von 2-Pyrimidinthiolen. In Betracht der Bedeutung heterocycl. Thiole als Vulkanisationsbeschleuniger werden einige 2-Pyrimidinthiole hergestellt. So liefert die Umsetzung von Mesityloxyd mit Ammoniumrhodanid in Ggw. starker Säuren 2-Methyl-2-thiocyano-4-pentanon (I) (vgl. BRUSON, A. P. 2 395 453), das mit NH₃ u. prim. Aminen in Ggw. saurer Katalysatoren in die 2-Pyrimidinthiole (II) übergeht. In Abwesenheit von Säuren neigen die als Zwischenstufe auftretenden Thioharnstoffe (III) weniger zum Ringschluß u. können neben den II isoliert werden. Mittels einer wenig modifizierten Variante dieser Rk. gelingt es, die II-Abkömmlinge von arom. Aminen direkt aus den 3 Komponenten Mesityloxyd, Ammoniumrhodanid u. Amin zu erhalten. Amine mit einer Dissoziationskonstanten $> 10^{-9}$ sind dieser modifizierten Rk. offenbar nicht zugänglich.



Versuche: I. C₇H₁₁ONS, aus Mesityloxyd in verd. H₂SO₄ mit einer wss. Ammoniumrhodanidlg. bei 20° als Öl, Kp.₁₀ 97°, n_D²⁰ = 1,5030, D₂₀²⁰ = 1,0363, Ausbeute 92%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₃H₁₂O₄N₂S, F. 204°. — 2-Mercapto-3-phenyl-4,6,6-trimethylpyrimidin (II, R = C₆H₅), C₁₅H₁₆N₂S, aus I u. Anilin in sd. verd. H₂SO₄ als Nd., aus A., F. 192—193°, Ausbeute 82,8%. 90% 2-Mercapto-4,6,6-trimethylpyrimidin, C₉H₁₂N₂S, aus Bzl., F. 254—255°. 83,5% 2-Mercapto-3-(p-tolyl)-4,6,6-trimethylpyrimidin, C₁₄H₁₈N₂S, aus A., F. 191°. 87% 2-Mercapto-3-(α -naphthyl)-4,6,6-trimethylpyrimidin, C₁₇H₁₈N₂S, aus A., F. 216°. 54,5% 2-Mercapto-3-(2-oxyäthyl)-4,6,6-trimethylpyrimidin, C₉H₁₂ON₂S, aus A., F. 180°, neben 1-Äthanol-3-[2-(2-methyl-4-pentanonyl)]-2-thioharnstoff vom F. 144°. 27% 2-Mercapto-3-isopropyl-4,6,6-trimethylpyrimidin, C₁₀H₁₄N₂S, aus Chlf., F. 267°, neben 1-Isopropyl-2-thioharnstoff vom F. 168—169°. Wenig 2-Mercapto-3-cyclohexyl-4,6,6-trimethylpyrimidin, C₁₂H₁₆N₂S, aus Chlf., F. 281 bis 282°, neben 1-Cyclohexyl-2-thioharnstoff vom F. 162° als Hauptreaktionsprodukt. 87% 1,3-Phenylen-bis-3,3'-(2-mercapto-4,6,6-trimethylpyrimidin), C₂₀H₂₆N₄S₂, aus Chlf., F. 225°. — 2-Mercapto-3-(o-tolyl)-4,6,6-trimethylpyrimidin, C₁₄H₁₆N₂S, aus einer Mischung von Mesityloxyd, NH₄CNS u. o-Toluidin in W. durch Zugabe von HCl bei 20°; nach dem Kochen am Rückfluß als Nd., aus A., F. 202°, Ausbeute 85%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1452—53. April 1948. Akron, O., B. F. Goodrich Co., Res. Labor.) 179.3505

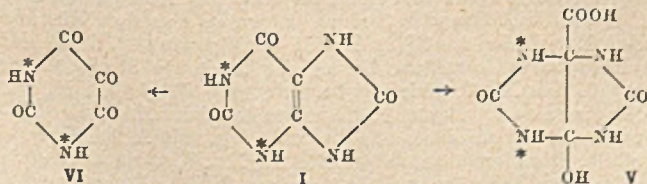
Liebe F. Cavallieri, Virginia E. Blair and George Bosworth Brown, Die Synthese von Harnsäure mit Stickstoffisotopen. Unter Verwendung bekannter, wenig modifizierter synthet. Methoden werden N-Isotope enthaltende Harnsäurepräpp. hergestellt. So

wird eine Harnsäure mit zwei ¹⁵N-Atomen in 1- u. 3-Stellung (I) aus Harnstoff (¹⁵N) u. Acetaminomalonester nach Schema A in einer Gesamtausbeute von 56% erhalten. Eine zweite Harnsäure mit einem ¹⁵N-Atom in 9-Stellung (II) entstand nach GRIMAUZ (Bull. Soc. chim. France, Mém. [2] 31. [1879.] 535) (Schema B). Die Umsetzung von 2,6-Dioxy-4,5-diaminopyrimidin (III) mit Harnstoff (¹⁵N) liefert unter Abspaltung der N-Isotope als NH₃ eine isotopefreie Harnsäure, womit die Isotopenstellung 9 bewiesen ist.



Versuche: ¹⁵N-Harnstoff, aus ¹⁵N-H₄NO₃ in W. mit Diphenylcarbonat u. Cu-Pulver (vgl. BLOCH u. SCHOENHEIMER, C. 1941. II. 225) durch Zugabe von Lauge im Rohr bei 90—100° (4 Stdn.), aus Aceton, F. 133,5—135°, Ausbeute 57%. — Acetyluramil, C₆H₇O₄N₃, aus ¹⁵N-Harnstoff u. Acetaminomalonester in sd. Methanol in Ggw. von Na-Methylat, Ausbeute 85%. — Uramil (IV), C₄H₅O₃N₃, aus dem Letztgenannten durch Verseifen mit konz. HCl, Ausbeute 94%. — Pseudoharnsaurer Kalium, nach BAYER (Liebigs Ann. Chem. 127. [1863.] 1) aus IV mit KCNO in sd. W., nach dem Abkühlen als Nd., Ausbeute 92%. — I, C₅H₅O₃N₃, nach FISCHER (Ber. dtsch. chem. Ges. 30. [1897.] 599), Ausbeute 72—80%, λ_{max} = 292 mμ (ε = 12 700) u. λ_{max} = 235 mμ (ε = 10 100). Ein Handelspräp. besitzt etwas geringere Maxima bei ε = 11 500 bzw. 8820, bei den gleichen Wellenlängen. — II, durch Schmelzen von ¹⁵N-Harnstoff mit Uramil bei 150—170° (45 Stdn.), Extrahieren der Schmelze mit W. u. Fällen des natronalkal. gelösten Verdampfungsrückstands mit verd. HCl, Ausbeute 35%. — Das durch Schmelzen von III mit ¹⁵N-Harnstoff bei 150—170° erhaltene Prod. war frei von Stickstoffisotopen. (J. chem. Amer. Soc. 70. 1240—42. März 1948. New York, N. Y., Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res.) 179.3516

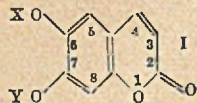
Liebe F. Cavaliere und George Bosworth Brown, *Der Mechanismus der Oxydation von durch Stickstoffisotope gekennzeichnete Harnsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation der Harnsäure mit ¹⁵N-Atomen in 1- u. 3-Stellung (I) mit alkal. KMnO₄ liefert ein Allantoin (II) (vgl. BILTZ u. SCHAUDER, J. prakt. Chem. 106. [1923.] 114), das bei der weiteren Oxydation mit KMnO₄ zu einem K-Oxonat (III) u. bei der Red. mit H₂ zu einem Hydrantoin (IV) führt, die beide die gleiche ¹⁵N-Atomzahl wie II besitzen. Dieses Er-



gebnis beweist, daß die Oxydation der I über eine symm. Zwischenstufe V, die ursprünglich von BEHREND (Liebigs Ann. Chem. 333. [1904.] 146) angenommen worden war, verläuft, durch die sich die ¹⁵N-Atome gleichmäßig auf den Harnstoff-u. Imidazolanteil des II verteilen können. Bei der Oxydation der I mit HNO₃ oder Cl₂ bleiben die ¹⁵N-Atome im Alloxan (VI), womit bewiesen ist, daß sich dieses aus dem Pyrimidinring der I bildet.

Versuche: I, vgl. vorst. Ref. — II, C₆H₆O₂N₄, Ausbeute 57%. — III, C₆H₂O₂N₂K, aus II mit KMnO₄ nach BILTZ u. GIESLER (Ber. dtsh. chem. Ges. 46. [1913.] 3413), Ausbeute 40%. — IV, C₃H₄O₂N₂, nach BAYER (Liebig's Ann. Chem. 130. [1864.] 158), aus II in sd. HJ mit einer Spur Hypophosphit, Ausbeute 45%. — VI, C₄H₂O₄N₂, 4 H₂O, aus I mit HNO₃ oder mit KClO₃ u. konz. HCl nach NIGHTINGALE (Org. Syntheses 23. [1946.] 5). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1242—43. März 1948. Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res.) 179.3516

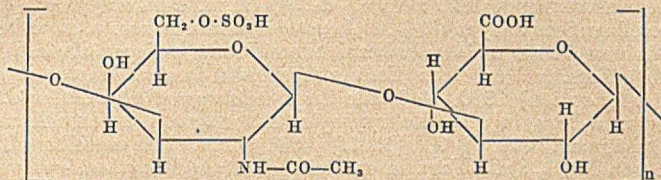
G. Amiard und G. Nominé, *Synthesen in der Äsculetinreihe*. II. Mitt. *Äsculosid*. (I. vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. [1947.] 512.) Nach kurzem geschichtlichen Rückblick über die Konstitutionsforschung des *Äsculosids* (I, X = H, Y = C₆H₁₁O₅) berichten Vff. über ihre Ergebnisse bei der Synth. des *Äsculosids* nach MERZ u. HAGEMANN (C. 1942. II. 2038) durch Einw. von Acetobromglucose auf 7-Benzyläsculetin (I, X = H, Y = C₆H₅CH₂) u. Abspaltung der Acetyl- u. Benzylgruppe. — Die OH-Gruppe in 6-Stellung verestert sich leichter als die in 7-Stellung, während umgekehrt letztere leichter veräthert wird; OH in 6-Stellung zeigt also vorzugsweise alkoh., OH in 7-Stellung vorzugsweise phenol. Charakter. Die für die Synth. notwendige Verätherung der OH-Gruppe in 6-Stellung verlangt also eine vorherige Blockierung der 7-OH-Gruppe durch Benzilylierung.



Versuche: *Äsculetin* (6.7-Dioxy-cumarin) (I, X = Y = H), hellgelbe rechteckige Plättchen, F. 270°. Enthält 0,25 Moll. Krystallwasser, das bei 180° im Vakuum entweicht. In festem Zustand fahlblaue, in Pyridinlsg. starke grünblaue Fluorescenz im UV-Licht. — *Diacetyläsculetin* (6.7-Diacetoxy-cumarin), aus A., F. 132—133°. Krystalle sehr schwache, in Pyridinlsg. starke blaue Fluorescenz im UV-Licht, alkal. leicht vorseifbar. — *7-Benzyläsculetin* (6-Oxy-7-benzyloxy-cumarin), aus Äsculetin u. Benzylchlorid in Methanol bei Ggw. von NaHCO₃, aus Dichloräthan hexagonale Plättchen, F. 191—192°. Prakt. ohne Fluorescenz, unlösl. in Soda u. NH₄OH, lösl. in Lauge. — *Dibenzyläsculetin* (6.7-Dibenzyloxy-cumarin), Nebenprod. bei vorst. Darst., aus Methyläthylketon Nadeln, F. 162—163°; lösl. in Dichloräthan u. CHCl₃, unlösl. in W. u. Alkali. Fest u. in Pyridinlsg. blaue bis hellblaue Fluorescenz im UV-Licht. — *6-Tetraacetylglucosidoxy-7-benzyloxy-cumarin*, aus Acetobromglucose u. 7-Benzyläsculetin in Aceton u. Natronlauge, feine Nadeln aus Methanol. Zeigt 2 FF. bei 126 u. 160—161°, im Capillarrohr nur einen F. 155—157°; Krystalle sehr starke blaue, in Pyridinlsg. bläuviolette Fluorescenz im UV-Licht. — *6-β-d-Glucosidoxy-7-benzyloxy-cumarin* (I, X = C₆H₁₁O₅, Y = C₆H₅CH₂), durch Verseifung des vorst. in sd. Methanol bei Ggw. einer Spur NaOH, aus wss. A. lange verzifelte Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 183—184°. Krystalle blaue, in Pyridinlsg. starke blaue Fluorescenz im UV-Licht. — *Äsculosid* (6-β-d-Glucopyranosidoxy-7-oxycumarin, 1,5H₂O) (I, X = C₆H₁₁O₅, Y = H), bei der Hydrierung des vorst. mit Pd—BaSO₄, Krystalle aus wss. Aceton. Zeigt 3 FF., 155, 204, 212°, im Capillarrohr nur einen F. von 201—205° (Zers.). Eigg. entsprechen denen des natürlichen Prod., [α]_D = -79° 7' für das natürliche, -77° 5' für das synthet. Äsculosid (in wss. Dioxan). Krystalle u. in Pyridinlsg. hervorragende blaue Fluorescenz im UV-Licht. Krystallwasserfrei bei 100° im Vakuum. — *Pentaacetyläsculosid* (6-Tetraacetylglucosidoxy-7-acetoxy-cumarin) [I, X = (CH₃CO)₄-C₆H₇O₅, Y = CH₃CO], aus vorst., Essigsäureanhydrid u. einer Spur H₂SO₄ (konz.), Nadeln, F. 163—164°. Krystalle keine, in Pyridinlsg. blaue Fluorescenz im UV-Licht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 476—79. März/April 1948.) 430.3690

Kurt H. Meyer, M. E. Odier und A. E. Siegrist, *Die Konstitution der Chondroitin-schwefelsäure*. Die *Chondroitinschwefelsäure* (I) wurde aus den Rüsselknorpeln von Schweinen durch Extraktion mit 2%ig. NaOH bei 5° gewonnen. Nach dem Fällen der Proteine mit Phosphorwolframsäure betrug die Ausbeute 31,6%, bezogen auf den trockenen Knorpel. Das Na—Ca-Salz von I wurde nach 5tägigem Dialysieren zur Entfernung der Mineralsalze an einem Kationenaustauscher (Amberlite IR-100) in das Na-Salz (II) umgewandelt u. dieses aus der wss. Lsg. mit A. bei Ggw. einer kleinen Menge NaCl gefällt. Die Elementaranalysen für Na, N u. S, sowie die Acetylgruppenbest. bestätigen die Zus. von II aus äquimol. Anteilen von H₂SO₄, Essigsäure, Glucuronsäure u. 2-Aminogalaktose. Die Formel für II ist folglich (C₁₄H₁₅O₁₄NSNa)_n. Während die durch Ausfällen der Proteine mit Pikrinsäure oder Chlf.—Amylalkohol erhaltenen Präpp. dieselben Eigg. zeigen, finden sich bei dem nach FÜRTH u. BRUNO (C. 1938. I. 4339) erhaltenen Prod. gewisse Abbaumerkmale, wie Verringerung des Mol.-Gew. u. der Viscosität. Die Mol.-Geww., die aus den durch Jodtitration nach LINDERSTRÖM-LANG u. HOLTER erhaltenen Reduktionspotentialen berechnet wurden, betragen 28 600—32 900, die Viscositäten [η] bei 25° ca. 0,8 (Präpp. nach FÜRTH u. BRUNO: Mol.-Gew. = 17 200;

$[\eta] = 0,5$). Vff. bezeichnen die aus einem 2-Aminogalaktose- u. einem Glucuronsäure-rest aufgebaute Gruppe als Periode, u. somit ist I bei einem mittleren Polymerisationsgrad von ca. 120 Monoeinheiten aus 60 Perioden aufgebaut. In jeder Periode ist ein Mol. Schwefelsäure esterartig an eine OH-Gruppe gebunden. Auf Grund polarimetr. Messungen ($[\alpha]_D^{20} = -31^\circ$) nehmen Vff. β -glucosid. Bindung der Hexosereste untereinander an. Vgl. des Wertes von P. M./ $[\eta]$ mit dem anderer Polysaccharide bestätigt die Ergebnisse von BLIX u. SNELLMANN über den unverzweigten Bau von I. Diese Tatsachen u. die Ergebnisse der Perjodsäureoxydation von I, von der teilweise desulfurierten Säure u. von den Prodd. der methanol. u. hydrolyt. Spaltung der permethylierten I scheiden von den 36 theoret. möglichen Formulierungen 35 aus, so daß I folgende Formel besitzt:



(Helv. chim. Acta 31. 1400—1419. 2/8. 1948. Genf, Univ., Labor. der anorgan. u. organ. Chem.) 248.3690

Antonio Sosa und Victor Plouvier, *Über die Natur des Flavonheterosids aus den Blüten von Forsythia viridissima Lindl.* Vff. wiesen nach, daß der Farbstoff aus den Blüten von *Forsythia viridissima* das *Quercetin-rhamnoglucosid* ist, das auch in anderen *Forsythia*-Arten gefunden wurde. Sie konnten die *l*-Rhamnose daraus isolieren. Vff. diskutierten die in der Literatur angegebenen Verschiedenheiten im F. u. $[\alpha]$. F. im MAQUENNE-Block 208°. Die Drehung war stark abhängig vom Lösungsm., Verdünnung mit H₂O bewirkte eine Drehungsverschiebung nach links. Das beste Lösungsm. war Pyridin mit 20% H₂O, die beste Lichtquelle eine Hg-Lampe, dann war $[\alpha]_D^{20} = -53,5^\circ$, $[\alpha]_{540}^{20} = -66,5^\circ$. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 955—57. 15/3. 1948.) 273.3690

A. Stoll und E. Seebeck, *Die Isolierung von Sinigrin als genuine, kristallisierte Muttersubstanz des Meerrettichöls.* Sinigrin (I), C₁₀H₁₆O₆NS₂K, das Kaliumsalz der Myrosinsäure, das aus den Samen des schwarzen Senfs bereits isoliert worden war, konnte nunmehr aus den Wurzeln des Meerrettichs (II) (*Cochlearia armoracia* L. = *Nasturtium armoracia* L.) als genuines Glykosid isoliert werden. Dazu werden frische II-Wurzeln bei -25° gefroren, mit fester CO₂ zusammen fein gemahlen, mit Methanol bei +10° zweimal 1 Stde. extrahiert, die vereinigten Extrakte im Vakuum vom CH₃OH befreit, mit W. verd. u. von fettigen Schmierstoffen filtriert. Das viel Rohrzucker enthaltende Filtrat wird 2 Tage bei 20° mit Bäckerhefe vergoren, filtriert, im Vakuum eingedunstet u. mit Bleihydroxyd u. Bleiessig versetzt. Nach Filtrieren, Entbleiung (H₂S) u. Vakuumkonzentrierung wird mit A. versetzt. Bei -3° wird die Krystallisation des I beendet. Prismen aus W.-A., F. 127—128° (Zers.), 10,6 g aus 3 kg frischen Wurzeln, $[\alpha]_D^{20} = -17,0^\circ$ in W., Krystalle mit 1 Mol H₂O, wird von Myrosinase aus Samen des weißen Senfs enzymat. gespalten. (Helv. chim. Acta 31. 1432—34. 2/8. 1948. Basel, Chem.-pharmazeut. Labor. Sandoz.) 197.3690

Frederick A. Kuehl jr., Claude F. Spencer und Karl Folkers, *Alkaloide von Dichroa febrifuga Lour.* Aus Wurzeln von *Dichroa febrifuga Lour.* werden durch CH₃OH-Extraktion, Reinigung über die Oxalate u. chromatograph. Trennung 2 kryst. Alkaloide der gleichen Zus. C₁₆H₁₉O₃N₃, *Alkaloid I* (F. 131—132°, $[\alpha]_D = +31^\circ$ [A.] bzw. +120° [Chlf.]) u. *Alkaloid II* (F. 140—142°, $[\alpha]_D = +21^\circ$ [A.]) isoliert, wobei die Ausbeute aus chinesis. Material etwa 10mal so groß ist wie aus ind. (0,05 bzw. 0,005%). I läßt sich durch Kochen mit A. in II umwandeln; beide besitzen ident. UV- u. Infrarot-Absorptionsspektren. Bei mit *Plasmodium gallinaceum* infizierten Kücken sind 5 mg I u. 2,5 mg II peroral ebenso wirksam wie 40 mg Chinin/kg. I ist vermutlich mit Isofebrifugin, II mit Febrifugin (KOEPELI, MEAD u. BROCKMAN, C. 1948. I. 1211) identisch. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2091—93. Juni 1948. 8/1. 1948. Rahway, N. J., Merck & Co. Inc., Res. Labor.) 169.3700

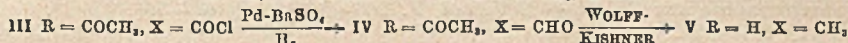
C. Ernst Redemann, Burnett B. Wisegarver und Gordon A. Alles, *Charakterisierung einiger Alkaloide von Fagara coco.* Im Hinblick auf die sich zum Teil stark widersprechenden Angaben über die aus *Fagara coco* isolierten Alkaloide haben Vff. die aus den Zwei-

gen u. Blättern von *Fagara coco* isolierbaren Prodd. einer erneuten Bearbeitung unterzogen. Das von ihnen erhaltene α -*Fagarin* schm. bei 159—160 statt 163° bzw. 169 bis 170° (DEULOFEU [D.], LABRIOLA u. DE LANGHE, J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2326; Science [New York] 102. [1945.] 69). Analyse u. Mol.-Gew.-Best. machen die empir. Formel $C_{21}H_{23}O_5N$ wahrscheinlich. (D. u. Mitarbeiter [l. c.] hatten die Formel $C_{19}H_{23}O_4N$ angenommen.) Durch Einw. von $POCl_3$ auf α -*Fagarin* erhält man ein Anhydromethochlorid, dessen Bldg. mit der von D. (l. c.) aufgestellten vorläufigen Strukturformel nicht im Einklang steht. Eine sorgfältige Wiederholung des von D. beschriebenen oxydativen Abbaus bestätigte die Anwesenheit von Methanal, wohnigen m-Methoxybenzaldehyd nicht gefunden wurde. Die Annahme der Identität des α -*Fagarins* mit dem von D. beschriebenen Prod. gründet sich auf die Tatsache, daß 5 Derivv. übereinstimmende FF. zeigen. α -*Fagarin* u. α -*Allokryptopin* sind ident.; sie haben denselben Schmelzpunkt. β -*Allokryptopin* schm. höher, u. zwar bei derselben Temp. wie das von D. als α -*Fagarin* bezeichnete Prod.; α -*Fagarinhydrochlorid* schm. bei 190—200° (Zers.). Denselben Zersetzungspunkt fanden HAWORTH u. PERKIN (J. chem. Soc. [London] 1926. 445) für ihr α -*Allokryptopinhydrochlorid*. Auch die Aurichloride von α -*Fagarin* u. α -*Allokryptopin* (SCHEMIDT u. WINTGEN, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 239. [1901.] 438) schm. bei derselben Temperatur. Durch Einw. von $POCl_3$ auf α -*Fagarin* entsteht ein Anhydromethochlorid vom F. 205°; GADAMER (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 258. [1919.] 148) gibt für α -*Allokryptopinanhydromethochlorid* F. 200—201°. α -*Fagarin* erwies sich als ident. mit einer authent. Probe von α -*Allokryptopin* anderer Herkunft durch folgende Tatsachen: Beide Prodd. geben miteinander keine F.-Depression, sie haben dieselbe Krystallform u. übereinstimmende UV-Absorptionsspektren. Beim Erkaltenlassen einer heißen wss. Lsg. von Rohfagarin in verd. HCl entstehen Hydrochloride, deren Basen in 2 Fraktionen vom F. 181—183 u. F. 198—199° zerlegbar sind. Letztgenannte Verb. ist ident. mit *Fagarin II* von MERCK („Investigaciones del Laboratorio de Química Biológica, Córdoba, Argentina“, Vol. I 1933 u. Vol. II 1938), erstgenannte scheint neu zu sein u. wird in dieser Arbeit als *Fagarin III* bezeichnet. Die Analysenwerte für *Fagarin II*, sein Hydrochlorid, Aurichlorid u. Methyljodid machen die Formel $C_{21}H_{23}O_5N$ für die Base mit einer Methylimid-, einer Methylendioxy- u. 2 Methoxygruppen wahrscheinlich. Da auch die UV-Absorptionsspektren von *Fagarin I* u. *Fagarin II* u. die ihrer Hydrochloride nahe beieinander liegen, dürften sie sich nur durch die Lage der Methylendioxy- u. Methoxygruppen unterscheiden. Die Menge des isolierten *Fagarins III* war zu einer eingehenden Prüfung zu gering. Es ist stark linksdrehend, gibt keine Farbrk. mit konz. H_2SO_4 , einen negativen LABAT-Test für Methylendioxygruppen u. zeigt ein dem α -*Fagarin* u. *Fagarin II* sehr ähnliches UV-Absorptionsspektrum.

Versuche: α -*Fagarin*, $C_{21}H_{23}O_5N$, aus den Blättern u. Zweigen von *Fagara coco* durch Extraktion nach D. (l. c.) Krystalle aus A., F. 159—160°. Umkrystallisieren aus Essigester, Aceton, Bzl. u. Chlf. + PAc. verändert den F. nicht. Ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen im Bzl. ergaben das für obige Formel errechnete Molekulargewicht. Liefert bei der Oxydation nach D. (l. c.) Formaldehyd; 3-Methoxybenzaldehyd war nicht nachweisbar. Hydrochlorid, $C_{21}H_{23}O_5N + HCl + 0,5 H_2O$, Krystalle, färbt sich beim Trocknen über P_2O_5 bei 130° unter 2 mm Druck schwach gelblich. Eine 0,22 mol. Lsg. des Hydrochlorids in W. zeigt pH 5,38 bei 25°; die daraus errechnete bas. Ionisationskonstante $K_b = 1,3 \cdot 10^{-5}$. $C_{21}H_{23}O_5N + HCl + C_2H_5OH$, Krystallpulver aus absol. A., F. 192—193°. — Hydrobromid, $C_{21}H_{23}O_5N + HBr + 0,5 C_2H_5OH$, Krystalle, F. 185—188° (Zers.); Hydrojodid, $C_{21}H_{23}O_5N + HJ + C_2H_5OH$, Krystalle, spaltet bei 100° über P_2O_5 A. ab u. schm. dann bei 192—194° (Zers.); Methyljodid, $C_{21}H_{23}O_5N + CH_3J$, Krystallpulver, F. 205—206°; Pikrat, $C_{21}H_{23}O_5N + C_6H_3O_7N_3$, F. 207—208°; Aurichlorid, $C_{21}H_{23}O_5N + HAuCl_4 + H_2O$, granatrote Krystalle, F. 187° (Zers.). — $C_{21}H_{23}O_5N$, aus vorst. Salz beim Erhitzen auf 100° über P_2O_5 . Anhydromethochlorid, aus α -*Fagarin* u. $POCl_3$ anfangs bei Zimmertemp., danach bei 110°, Krystalle aus 2%ig. HCl, F. 205° nach vorhergehender Braunfärbung u. Zers.; spaltet beim Trocknen über P_2O_5 im Vakuum 2 Moll. H_2O ab. — *Fagarin II*, aus den Rückständen nach der Abtrennung von α -*Fagarin*, $C_{21}H_{23}O_5N$, Nadeln von bitterem Geschmack aus „Cellosolve“, A., Essigester oder Bzl., F. 198—199°. Ist in Chlf. nicht opt. aktiv; gibt positiven LABAT-Test für Methylendioxygruppen (LABAT, Bull. soc. chim. ind. [4] 5. [1909.] 745). Löst sich in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe, die langsam in Purpurrot übergeht. Ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen im Bzl. ergaben das errechnete Mol.-Gewicht. Aurichlorid, $C_{21}H_{23}O_5N$, orangefarbene, körnige Substanz, F. 218—219°; Methyljodid, $C_{21}H_{23}O_5N + CH_3J$, Krystallpulver, F. 234° (Zers.); Ausbeute 99%; wenig lösl. in heißem W. u. heißem A.

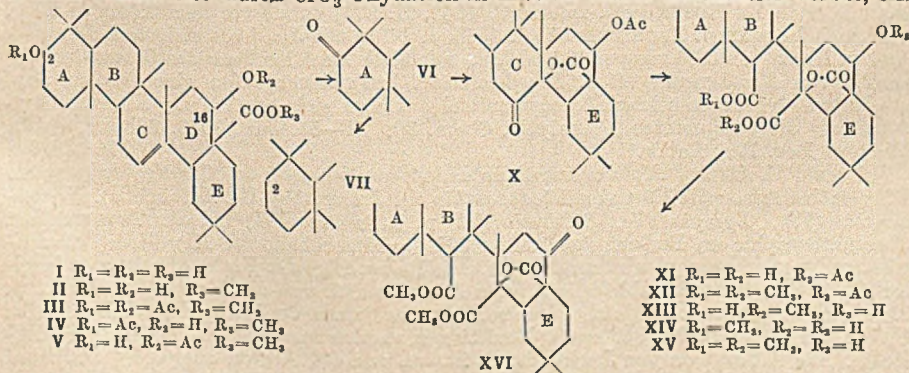
—*Anhydromethochlorid*, blaßgelbe Schuppen aus 2%ig. HCl, F. 210—215° nach vorbergehendem Sintern u. Braunfärbung, färbt sich am Licht rot. *Hydrochlorid*, C₂₁H₂₆O₅N + HCl + 0,5 H₂O, mikrokristalline Nadeln aus A. + Ac., F. 200 bis 202° (Zers.), schm. bei raschem Erhitzen bei 215° (Zers.); *Hydrobromid*, C₂₁H₂₆O₅N + HBr + 0,5 H₂O, F. 208—210° (Zers.); *Pikrat*, C₂₁H₂₃O₅N + C₆H₃O₇N₃, hellgelbe mikrokristalline Nadeln, F. 214°. — *Fagarin III*, C₂₂H₂₆O₄N, aus den Mutterlagen nach der Abtrennung von Fagarin II, Prismen aus A., F. 181—183°, [α]_D²⁷ = —300° (112,4 mg; 10,00 ml Chlf.), —3,37° (l = 1). Die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist farblos u. färbt sich nicht beim Erhitzen; gibt negativen LABAT-Test. *Hydrochlorid*, C₂₂H₂₆O₄N + HCl, Nadeln, F. 223—224° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1030—34. März 1949. Pasadena 2, Calif., Labor. of Gordon A. Alles, Ph. D.) 117.3700

B. Bischof und O. Jeger, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 130. Mitt. *Herstellung von Δ^{12,13}-2,7-Dioxyoleanen*, ausgehend von *Sumaresinolsäure*. (129. vgl. C. 1949. I. 799.) Die im Sumatrabenzoecharz vorkommende *Sumaresinolsäure* (I), eine 7-Oxyoleanolsäure, wurde entsprechend nebenst. Formelbildern in das Δ^{12,13}-2,7-Dioxyoleanen (V) umgewandelt. Dieses bisher unbekannte Triterpenolid wird durch das 2-Monoacetat (VI) charakterisiert, das von CrO₃ zu Δ^{12,13}-2-Acetoxy-7-ketooleanen (VII) oxydiert wird.



Versuche (Alle FF. sind kor., [α]_D in Chlf.): *Diacetylsumaresinolsäurechlorid* (III), aus Diacetylsumaresinolsäure (Ruzicka u. Mitarbeiter, C. 1945. I. 665) mit SOCl₂. — *Diacetylsumaresinolaldehyd* (IV), C₃₄H₅₂O₅, aus rohem III mit Pd-BaSO₄-H₂ in Xylol, 100°, 7½ Stdn., nach Chromatographie an Al₂O₃ Nadeln aus Chlf.-Methanol, im Hochvakuum bei 165° 2mal sublimiert, F. 192—193°, [α]_D = +15,7°. *Semicarbazon*, C₃₅H₅₅O₅N₃, aus rohem, nachacetyliertem IV mit Semicarbazidacetat, nach Chromatographie Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. 273—274°, [α]_D = —2,8°. — Δ^{12,13}-2,7-Dioxyoleanen (V), C₃₀H₅₀O₂, aus vorst. mit NaOC₂H₅, 200°, über Nacht nach Chromatographie Umlösen aus Aceton-W. u. Sublimation im Hochvakuum bei 200°, F. 271—272°, [α]_D = +68°. *2-Monoacetat des V* (VI), C₃₂H₅₂O₃, aus V mit Essigsäureanhydrid-Pyridin über Nacht, 20°, nach Chromatographie, Umlösen aus Chlf.-Methanol u. Sublimation bei 200° im Vakuum F. 252—253°, [α]_D = +40°. — Δ^{12,13}-2-Acetoxy-7-ketooleanen (VII), C₃₂H₅₀O₃, aus VI in Bzl. mit CrO₃ in Eisessig, 5 Stdn., 20°, nach Chromatographie Kristalle aus Chlf.-Methanol, F. 256—256,5°. (Helv. Chim. Acta 31. 1205—08. 2/8. 1948. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) 197.2164

O. Jeger, B. Bischof und L. Ruzicka, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 131. Mitt. *Über die oxydative Spaltung des Ringes C in der 2-Desoxyechinocystsäure*. (130. vgl. vorst. Ref.) *Echinocystsäure* (I) wurde in *2-Desoxyechinocystsäure* (VII) umgewandelt u. diese stufenweise durch CrO₃-Oxydation in mehrere bisher unbekannte Verbb., ein



Acetylketoalacton (X), ein Acetyldisäurelacton (XI) u. ein Ketodisäuredimethylesterlacton (XVI), verwandelt, wovon das letztere weiter abgebaut werden soll. II wurde aus I über den *Diacetylchinocystsäuremethylester* (III) durch partielle Verseifung mit methanol. HCl gewonnen.

Versuche (Alle FF. sind kor., $[\alpha]_D$ in Chlf.): 16-Acetylcystinsäuremethyl-ester (V), C₃₃H₅₂O₆, aus Diacetylcystinsäuremethyl-ester (III) durch Kochen in Bzl.-Methanol mit konz. HCl, 1½ Stdn., nach Chromatographie Krystalle aus CH₂Cl₂ + PAc., F. 198—199°. — 2-Keto-16-acetylcystinsäuremethyl-ester (VI), aus V mit CrO₃ in Eisessig, 1½ Stdn., 20°, kryst. nicht. — Oxim, C₃₃H₅₁O₆N, Krystalle aus CH₂Cl₂ + Methanol, F. 246—247°, $[\alpha]_D = -128^\circ$. — 2-Desoxychinchinonsäure (VII), C₃₀H₄₈O₃, aus amorphem VI mit NaOC₂H₅ u. Hydrazinhydrat, über Nacht, 200°, Nadeln aus Dioxan + W., nach Sublimation im Hochvakuum bei 200°, F. 288—289°, $[\alpha]_D = +46^\circ$ (im Dioxan). — Methyl-ester (VIII), C₃₁H₅₀O₃, aus VII mit CH₂N₂, nach Chromatographie Nadeln aus Methylchlorid + Bzl., F. 196—197°, $[\alpha]_D = +41^\circ$. — 2-Desoxy-16-acetylcystinsäure (IX), C₃₂H₅₀O₄, aus VII mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat in sd. Eisessig, 5 Stdn., Krystalle aus CH₂Cl₂-Methanol, F. 205—206°, $[\alpha]_D = -8^\circ$. — 2-Desoxy-16-acetylglucosyl-lacton C₃₂H₄₈O₅ (X), aus IX mit CrO₃ in Eisessig (mit ca. 2% konz. H₂SO₄), 1 Stde., 95°, aus dem Neutralteil nach Chromatographie Nadeln aus CH₂Cl₂ + Methanol, F. 241—243°, $[\alpha]_D = -50^\circ$. — Oxydisäuremethyl-esterlacton C₃₁H₄₈O₇, (XIII oder XIV), aus X mit CrO₃ in Eisessig (mit ca. 1% H₂SO₄), 1 Stde., 90°, nach Trennung in neutrale, nicht untersuchte, u. saure, nicht krystallisierende Anteile (XI) u. Veresterung der letzteren mit CH₂N₂, Chromatographie, Verseifung u. Abtrennung der (nicht untersuchten) säurelös. Anteile, erneute Chromatographie, Nadeln aus CH₂Cl₂, F. 270—272°, $[\alpha]_D = -18^\circ$. — Dimethyl-ester C₃₂H₅₀O₇, (XV), aus vorst. mit CH₂N₂, Nadeln aus CH₂Cl₂ + Methanol, F. 294—295°, $[\alpha]_D = -24^\circ$. — Ketodisäuredimethyl-esterlacton C₃₂H₄₈O₇ (XVI), aus XV mit CrO₃ in Eisessig, 15 Min., 20°, Nadeln nach Chromatographie aus CH₂Cl₂ + Methanol, F. 246—247°, $[\alpha]_D = -75^\circ$. (Helv. Chim. Acta 31. 1319—24. 2/8. 1948.)

197.2164

P. Karrer, C. Manunta und R. Schwyzer, Über ein Vorkommen von Purinen und einem Pterin in einer Ascidienart (*Microcosmus polymorphus*). Aus 2000 Tieren einer Seescheidenart, *Microcosmus polymorphus*, wurden mit sd. W. 4 g eines Gemisches von 2 Purinen u. eines Pterins extrahiert. Die Extraktion des Gemisches mit verd. warmem wss. NH₃ hinterließ einen alkalilösl. Rückstand, aus dessen alkal. Lsg. mit HCl 2-Amino-6,8-dioxy-purin (I), C₅H₅O₂N₅, ausfiel. I wurde als Naturstoff bisher nicht beobachtet; seine Identität mit der von FISCHER (Ber. dtsch. chem. Ges. 59. [1926.] 2067) dargestellten Verb. wurde durch Desaminierung zu Harnsäure (II), C₅H₄O₂N₄, $\lambda_{\text{min}} 255 \mu\mu$, $\lambda_{\text{max}} 294 \mu\mu$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 700$ (in 0,1nNaOH), u. Guanidinbest. nach Chloroxydation (STOCKSTAD u. Mitarbeiter, C. 1948. II. 738) erwiesen. — Durch Behandeln des NH₃-Extrakts mit HCl fiel II aus; in der Lsg. verblieb ein gelbes Pigment von starker blauer Fluorescenz, das nach Anreicherung durch die mikrochem. Meth. von BECKER u. SCHÖPF (C. 1936. II. 3114) als Xanthopterin (III) erkannt wurde. — Im Rohprod. (4 g) verhalten sich die Mengen an I:II:III wie 100:150:2. Einzelheiten über die Fluorescenz u. die Absorptionsspektren des III in verschied. Lsgg. u. bei verschied. Autoren vgl. Original. (Helv. Chim. Acta 31. 1214—18. 2/8. 1948. Zürich, Univ., Chem. Institut.)

197.3900

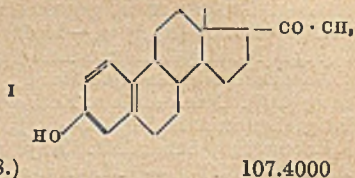
E. M. Bickoff, Chromatographische Trennung von β -Carolinsteroisomeren als Funktion des entwickelnden Lösungsmittels. Die quantitative Behandlung der Chromatographie nach LE ROSEN (vgl. zuletzt C. 1948. II. 376) wurde verwendet, um in Lsgg. von nach POLGÁR u. ZECHMEISTER (C. 1945. I. 1498) mit Jod isomerisiertem β -Carotin (nur in Konz. von 53,6 mg per 100 ml Lsg.) mit Kalk als Adsorbens das Gesamt-trans- β -carotin von Neo- β -carotin B u. Neo- β -carotin U zu trennen. Von einer großen Zahl als Entwickler untersuchter Lösungsmittel erwiesen sich Anethol u. p-Kresolmethyl-äther als die geeignetsten. (Analytic. Chem. 20. 51—55. Jan. 1948. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.)

101.3900

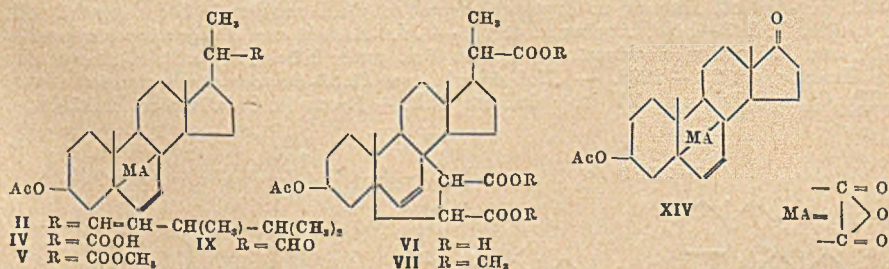
Harold H. Strain, Molekularstruktur und Adsorptionsfolge von Carotinoidpigmenten. Die relative Adsorptibilität von Rhodoxanthin (I), Zeaxanthin (II), Lutein (III), Kryptoxanthin (IV), Lycopin (V), β -Carotin (VI) u. α -Carotin (VII) bei der TSWERTSchen Chromatographie an Puderzucker, Celite 501 (=hitzebehandelte Kieselerde) u. aktiviertem Magnesiumoxyd wird untersucht. Die Reihenfolge der Farbstoffe im entwickelten Chromatogramm ist abhängig 1. vom Adsorbens, 2. von der Konst. der Verb. u. 3. vom Lösungsmittel. Puderzucker adsorbiert aus Bzn. in der Reihenfolge I, II, III, IV, V, VI, VII, d. h. die Verb. mit O-Funktionen werden fester adsorbiert als die KW-stoffe. Die Adsorption von I wird durch Zusatz von 4% Aceton oder 0,5% Propanol verändert, I erscheint dann zwischen IV u. V. Diese Erscheinung steht in Analogie zur Verschiebung des Absorptionsspekt. von I in verschied. Lösungsmitteln. — An MgO bestimmt die Zahl der konjugierten Doppelbindungen die Adsorptionsfestigkeit. Die Reihenfolge ist: I, V, II, III, IV, VI, VII. (J. Amer. chem. Soc. 70. 588—91. Febr. 1948. Washington, Carnegie Inst., Div. of Plant Biol.)

356.3900

Léon Velluz und G. Muller, *Ein dem Östron verwandtes Methylketon*. Analog der Darst. von *Progesteron* (BUTENANDT u. SCHMIDT-THOMÉ, C. 1939. I. 1768) wurde aus Östronacetat über das *Cyanhydrin* (F. 196—197°; $[\alpha]_D = +21^\circ$, $c = 1$ in Chlf.), das *ungesätt. Nitril* (F. 114,5—115,5°; $[\alpha]_D = +71^\circ$, $c = 0,7$ in Chlf.) u. das *ungesätt. Methylketon* (F. 225°; $[\alpha]_D = +115^\circ$, $c = 0,2$ in Chlf.) das gesuchte *Methylketon* (I) erhalten: F. 254°; $[\alpha]_D = +150^\circ$ ($c = 0,4$ in Chlf.). (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 411. 2/2. 1948.)



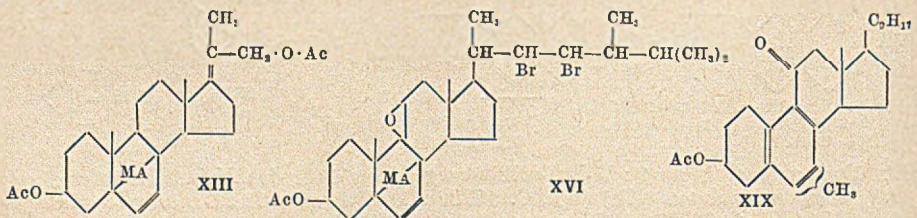
Werner Bergmann und Philip G. Stevens, *Untersuchungen über die Umwandlung von Ergosterin in Nebennierenrindenhormone*. Ergosterin (I) scheint für die Darst. von Nebennierenrindenhormonen ein gutes Ausgangsmaterial zu sein, weil die 22.23-Doppelbindung eine leichte Abspaltung der Seitenkette gestatten wird, ohne daß die konjugierten Doppelbindungen im Ring B angegriffen werden, u. weil I leicht in Derivv. übergeführt werden kann (z. B. Dehydroergosterin), deren Doppelbindung bei C-11 die Einführung von O₂ erlauben wird. Ersteres geschieht über mehrere Zwischenprodd. durch Oxydation des nach INHOFFEN (vgl. C. 1934. I. 1054) mit *Maleinsäureanhydrid* (MA) geschützten *Ergosterinacetats* (II) mit Ozon. (Benzopersäure oxydiert II nur zum 22.23-Oxydoergosterinacetat-MA-Addukt). Aus II entsteht zunächst ein nicht isoliertes Ozonid (III), das sofort zu dem MA-Addukt von 3(β)-Acetoxy-bis-nor-5.7-choladiensäure (IV) oxydiert wurde. Diese wurde als *Methylester* (V) identifiziert. V spaltet beim Schütteln mit NaOH den MA-Ring auf u. hydrolysiert dabei die 3-Acetoxygruppe. Es entsteht eine Tricarbonsäure (VI), die mit Diazomethan einen Triester (VII) bildet. V spaltet beim Erhitzen im Vakuum in MA u. 3(β)-Acetoxy-bis-nor-5.7-choladiensäuremethylester (VIII), der das typ. Absorptionsspektr. von 5:6; 7:8 ungesätt. Steroiden zeigt. Seine opt. Drehung hat den nach BARTONS Meth. (vgl. C. 1947. 1280) zu erwartenden Wert. — Mit Alkali gibt VIII 3(β)-Oxy-bis-nor-5.7-choladiensäuremethylester (IX). Katalyt. Red. von VIII führt zu 3(β)-Acetoxy-bis-nor-7-choladiensäuremethylester (X). — Red. von III ergibt das MA-Addukt von 3(β)-Acetoxy-bis-nor-5.7-choladien-22-aldehyd (XI), der zu dem MA-Addukt von 3(β)-Acetoxy-20-brom-bis-nor-5.7-choladien-22-aldehyd (XII) bromiert werden kann. Der Ersatz des Broms darin durch Hydroxyl ist ausgeschlossen. Mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr bildet XI das *Enolacetat* von 3(β)-Acetoxy-bis-nor-5.7-choladien-22-aldehyd-MA-Addukt (XIII), das bei der Oxydation wahrscheinlich das 3(β)-Acetoxy-5.7-choladien-17-on-MA-Addukt (XIV) bildet. Die



Einführung des O₂ in die 9:11-Doppelbindung gelang über das MA-Addukt des *Δ⁹-11-Dehydroergosterinacetats* (XV) (vgl. C. 1928. II. 1575) zum 22.23-Dibromdehydroergosterin-MA-Addukt (XVI) mit Benzopersäure. Mit Zn wurde daraus das Brom entfernt u. 9.11-Oxydoergosterinacetat (XVII) erhalten. Ozonisation von XVII, anschließende Oxydation mit CrO₃ u. Behandlung mit Diazomethan geben das MA-Addukt von 3(β)-Acetoxy-9.11-oxydo-bis-nor-5.7-choladiensäuremethylester (XVIII). Bei der therm. Zers. von XVIII entstehen MA u. ein Öl (XIX), das mit Methanol kristallisiert. Das Prod. reagiert leicht mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin, dessen Absorptionsspektr. Ähnlichkeit mit dem von α-Tetralon hat. Vff. vermuten dabei Aromatisierung des Rings B unter Verlust von H₂ u. Wanderung der angularen Methylgruppe von C-10 nach C-5 in Analogie zu INHOFFEN (vgl. C. 1941. I. 1295), WILDS u. DJEBASSI (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1712).

Versuche: MA-Addukt von 22.23-Oxydoergosterinacetat, C₃₂H₄₆O₆, aus Ergosterinacetat-MA-Addukt in Chlf. u. Benzopersäure-Chlf.-Lsg. im Überschuß. Diamant-ähnliche Krystalle aus Methanol, F. 229—231°. — MA-Addukt von 3(β)-Acetoxy-bis-nor-5.7-choladien-22-aldehyd (XI), C₂₈H₃₆O₆. Durch eine Lsg. von Ergosterinacetat-

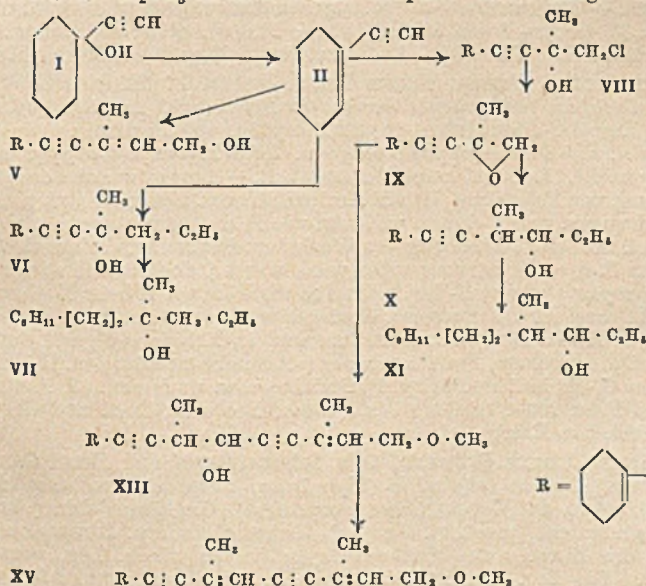
MA-Addukt in Eisessig wird ein 9%ig. Ozonstrom geleitet bei kräftigem Rühren (20°). Dann erfolgt Zusatz von Zn-Staub u. etwas 1%ig. AgNO₃-Lösung. Nach 1 Stde. wird die Lsg. filtriert, in W. gegossen u. der Nd. abfiltriert. Krystalle aus Essigester-PAc., F. 206—208°; $[\alpha]_D^{25} = -15,4^\circ$ (Chlf.); Ausbeute 75%. 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₃₄H₄₀O₉N₄, Krystalle aus Essigester, F. 246°. — MA-Addukt von 3(β)-Acetoxy-bis-nor-5.7-choladiensäuremethylester (V), C₂₉H₃₈O₇, aus XI in Eisessig + CrO₃ in W. + Eisessig (20°). Nach 4 Stdn. Red. des Überschusses an Oxydationsmittel mit Na-Bisulfit, Eingießen in 1nH₂SO₄ (85—88% Ausbeute). Die rohe Säure wird in Ac. gelöst u. mit Diazomethan behandelt. Krystalle aus Eisessig, F. 272°; $[\alpha]_D^{25} = -10,8^\circ$ (Chlf.); Ausbeute 85%. — MA-Addukt von 3(β)-Oxy-bis-nor-5.7-choladiencarbonsäure (VI), C₂₆H₃₄O₆. Eine Ae.-Lsg. der vorst. rohen Säure wird mit 4nNaOH geschüttelt u. angesäuert, Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 277—281° (Zers.). Beim Trocknen im Vakuum entsteht das Anhydrid; Trimethylester des Acetats, C₃₁H₄₄O₈, aus VI mit Diazomethan u. Essigsäureanhydrid. Hexagonale Prismen, F. 184—185°; $[\alpha]_D^{25} = -30,0^\circ$ (Chlf.); Ausbeute 30%. — MA-Addukt von 3(β)-Acetoxy-bis-nor-5.7-choladiensäure (IV), C₂₈H₃₆O₇, aus V unter Rückfluß mit Essigsäureanhydrid (20 Min.), Krystalle aus dem gleichen Lösungsm., F. 260°. — 3(β)-Acetoxy-bis-nor-5.7-choladiensäuremethylester (VIII), C₂₈H₃₆O₄, aus V beim Erhitzen auf 280° bei 20—30 mm, MA dest. dabei über. Red. man auf 230—250° bei 0,001 mm, so erhält man ein öliges Prod., das durch Methanolzusatz in Plättchen aus Methanol kryst., F. 147°; $[\alpha]_D^{25} = -83^\circ$ (Chlf.); Ausbeute 30%. — 3(β)-Oxy-bis-nor-5.7-choladiensäuremethylester (IX), C₂₈H₃₄O₃·H₂O. Eine methylalkoh. Lsg. von VIII läßt man mit methanol. KOH 12 Stdn. im Dunkeln stehen. Lange Nadeln aus Methanol, F. 163—165°, $[\alpha]_D^{25} = -120^\circ$ (Chlf.); Ausbeute 72%. — 3(β)-Acetoxy-bis-nor-7-cholensäuremethylester (X), C₂₈H₃₆O₄, aus VIII durch Red. mit H₂ u. Pt-Schwarz, Krystalle aus Methanol, F. 136°, $[\alpha]_D^{25} = -4,2^\circ$ (Chlf.); Ausbeute 70%. — MA-Addukt von 3(β)-Acetoxy-20-brom-bis-nor-5.7-choladien-22-aldehyd (XII), C₂₈H₃₅O₆Br. Man läßt langsam eine 1%ig. Brom-Eisessig-Lsg. zu einer Lsg. von XI in Eisessig bei Belichtung tropfen, Krystalle aus Essigester-PAc., F. 180°. — MA-Addukt des Enolacetats von 3(β)-Acetoxy-bis-nor-5.7-choladien-22-aldehyd (XIII), C₃₀H₃₈O₇, aus XI mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr unter N₂ bei 175° (5 Stdn.), nadelähnliche Prismen aus Essigester-PAc., F. 189—190°, Ausbeute 60%. — Ozonisation von XIII: Durch eine kräftig gerührte Lsg. von XIII in Eisessig wird ein Ozonstrom geleitet (20°), Zn-Staub u. AgNO₃-Lsg. zugesetzt u. das Reaktionsgemisch filtriert u. in W. gegossen. Der Nd. wird in 3 Stdn. mit CrO₃ + Essigsäure behandelt, reguläre Plättchen von der Formel C₂₅H₃₀O₆ aus Eisessig, F. 287°. — Dehydroergosterinacetat. Hg-Acetat, Eisessig u. Ergosterinacetat in Chlf. werden 18 Stdn. geschüttelt, Krystalle, F. 143—146°, Ausbeute 43%. — MA-Addukt von Dehydroergosterinacetat (XV), aus Dehydroergosterinacetat u. MA in Bzl. unter Rückfluß (4 Stdn.), Krystalle aus Eisessig, F. 228—229°. — MA-Addukt von 22.23-Dibromdehydroergosterinacetat (XVI), C₃₄H₄₆O₆Br₂, aus XV in eiskaltem Chlf. + Brom in Chlf. unter Eiskühlung,



Krystalle aus Aceton-Methanol, F. 235—236°, $[\alpha]_D^{25} = +68,8^\circ$, Ausbeute 73%. — MA-Addukt von 22.23-Dibrom-9.11-oxidoergosterinacetat, C₃₄H₄₆O₆Br₂, aus XVI in Chlf. mit 0,252 n Benzoesäure-Chlf.-Lsg. (6 Tage, 4°), Krystalle aus Aceton-Methanol, F. 216—217°, Ausbeute 80%. — MA-Addukt von 9.11-Oxidoergosterinacetat (XVII), C₃₄H₄₆O₆, aus dem vorigen Prod. in Eisessig u. Zn-Staub, Krystalle aus Eisessig, F. 220 bis 221°, Ausbeute 70%. — MA-Addukt von 3(β)-Acetoxy-9.11-oxido-bis-nor-5.7-choladiensäuremethylester (XVIII), C₂₉H₃₈O₈, durch Ozonisation von XVII in Eisessig u. Behandlung mit Diazomethan, glitzernde Prismen aus Essigsäure, F. 270—271°, Ausbeute 42%. — Therm. Zers. von XVII in kleinen Portionen bei 10 mm u. 275—285° (15—20 Min.), bis kein MA mehr übergeht. Dann Verminderung auf 0,001 mm u. 200°. Das Öl kryst. aus Methanol, Prismen, F. 137—139°, Ausbeute 15—30%. Analyse stimmt mehr für C₃₀H₄₂O₈ als für C₃₀H₄₄O₈. Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon hat Absorptionsmaxima bei 257 mμ (log E = 3,96) u. 305 mμ (log E = 3,37). (J. org.

Chemistry 13, 10—20. Jan. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.) 474.4000

Harry Sobotka und J. D. Chanley, *Analoge von Vitamin A*. Im Zusammenhang mit Verss. zur Darst. von Vitamin A aus einfacheren Ausgangsmaterialien (vgl. MILAS u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1829) wird die Synth. des *Methyläthers des Tris-nor-bis-dehydrovitamins A (XV)* beschrieben. Das als Ausgangsmaterial dienende *1-Äthinylcyclohexanol (I)* liefert bei der Dehydratation über Al_2O_3 *1-Äthinylcyclohexen (II)*. Die aus II mit $C_2H_5 \cdot MgBr$ dargestellte GRIGNARD-Verb. setzt sich mit Chloraceton um unter Bldg. von *4-Chlor-3-methyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-butin-(1)-ol-(3) (VIII)*. VIII liefert beim Behandeln mit NaOH in Ae. *3,4-Epoxy-3-methyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-butin-(1) (IX)*. Letztgenannte Verb. gibt mit der GRIGNARD-Verb. des Methyläthers des β -Äthinylcrotonalkohols den *9-Methyläther des 3,7-Dimethyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-nonen-(7)-din-(1,5)-diols-(4,9) (XIII)*. Aus IX entsteht mit $C_2H_5 \cdot MgBr$ *3-Methyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-hexin-(1)-ol-(4) (X)*. Das aus X durch Hydrierung gewonnene *3-Methyl-1-cyclohexylhexanol-(4) (XI)* läßt sich mit $K_2Cr_2O_7$ zu *3-Methyl-1-cyclohexylhexanon-(4) (XII)* oxydieren. Aus der GRIGNARD-Verb. von II u. Pentanon-(2) bildet sich ein mit X isomerer Alkohol [*3-Methyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-hexin-(1)-ol-(3) (VI)*], der indessen kein Phenylurethan liefert u. dessen Perhydrierungsprod. sich nicht mit $K_2Cr_2O_7$ oxydieren ließ. XIII wurde mit HBr in das entsprechende Bromid übergeführt, das beim Kochen mit K_2CO_3 in Aceton HBr abspaltet unter Bldg. von XV.



Versuche: Alle Rkk. wurden unter N_2 ausgeführt. In Klammern (λ_{max} ; ϵ_{max}). *1-Äthinylcyclohexanol (I)*, F. 28—30°, Kp.₁₁ 72,5—73°, $n_D^{25} = 1,4810$. — *1-Äthinylcyclohexen (II)*, beim Leiten von I durch ein mit aktiviertem Al_2O_3 gefülltes Rohr bei 190—200°, Kp.₁₂ 38—40°, $n_D^{20} = 1,4955$ —1,4970 (223; 10,400). — *1-[Cyclohexenyl-(1)]-butin-(1)-ol-(3) (III)*, $C_{10}H_{18}O$, aus II beim Kochen mit $C_2H_5 \cdot MgBr$ in Ae. u. Umsetzung der erhaltenen GRIGNARD-Verb. mit Acetanhydrid bei -60°, Kp.₁₂ 118 bis 119°, $n_D^{20} = 1,5265$ (274 $\mu\mu$; 9,500). Besitzt einen süßen, zu Tränen reizenden Geruch. Polymerisiert sich beim Aufbewahren; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{16}ON_3$, Krystalle aus 75%ig. A., F. 132,5—133° (285 $\mu\mu$; 14,500). Färbt sich beim Aufbewahren gelb; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}O_5N_4$, aus 95%ig. A., F. 147—148°. — *Trityläther des Butanol-(1)-ons-(4) (IV)*, $C_{22}H_{32}O_2$, aus Butanonol beim Erhitzen mit Triphenylmethylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad, Plättchen aus 95%ig. A., F. 90—91°; Ausbeute 87%. Wenig lösl. in Ae. — *3-Methyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-pentin-(1)-en-(3)-ol-(5) (V)*, $C_{12}H_{20}O$, aus IV u. Cyclohexenyl-(1)-äthynylmagnesiumbromid in Ae. u. Zers. des zühen Reaktionsprod. mit 20%ig. H_2SO_4 in 50%ig. A., Kp.₃₀ 122—124°, $n_D^{20} = 1,5458$ (263 $\mu\mu$; 13,700); Ausbeute 10%. — *4-Chlor-3-methyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-butin-(1)-ol-(3) (VIII)*, aus Cyclohexenyl-(1)-äthynylmagnesiumbromid u. Chloraceton in Ae.,

zähe Fl., Kp._{1,7} 115—117°, Kp._{0,35} 107°, $n_D^{24} = 1,5280$ (227 m μ ; 14,500). Färbt sich beim Aufbewahren schwach gelb. — 3.4-Epoxy-3-methyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-butin-(1) (IX), C₁₁H₁₄O, aus VIII u. NaOH in Ae., Kp._{1,0} 85°, $n_D^{25} = 1,5150$ (230 m μ ; 12,500). — 3-Methyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-hexin-(1)-ol-(4) (X), C₁₃H₂₀O, aus IX u. C₂H₅-MgBr in Ae. bei 0°, Kp._{0,85} 105—106°, $n_D^{25} = 1,5109$ (228,5 m μ ; 13,900); Ausbeute 40%; Naphthylurethan, C₂₄H₂₇O₂N, Krystalle aus Isopropyläther, F. 130—130,5°. — 3-Methyl-1-cyclohexylhexanol-(4) (XI), C₁₃H₂₆O, aus X bei der Hydrierung in Ggw. von PtO₂ in Essigsäure, Kp._{1,7} 107—108°, $n_D^{25} = 1,4650$. — 3-Methyl-1-cyclohexylhexanon-(4) (XII), aus XI bei der Oxidation mit K₂Cr₂O₇ in H₂SO₄, bei 60°, Kp._{1,11} 92—94°, $n_D^{25} = 1,4665$. — 3-Methyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-hexin-(1)-ol-(3) (VI), C₁₃H₂₀O, aus Cyclohexenyläthynyl-(1)-magnesiumbromid u. Pentanon-(2) in Ae. bei Zimmertemp., Kp._{1,2} 105°, Kp._{0,0} 96°, $n_D^{25} = 1,5015$ (227 m μ ; 13,800); Ausbeute 48%. Nebenher entstand eine geringe Menge einer bei 88—90° (1,5 mm) sd. Verb., $n_D^{25} = 1,5169$ (263 m μ ; 13,900). — 3-Methyl-1-cyclohexyl-(1)-hexanol-(3) (VII), C₁₃H₂₆O, aus VI bei der Hydrierung bei Ggw. von PtO₂ in Essigsäure, Kp._{1,11} 100°, $n_D^{25} = 1,4638$. — 9-Methyläther des 3.7-Dimethyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-nonen-(7)-din-(1.5)-diols-(4.9) (XIII), C₁₈H₂₄O₂, aus dem Methyläther von 3-Methylpenten-(2)-in-(4)-ol-(1) bei der aufeinanderfolgenden Umsetzung mit C₂H₅-MgBr u. IX in Ae., Kp._{0,03} 75—80°, $n_D^{27} = 1,5318$ (227 m μ ; 25,000); Ausbeute 10%. — Tris-nor-bis-dehydrovitamin A-methyläther [9-Methyläther des 3.7-Dimethyl-1-[cyclohexenyl-(1)]-nonadien-(3.7)-din-(1.5)-ol-(9)] (XV), C₁₈H₂₂O, aus XIII u. HBr in Ae. + Pyridin bei -30° u. Kochen des erhaltenen Bromids mit K₂CO₃ in Aceton, Kp._{0,01} 48°, $n_D^{27} = 1,5855$ (315 m μ ; 22,000). Zers. sich beim Aufbewahren. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3914—18. Nov. 1948. New York 29, N. Y.) 117.4000

Malcolm Gordon, Joanne Macow Ravel, Robert E. Eakin und William Shive, *Formylolinsäure, ein funktionelles Derivat der Folsäure*. Auf der Suche nach Überträgern der Einzel-C-Atomeneinheit in der Biosynth. von Purinen wurde aus *p*-Aminobenzoylehistidin, α . β -Dibrompropionaldehyd u. 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin Pteroylhistidin dargestellt. Es besaß keine Wirksamkeit. — Ferner wurde Formylolinsäure (I) durch Erhitzen von Folsäure (II) mit Ameisensäure u. Essigsäureanhydrid dargestellt. Im Wachstumsvers. war I ebenso wirksam wie II an *Streptococcus faecalis* u. *Lactobacillus casei*. Bei der Aufhebung der Wachstumshemmung, die durch 7-Methylolinsäure (III) an *S. faecalis* hervorgerufen wird, war I jedoch 30mal so wirksam wie II. Synthet. Rhizopterin war zwei- bis dreimal so wirksam wie II beim Enthemmen von III. Gegenüber *L. casei* ist I nur um ein Geringes wirksamer als II. — Die Giftigkeit der III wird durch Erhitzen mit Ameisensäure um ein Mehrfaches gesteigert. — Es wird gefolgert, daß die biochem. Funktionen der *p*-Aminobenzoensäure- u. II-Deriv. die Einführung einer C₁-Einheit in Purine, Pyrimidine usw. umfassen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 878—79. Febr. 1948. Austin, Tex., Univ., Biochem. Inst. and Chem. Dep. and Clayton Found. for Res.) 197.4000

Cécile Stora, Jeanne Brigando, Otto Schwartzkopf und Henri Genin, *Über die Einwirkung von Dichlordiäthylsulfid (Yperit) auf Proteide*. Am Beispiel einer Reihe von Eiweißkörpern wie Casein (Phosphorprotein), Oxyhämoglobin (Chromoprotein), Hefezymonucleinsäure (prosthet. Gruppe), Serumalbumin u. Serumglobulin, Ovalbumin, wird die Einw. von Dichlordiäthylsulfid in alkoh. Lsg. vorzugsweise bei 40° studiert. Die Lsg. des Yperits wird entweder zur gepufferten wss. Lsg. des Proteids bei einem p_H von 7—8 zugesetzt u. das p_H durch Zugabe von Soda konstant gehalten, oder der ungepufferten Lsg. des Proteids zugefügt u. die Veränderung des p_H colorimetr. verfolgt. Die Reaktionsprodd. werden durch Zentrifugieren u. Fällen mit Aceton oder A. isoliert u. ausgiebig (8 Tage) mit A. u. Ae. zur völligen Entfernung von etwa adsorbiertem Yperit gewaschen u. auf ihren Geh. an Cl u. S untersucht. Die Reaktionsprodd. haben höheren Cl- u. S-Geh. als die Ausgangsstoffe u. sind meist sehr wenig lösl. in W., Säuren u. verd. Alkalen. Das Verhältnis Cl: S liegt bei ihnen nahe bei 1, mit Ausnahme der Zymonucleinsäure, bei der es annähernd bei Null liegt. Dieses Verhältnis beweist die chem. (nicht adsorptive, in welchem Falle das Verhältnis Cl: S = 2,2 sein müßte) Bindung des Yperits nach R-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Cl u. R-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-R, vermutlich an die bas. N-Atome des Lysins, Arginins u. Histidins. Offenbar spielt die chem. Bindung des Yperits u. die damit verbundene (selbst in stark gepufferten Lsgg.) sehr rasche Veränderung des p_H eine Rolle bei der Blasenbildg. durch Yperitschädigungen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 334—43. März/April 1948.) 430.4010

Oskar Lang, *Über die Zusammensetzung des Sericins*. Von dem beim Entleimen der Seide in großer Menge (20—30% der Kokonhülle) anfallenden Gerüstweiß „Sericin“ fehlt bis heute eine ausreichende Aufklärung über Aufbau u. Zusammensetzung. Bes.

bemerkenswert sind dessen Beständigkeit gegenüber Fermenten des Verdauungstraktes u. der ungewöhnlich hohe Geh. an Oxyaminosäuren. Bisher sind nicht einmal 50% der vorhandenen Aminosäuren sicher ermittelt. Außerdem ist die Frage über den Aufbau des Sericins aus einem oder mehreren Eiweißkörpern umstritten. So wird das Vork. von 2 Fraktionen, nämlich der Sericintypen B u. des leichter lösl. Sericins A angenommen. Vf. stellt nach dem Verf. von MOSHER (C. 1932. II. 944; 1934. II. 162) durch Fällung bei pH 4,1 u. A.-Fällung 2 Sericintypen her. Sie zeigen äußerlich u. im physikal. Verh. auffallende Unterschiede. So ist in kaltem W. B nicht, A aber leicht löslich. Der N-Geh. von A beträgt 16,2% mit 5,7% Asche, der N-Geh. von B 17,5% mit 1,8% Asche. Charakterist. Unterschiede ergibt erst die quantitative Best. der einzelnen Aminosäuren. Befunde von ABDERHALDEN u. ZUMSTEIN (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 207. [1932.] 141) über das Vorhandensein von 0,35% S in beiden Fraktionen u. von Tryptophan werden bestätigt u. quantitativ ergänzt. Tryptophan (1%) u. Prolin (etwa 3%) sind nur in der B-Komponente nachweisbar. Histidin (1%) ist dagegen nur in der A-Komponente. Diese ist auch ärmer an Arginin u. Tyrosin. Die Summe der Oxyaminosäuren (geschätzt nach colorimetr. Verf.) scheint ziemlich gleich zu sein (46% bei A- u. 42% bei B-Komponente). Sericin ist also sicher ein Gemisch von wenigstens 2 verschied. Eiweißkörpern. — Zur ungefähren summar. Ermittlung der Oxyaminosäuren dient die Rk. der desaminierten Oxyaminosäuren (mit Ausnahme von Oxyprolin) mit Resorcin bzw. Naphthoresorcin u. konz. H₂SO₄, die zu tief weinroten Färbungen führt. Die übrigen Aminosäuren geben dabei gar keine oder schwach bräunliche oder grünliche Tönungen. Diese Meth. entwickelte RAPAPORT (Biochem. Z. 289. [1937.] 406) für eine quantitative Best. von Serin, wobei aber nach den Erfahrungen des Vf. bei der Beseitigung der Amino dicarbonsäuren beträchtliche Verluste auftreten. Es wird daher zur Gesamtbest. der Oxyaminosäuren das mit Tierkohle gereinigte Hydrolysatgemisch verwendet. (Biochem. Z. 319. 283—89. 1949. Celle, Reichsanst. für Kleintierzucht.)

248.4010

K. Freudenberg, Organische Chemie. 6. Aufl. Heidelberg: Quelle u. Meyer. 1948. (232 S.) = Hochschulwissen in Einzeldarstellungen. DM 6,80.

Kurt Hellmich, Organische Chemie. Ein Repetitorium in Frage u. Antwort für Studierende. München: Filsler. 1948. (167 S.) 8°. DM 4,20.

Paul Karrer und Ernst Jucker, Carotinoide. Basel: Birkhäuser. 1948. (388 S.) 8° = Lehrbücher u. Monographien aus d. Gebiete d. exakten Wissenschaften. 17 = Chemische Reihe Bd. 3. sfr. 39,—.

Carl Naegeli, Grundriß der organischen Chemie. 16. Aufl. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage; Leipzig: Thieme. 1948. (VIII + 457 S.) DM 16,—.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie u. Biochemie.

Hermann Druckrey und Karl Küpfmüller, *Quantitative Analyse der Krebsentstehung*. Durch quantitative Verss. an 700 Ratten kamen Vf. zu dem Ergebnis, daß der Farbstoff „Buttergelb“ bei dauernder Zufuhr auch in kleinsten Dosen schädlich ist. Zur Erzeugung der Lebergeschwülste war eine bestimmte Gesamtdosis (1000 mg) erforderlich, unabhängig von der Zeit, auf die sie verteilt wird (34 Tage—1 Jahr). In diesem Zeitintervall war die Latenzzeit der Höhe der täglichen Dosis umgekehrt proportional. Bei längerer Behandlungszeit (> 800 Tage) war die krebsauslösende Gesamtdosis geringer (705—400 mg), was auf Altersdisposition hinwies. Die Streuung bei den Resultaten war auffallend gering (10%). Die Effekte aller kleinsten Einzeldosen bleiben während der ganzen Lebenszeit bestehen u. addieren sich. Sie müssen also auf neuentstandene Zellen übertragbar sein, d. h. erblichen Charakter haben. Ein unterschwelliger cancerogener Effekt kann dann im Alter überschwellig werden u. scheinbar „spontan“ zu Krebs führen. Der Wirkungsmechanismus läßt sich durch Formeln wiedergeben, wie sie der „Treffertheorie“ (BLAU u. ALTENBURGER, Z. Physik 12. [1923.] 315) zugrunde liegen. Diese Formeln geben neue Möglichkeiten zum Verständnis der Altersdisposition u. der Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Krebsentstehung auch von der relativen Größe des betreffenden Organs abhängt. Vf. stellen ihre „Rezeptoretheorie“ der „Mutationstheorie“ der Krebsblg. gegenüber. Der Umfang der cancerogenen Erbänderung der Zelle muß größer sein als bei einer Genmutation, um eine genügende Autonomie der betroffenen Zellen im Gewebe zu bewirken. (Z. Naturforsch. 3b. 254—66. Juli/Aug. 1948. Freiburg/Breisgau, Univ., Chirurg. Klinik; Stuttgart.) 273.4160

Friedrich-Karl Erichsen, *Über den Wirkungsmechanismus carcinogener Substanzen*. Vf. weist auf die chem. u. physikal. Ähnlichkeiten (Lipoidlöslichkeit) der Narkotica u. carcinogener Substanzen, speziell des 3,4-Benzpyrens (I), hin u. leitet theoret. ab, daß partielle Zelinarkose u. Anstoß zu plastomatösem Wachstum lediglich quantitative

Unterschiede des gleichen Wirkungsmechanismus darstellen, die auf der hohen (Gasnarkotica) oder geringen (z. B. I) Flüchtigkeit der betreffenden Stoffe beruhen. Zur Auslösung eines echten Tumorzwachstums müßte demnach jeder indifferente lipidlösl. u. damit narkot. wirksame Stoff befähigt sein, vorausgesetzt, daß der betreffende Körper von der Zelle chem. nicht oder kaum angegriffen wird u. auf Grund einer geringen Flüchtigkeit als „Dauernarkoticum“ wirken kann. — Zur experimentellen Stützung dieser Vorstellung wurde die Hemmung allerg. Zellerk. durch I geprüft u. in Parallele zu der Minderung oder Unterdrückung allerg. Allgemeinerscheinungen in der Narkose gesetzt, um damit den prinzipiell gleichen Wirkungscharakter der Zellnarkose zu zeigen. Die gleichzeitige Injektion von I + Bovo-Tuberkulinlg. ergab bei gegenüber dem Gift des bovinen Tuberkelbacillus allerg. Kühen eine deutlich schwächere Rk. als die alleinige Injektion des Tuberkulins am gleichen Tier. Zur Auslösung eines Tumors kommt es danach dann, wenn bei einer einzelnen Zelle das materielle Substrat ihrer „Gedächtnisfunktion für ihre Aufgaben im Rahmen des Gesamtorganismus“ durch Narkose irreversibel blockiert wird. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 615—20. Okt. 1948.) 439.4160

H. Güthert, *Vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung von Urethan und Colchicin auf den Mäuseasciteskrebs*. Das experimentelle Ascitescarcinom der Maus wird von Urethan infolge seiner besseren Verträglichkeit therapeut. günstiger beeinflusst als von Colchicin. Rezidive nach Aussetzen der Behandlung waren meist nicht mehr beeinflussbar, Dauererfolge u. völlige Heilung konnten mit keinem Mittel erzielt werden. — In cytolog. Studien erwiesen sich Colchicin u. Urethan als Mitosegifte, u. zwar lag das Maximum der Wrkg. (Hemmung der Metaphase) etwa bei 9 Stunden. Chromosomenverklumpungen fanden sich bei beiden Vergiftungsformen, während spritzerartige Chromosomenzersprengungsfiguren nur nach Colchicin nachweisbar waren. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 625—27. Okt. 1948. Erfurt, Stadt. Krankenanstalten.) 439.4160

Ella Thea Smith, *Exploring biology*. 3rd ed. New York: Harcourt. (618 S.) \$3,28.

E₂. Enzymologie. Gärung.

A. K. Balls, M. K. Walden und R. R. Thompson, *Eine kristallisierte β -Amylase aus süßen Kartoffeln*. Die Herst. eines amylyolyt. wirksamen Proteins aus süßen Kartoffeln erfolgt nach BALLS u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 163. [1946.] 571). Bei Verfolgung der Arbeiten von GORE u. JOSZA (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 24. [1932.] 102) fanden Vf., daß diese Kartoffeln fast nur β -Amylase enthalten. Es wird eine Meth. zur Reinigung u. Krystallisation dieser Amylase (Abb. der Krystalle) beschrieben. Eine begleitende Phosphatase sowie Kohlenhydrate verschwinden nach mehrmaligem Umkrystallisieren. Die kryst. β -Amylase enthält: 6% Arginin, 7,0 Tyrosin, 0,79 Cystin + Cystein (als Cystin), 4,32 Methionin, 0,83 Amino-N, 1,18 Amid-N, 14,8 Protein-N, 15,1 Gesamt-N, 0,66 Asche. — Die Asche besteht aus denselben Bestandteilen, die in Leitungswasser gefunden werden. Eine lichtabsorbierende prosthet. Gruppe ist nicht vorhanden. Die für die Wrkg. wichtigen -S-S- sowie -SH-Gruppen scheinen maskiert zu sein; der größte Teil liegt als -SH- in nativem Protein vor. Die Aktivitäts-pH-Kurve verläuft sehr flach, mit flachem Maximum zwischen pH 4 u. 5. Lösl. Stärke nach LINTNER wird zu 60% gespalten. (J. biol. Chemistry 173. 9—19. März 1948. Albany, U. S. Dep. of Agric.) 266.4210

Henri Belval und Andrée de Grandchamp-Chaudun, *Über die diastatische Hydrolyse der Glucofructosane: Die Natur der freigesetzten Glucose*. Es wird die Hydrolyse der Glucofructosane von Asphodelia, Lycoris u. Narcissus durch Invertase polarimetr. verfolgt (α_1), desgleichen in Parallelsätzen mit Zusatz von wenig Natronlauge (α_2). Die Differenz ($\alpha_1 - \alpha_2$) ist in den ersten Stdn. der Fermenteinw. negativ (Linksdrehung), später positiv (Rechtsdrehung). Das macht das Vorliegen von α -Glucose wahrscheinlich, deren Hauptmenge in den ersten Stdn. der Rk. freigesetzt wird. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 2016—17. 14/6. 1948.) 343.4210

A. M. Altschul, M. L. Karon und Lillian Kyame, *Katalase und Peroxydase in keimenden Baumwollsamensamen*. Vf. untersuchten den Katalase (I)- u. Peroxydase (II)-Geh. während der Keimung von Baumwollsamensamen (Sorte Delfos 651). I wurde durch Best. der O₂-Entw. gemessen, II nach der Meth. von ALTSCHUL u. KARON (Arch. Biochemistry 13. [1947.] 161), nachdem die I durch Pyrogallol zerstört war. Während der Keimung nahm die Menge an extrahierbarer I ab, die an II zu. In einem Falle betrug die I nur noch 18% des Geh. in ruhendem Samen, während die II nach 5tägiger Keimung auf das 21fache gestiegen war. Diese Konzentrationsänderungen erfolgten

in allen Teilen des Keimlings. Die Abnahme an extrahierbarer I war weit größer als die an totaler I. — Vff. nehmen an, daß die I u. a., mit II zusammen, die Menge an freier verfügbarer Oxydationsenergie regeln soll. (Arch. Biochemistry 18. 161—70. Juli 1948. New Orleans, La., Southern Regional Res. Labor.) 273.4210

Alexander L. Dounce und G. Thannhauser Beyer, *Eine neue Methode für die Bestimmung des Enzyms Aldolase*. Die hier neu beschriebene Meth. zur Best. von Aldolase beruht auf colorimet. Best. des Triososphosphates (Umwandlung in Acetaldehyd mit heißer konz. H₂SO₄; Farbbrk. mit p-Oxydiphenyl nach BARKER u. SUMMERSON, C. 1943. I. 2519). — Etwa vorhandene Isomerase kann anscheinend vernachlässigt werden. — Das pH-Optimum liegt bei 7 u. nicht bei 9, wie von HERBERT (C. 1941. I. 1969) angegeben wurde. — Mit dieser Meth. erfolgte Nachw. von I in Leber, Niere, Milz, Pankreas, Muskel, Tumor sowie Plasma von tumortragenden Ratten. Bes. reich sind Zellkerne von Leber u. Niere, wogegen Zellkerne aus Pankreas frei von Enzym sind. — Die Tumoren tragenden Ratten hatten höhere Enzymwerte als n. Tiere, was Beobachtungen von WARBURG u. CHRISTIAN (C. 1943. II. 1636) bestätigt. (J. biol. Chemistry 173. 169—73. März 1948. Rochester, N. V., Univ. of Rochester.) 256.4210

Philip P. Cohen und Mika Hayano, *Die enzymatischen Stufen bei der Harnstoffsynthese*. Die Synth. von Arginin (I) aus Citrullin (II) sowie die Synth. von II aus Ornithin (III) + Harnstoff als Stufe 2 bzw. Stufe 1 des Harnstoffcyclus nach KREBS u. HENSELEIT wurden von COHEN u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 166. [1946.] 239. 251; 170. [1947.] 687) untersucht. Es ergab sich dabei eine offenbar krit. Konz. an Mg⁺⁺, welche für das Transaminierungssyst. der Leber für die Rk. II → I benötigt wird. Stufe 3 dieses Cyclus ist die Wrkg. der Arginase (Hydrolyse von I → III + Harnstoff). Aus Rattenleber ließen sich durch Zentrifugieren Fraktionen gewinnen: die Enzymsysteme der Stufe 1 (Synth. von II) u. 3 (Arginase) bleiben an die unlösl. Rückstände gebunden; für die Synth. von I (Stufe 2) werden sowohl die Rückstände als auch eine im lösl. Teil befindliche Komponente benötigt. Bei dieser Komponente handelt es sich um Cytochrom c als H-Überträger. — Die Stufe 1 benötigt Ggw. von Mg⁺⁺ sowie hohe Konz. entweder von Adenosintriphosphat oder von Adenylsäure, ferner von Ornithin, l-Glutaminsäure, K⁺, PO₄^{'''}, HCO₃['], CO₂ u. O₂. (J. biol. Chemistry 172. 405—15. Febr. 1948. Madison, Univ. of Wisconsin.) 256.4210

Andrew Hunter und Clarence E. Downs, *Inaktivierung der Arginase durch Denaturierungsmittel für Protein*. Arginase wird inaktiviert durch Denaturierungsmittel für Protein, nämlich Natriumsalicylat, Kaliumthiocyanat, Guanidinhydrochlorid u. Natriumdodecylsulfat (Duponol C). Das letztgenannte hat die größte Wirkung. (J. biol. Chemistry 173. 31—39. März 1948.) 256.4210

David Nachmansohn und Michael S. Weiss, *Studien über Cholinacetylase*. IV. Mitt. *Einfluß von Citronensäure*. Nach früheren Unterss. (vgl. J. biol. Chemistry 158. [1945.] 57; 163. [1946.] 475; 165. [1946.] 551) benötigt die Bldg. von Acetylcholin unter Einfl. der Cholinacetylase (I) außer dem Proteinanteil noch: K⁺, Mg⁺⁺, Adenosintriphosphat, Coenzym, Cystein u. Eserin. Das Coenzym enthält offenbar Pantothensäure. Cystein soll die leicht oxydierbaren -SH-Gruppen des Enzyms in red. Zustand halten. Eserin wird zugesetzt, da in den meisten Präpp. etwas Cholinesterase enthalten ist, welche die Bldg. von Acetylcholin stört. — Für die vorliegende Unters. diente ein mit Aceton getrocknetes Präp. aus den Kopfganglien des Tintenfisches. Von diesem kann bis zu 150 mg I pro Stde. u. g des Proteins gebildet werden. Durch Dialyse sinkt die Enzymwrkg. auf Null, kann aber durch Zusatz von Cholin, Acetat, K⁺, Mg⁺⁺, Coenzym, Adenosintriphosphat, Eserin u. Cystein auf die ursprüngliche Wrkg. gebracht werden. — Im Gegensatz zu früheren Präpp. bewirkte jetzt Zusatz von Acetat eine deutliche Erhöhung der Synthese. Citronensäure hemmt, vermutlich durch Entfernen der für die Transphosphorylierung wichtigen Mg⁺⁺-Ionen. α-Ketoglutar Säure ist ohne Einfluß. — Das K-Salz der 2-Methyl-1.4-naphthochinon-8-sulfonsäure hemmt hier ebenso wie in den früheren Verss. mit Säugetiergehirn. Offenbar erfolgt eine spezif. Wrkg. auf das Enzymprotein. (J. biol. Chemistry 172. 677—87. Febr. 1948. New York, Columbia Univ.) 256.4210

Anna Kazenko und M. Laskowski, *Über die Spezifität von Pankreasconjugase (γ-Glutaminsäurecarboxypeptidase) des Kükens*. Conjugase (LASKOWSKI, J. biol. Chemistry 157. [1945.] 731; 160. [1945.] 493) macht Pteroylglutaminsäure aus Pteroyltri- (oder -hepta-)glutaminsäure frei. Das Enzym wird aus Pankreas von Kükten gewonnen. Die Ausbeute hängt ab von der Dauer der Autolyse, die jeweils im Vorvers. ermittelt werden muß. Das Enzym ist bei -18° mehrere Monate haltbar. — Es wurde die Einw. auf verschied. Substrate untersucht. Nicht spaltbar sind: α-l-Glutaminyl-l-glutaminsäure, Carbobenzoxy-α-glutaminyl-l-glutaminsäure, Carbobenzoxyglycyl-l-glutamin-

säure sowie Glutathion (γ -Glutaminylcysteylglycin); es wird weder durch Titration nach GRASSMANN u. HEIDE ein Freisetzen von COOH-Gruppen noch manometr. mittels Decarboxylase ein Freisetzen von Glutaminsäure festgestellt. Dagegen wird Spaltung beobachtet bei: *p*-Aminobenzoyl- γ -glutaminyglutaminsäure, bei synthet. *Pteroyl-triglutaminat* sowie bei einem „natürlichen Gärungsfaktor“. Dabei wird jeweils nur 1 Äquivalent Glutaminsäure abgespalten, was offenbar auf Hemmung durch die bei der Hydrolyse gebildete Glutaminsäure beruht. Das Enzym kann daher klassifiziert werden als γ -Glutaminsäurecarboxypeptidase, welche zu ihrer Wrkg. zwei endständige Glutaminsäurereste in der Peptidkette benötigt. (J. biol. Chemistry 173. 217—21. März 1948. Milwaukee, Marquette Univ., School of Med.) 256.4210

Frank W. Fales und J. Percy Baumberger, *Die anaerobe Assimilation von Glucose durch Hefezellen*. Untersucht wird die Vergärung von Glucose (I) durch *Saccharomyces cerevisiae* (Preßhefe) unter anaeroben Bedingungen, wobei Bldg. von CO₂, Gesamtgeh. an Polysaccharid u. Konz. an I gemessen werden. 70% des Zuckers werden zu A. + CO₂ vergoren, 20% werden assimiliert. Ausgehungerte Hefe synthetisiert die gleiche Menge des Zuckers zu cellularem Kohlenhydrat wie diejenigen Zellen, welche bereits eine n. Menge Glykogen enthalten; jedoch ist die Synth. früher beendet. Eine überraschend große Menge von Zwischenprodd. häuft sich in den ersten Stadien der Gärung an; so wurde in einem bestimmten Stadium aus der Differenz zwischen dem Verschwinden der I u. der Bldg. der Endprodd. auf das Vorhandensein von 40% des Zuckers in Form von Zwischenprodd. geschlossen. — Die fast quantitative Ausbeute an Gärungsprodd. nach einer längeren Anaerobiose wird auf Ausnutzung von zunächst angehäuften Material nach vollständigem Verschwinden des Substrates zurückgeführt. ((J. biol. Chemistry 173. 1—8. März 1948. California, Stanford Univ.) 256.4270

George Smith, *An Introduction to Industrial Mycology*. London: Edward Arnold & Co. 1947. (271 S. m. 143 Fig.)

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

G. Ivánovics und H. von Euler, *Einige Beobachtungen über die Züchtung von Streptococcus haemolyticus auf chemisch definierten Nährböden*. (Vgl. C. 1945, II. 1354.) Vff. untersuchten den Wachstoffsbedarf verschied. Stämme von *Streptococcus haemolyticus* auf einem halbsynthet. Nährboden aus Glucose, Mineralsalzen u. einem vitaminfreien Caseinhydrolysat. 3 Stämme der Gruppe B wuchsen gut, wenn zu obigem Nährboden noch *Pantothen säure*, *Aneurin*, *Nicotinamid* u. *Pyridoxin* gegeben wurden. 6 Stämme der Gruppe C benötigten außerdem noch *Lactoflavin*. Ein Stamm der Gruppe A u. ein atyp. Stamm der Gruppe B wuchsen, wenn der Nährboden zusätzlich zu den genannten Vitaminen noch *Tryptophan*, *Cystein*, *Asparagin*, *Glutamin*, *Biotin* u. *Folinsäure* enthielt. 3 weitere Stämme der Gruppe A konnten nicht zum Wachsen gebracht werden. *Cholin* u. *linolsaures Na* förderten in niedriger Konz. das Wachstum nicht, in höherer hemmten sie es. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 26. Nr. 8. 1—8. Sept. 1948.) 249.4310

Walter C. McNutt und Esmond E. Snell, *Die Phosphate von Pyridoxal und Pyridoxamin als Wachstumsfaktoren für Milchsäurebakterien*. Bei einem Stamm von *Lactobacillus helveticus* wurden Störungen des Wachstums durch Lichtwrkg. u. durch *Malzphosphatase* beobachtet. Das Phosphat eines lichtempfindlichen Vitamins scheint also ein wichtiger Wachstumsfaktor für Milchsäurebakterien (I) zu sein. *Pyridoxal-phosphat* (II) erwies sich als sehr wirksamer Faktor. *Pyridoxaminphosphat* (III), durch Umaminierung von II mit *Glutaminsäure* dargestellt, hat die 3—5fache Wrkg. von II u. die millionenfache Wrkg. vom Malz, der natürlichen Quelle dieses Faktors. *Pyridoxal* u. *Pyridamin* sind unwirksam. Im Gegensatz zu den *Vitamin B₆*-Phosphaten (II u. III) haben *Flavinadeninucleotid* u. *Coccarboxylase* keine I-Wirkung. Auch *Lactobacillus acidophilus* benötigte II bzw. III als Wachstumsfaktor. (J. biol. Chemistry 173. 801—02. April 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem.) 362.4310

G. M. Shull und W. H. Peterson, *Die Natur des „Sporogenes-Vitamins“ und anderer Faktoren bei der Ernährung von Clostridium sporogenes*. Auf einem Nährboden, welcher Aminosäuren, *Biotin* (I), *p*-Aminobenzoesäure (II), *Nicotinsäure* (III), Salze, Puffer u. *Na*-Thioglykolat enthielt, wuchsen 8 Stämme von *Cl. sporogenes* mäßig. I ist das einzige Vitamin, für welches ein bestimmter Bedarf besteht. Es kann durch *Oxybiotin* in höherer Konz. u. durch *Ölsäure* ersetzt werden. II u. III wirken leicht anregend auf das Wachstum. Um starkes Wachstum zu erzielen, ist außerdem ein noch nicht identifizierter Faktor aus partiell verdautem Eiweiß notwendig. Die früheren undurchsichtigen Resultate PAPPENHEIMERS (Biochemic. J. 2. [1935.] 443) erklären

sich befriedigend, wenn man annimmt, daß in seinen Konzentraten entweder I oder Fettsäure oder beides enthalten war. (Arch. Biochemistry 18. 69—83. Juli 1948.) 329.4310

Harry P. Broquist und Esmond E. Snell, *Über die Wechselwirkung zwischen Avidin und Ölsäure*. Bei verschied. Milchsäurebakterien kann Ölsäure (I) unter geeigneten Bedingungen Biotin ersetzen. Während Avidin (II) selbst im Überschuß die wachstumsfördernde Wrkg. der I nicht aufhebt (bei Staphyl. faecalis R u. anderen Organismen), blockiert Eiweiß (III) die I-Wrkg. bei Lactobacillus arabinosus. Gereinigtes II (3500 E./g) blockiert die I-Wrkg., dagegen sind gereinigtes Ovalbumin, Conalbumin u. Lysozym wirkungslos. Das I-Inaktivierungsvermögen von rohem III u. II ist dem Biotinbindungsvermögen direkt proportional. 0,1 γ gereinigtes II genügen zur Bindung von 0,2 $m\gamma$ Biotin u. heben die wachstumsfördernde Wrkg. von 50 γ I auf. Die Wrkg. von I wird nicht durch entsprechende Konz. von γ -(3,4-Ureidocyclohexylen)-buttersäure, die die Biotinwrkg. verhindern, gehemmt. (J. biol. Chemistry 173. 435—36. März 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem.) 362.4320

Dale A. Clark und Karl Dittmer, *Die Hemmung des Mikrobienwachstums durch β -2-Furylalanin*. β -2-Furyl-dl-alanin (I) hemmt das Wachstum von *Saccharomyces cerevisiae* (II) u. *Escherichia coli* (III). Diese Wrkg. wird durch dl-Phenylalanin (IV) aufgehoben. Zur 50%ig. Wachstumshemmung sind für II 140 γ u. für III 12,4 γ I / 7,2 cm^3 erforderlich. — l-Leucin (V), dl-Tryptophan (VI) u. dl-Isoleucin (VII) wirken ebenfalls gegen die Toxizität von I bei II, sind aber weniger wirksam als IV, während dl-Valin, dl-Methionin (VIII) u. dl-Alanin nur geringe Wrkg. besitzen. Bei III ist die Gegenwrkg. von l-Tyrosin u. VI gegen die Toxizität von I halb so stark wie die Wrkg. von IV, während VIII, VII, V, l-Cystein, l-Prolin u. l-Histidin wenig Wrkg. besitzen. Die „Antiphenylalanin“-Eigg. von I ähneln denen von β -2-Thienylalanin (DU VIGNEAUD u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 159. [1945.] 385). (J. biol. Chemistry 173. 313—21. März 1948. Boulder, Univ. of Colorado, Dep. of Chem.) 362.4320

Josef Schmidt-Thomé, *Über die antibakterielle Wirkung der 6-Aminonicotinsäure*. 6-Aminonicotinsäure [2-Aminopyridincarbonsäure-(5)] (I) u. deren Amid hemmen das Wachstum von *Staphylococcus aureus* auf einem etwas modifizierten synthet. Nährboden nach KUHN, MÖLLER u. WENDT (C. 1943. II. 237) in einer Verdünnung von 1:10 000 vollständig. Diese Hemmung ließ sich durch p-Aminobenzoesäure nicht aufheben, wohl aber durch Nicotinsäure (II) in einer Konz. von 1/10—1/100 derjenigen von I. Nicotinsäureamid wirkt noch 10mal stärker enthemmend als II. (Z. Naturforsch. 3b. 136—37. März/April 1948. Tübingen, KWI für Biochemie.) 249.4320

Wilhelm Franke, Li-Tsung Lee und Dora Kibat, *Zum Stoffwechsel der säurefesten Bakterien*. II. Mitt. *Über das Verhalten der ungesättigten Fettsäuren*. (I. vgl. Biochem. Z. 316. [1944.] 313.) Die Wrkg. ungesätt. Fettsäuren (I) mit 18 u. 22 C-Atomen auf die Atmung von *Mycobacterium rubrum* u. *M. phlei* wurde hinsichtlich des Einfl. der Zahl u. Lage der Doppelbindungen u. der ster. Konfiguration untersucht. Die O₂-Aufnahme der Bakterien suspensionen wurde manomet. nach WARBURG bestimmt. Die I lagen im Versuchsansatz als m/50- bzw. m/250-Lsgg. der Na-Salze vor. Bezogen auf den Leerverbrauch der Bakterien (II) bewirkten die cis-Formen eine geringere Atmungssteigerung (bzw. eine Atmungshemmung) als die entsprechenden trans-Formen, die zum Teil fast ebenso rasch veratmet wurden wie Stearinsäure (III). Bei den einzelnen stellungsisomeren Octadecensäuren bestehen sowohl in der cis- wie in der trans-Reihe ziemlich große Unterschiede in der Veratmungsgeschwindigkeit, doch konnten noch keine Gesetzmäßigkeiten bzgl. der Lage der Doppelbindungen abgeleitet werden. Mehrfach ungesätt. Säuren hemmen die Atmung stark, auch wenn gleichzeitig ein gut veratmbares Substrat zugegen ist, woraus Vff. auf eine baktericide Wrkg. schließen. Stearolsäure wirkt ebenfalls stark atmungshemmend, Ricinolsäure nur bei *M. rubrum*. Die starke Autoxydation von α -Elaostearinsäure wird durch II (auch abgetötete) vermindert. Chaulmoograsäure verhält sich ähnlich wie eine nichtcycl. cis-Octadecensäure, Dihydrochaulmoograsäure ähnlich wie III. 12-Oxy- u. 9.10-Dioxystearinsäure werden ebenfalls etwa gleichschnell wie III veratmet, während die O₂-Aufnahme bei Oxidolsäure nur wenig über der Leeratmung der II liegt. (Biochem. Z. 319. 263—82. 1949. Würzburg, Univ., Inst. für organ.-chem. Technol. u. Gärungsschemie.) 249.4330

O. E. McElroy und Albert Dorfman, *Die Rolle der Pantothenensäure bei der Umwandlung von Pyruvat durch Proteus Morganii*. Vff. haben durch O₂/CO₂-Bilanzvers. festgestellt, daß die Anregung der O₂-Aufnahme von *Proteus Morganii* durch Pantothenensäure (I) mit Pyruvat als Substrat nicht auf Kosten einer Acetatoxydation erfolgt. Der hohe RQ der nicht stimulierten Rk. zeigt, daß eine Decarboxylierung stattfindet, daß aber die Acetatoxydation vom I-Zusatz abhängt.

Ohne I-Zugabe wird im Rk.-Gemisch eine Verb., die eine positive VOGES-PROSKAUER-Rk. gibt, angereichert. Sie wurde als *Acetylmethylcarbinol* (II) durch Bldg. von *Ni-Dimethylglyoxim* nach Oxydation mit FeCl_3 identifiziert. Vff. vermuten, daß ein I enthaltendes Coenzym die Umsetzung von II bewirkt. (J. biol. Chemistry 173. 805—06. April 1948. Washington, Army Medical Dep. Res., Dep. of Chem.) 362.4330

H. A. Barker, B. E. Volcani und B. P. Cardon, „Tracer“-Versuche zum Mechanismus der Glycinspaltung durch *Diplococcus glycinophilus*. Der Mechanismus der fermentativen anaeroben Glycinspaltung durch *Diplococcus glycinophilus* wurde in 5 Vers. durch Anwendung von mit ^{14}C gekennzeichnetem Glycin (I), CO_2 (als NaHCO_3) u. Na-Acetat studiert. 1. Ungefähr 75% des Methyl-C u. 54% des Carboxyl-C der Essigsäure (II) stammen aus dem Methylen-C von I. 2. 90—95% des Dioxyd-C werden von Carboxyl von I geliefert. 3. NaHCO_3 liefert 6% des Methyl-C u. 38% des Carboxyl-C des Acetats. 4. Acetat wird nur sehr langsam umgewandelt. Vff. nehmen als Hauptprk. eine Kondensation zwischen 2 Moll. Glycin über ihre Methylengruppen an. (J. biol. Chemistry 173. 803—04. April 1948. Berkeley, Univ. of California, Div. of Plant Nutrition.) 362.4330

Samuel J. Ajl und C. H. Werkman, Ersatz von CO_2 bei heterotrophem Stoffwechsel. Vff. untersuchten, welche der organ. Säuren mit 3, 4 u. 6 C-Atomen bei *Escherichia coli* u. *Aerobacter aerogenes* als Ersatz für CO_2 dienen konnten. Von den C_3 -Verbb. war keine geeignet, dagegen bewirkten folgende Stoffe nicht nur n., sondern manchmal verstärktes Wachstum: *Arginin*, *Prolin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure*, *Bernsteinsäure*, *Fumarsäure*, *Apfelsäure*, *Oxalessigsäure*, α -Ketoglutarinsäure u. *cis-Aconitsäure*. Sie gehören alle zum KREBSschen Cyclus oder sind Vorstufen dazu. Der Mechanismus des CO_2 -Ersatzes wurde noch nicht geklärt; auffallend ist, daß z. B. *Alanin*, *Lysin*, *Brenztraubensäure*, *Citronensäure* u. *Histidin* von den Organismen nicht statt CO_2 verwertet werden konnten. (Arch. Biochemistry 19. 483—92. Dez. 1948. Ames, Ia., Iowa Agricult. Exp. Stat., Bacteriol. Sect.) 273.4330

Louis Pillemer und Dan H. Moore, Die spontane Umwandlung von kristallinem Tetanustoxin in ein flockendes ungiftiges Dimeres. Vff. beobachteten 1946, daß kryst. Tetanustoxin in neutralen isoton. Salzsgg. bei 0° schnell seine Giftwrkg. verliert, ohne sein Flockungsvermögen gegen Tetanusantitoxin zu verlieren. Diese spontane Entgiftung wird durch dipolare Ionen, wie Glycin, stark verzögert. Ein einmal umkryst., elektrophoret. homogenes Tetanustoxin verlor nach 10 Tagen bei 0° 75% seiner Giftwirkung. In der Ultrazentrifuge hatten 55—60% eine Sedimentationskonstante von 7 S (I), der Rest eine Konstante von 4,5 S (II). II enthielt 90% der gesamten Giftwrkg. der Lsg., während eine aus I u. II bestehende, vom Boden des Zentrifugenglases entnommene Probe nur 10% der Giftwrkg., aber 60% des Flockungsvermögens besaß. Das kryst. Tetanustoxin scheint spontan in ein flockendes ungiftiges Dimeres umgewandelt worden zu sein. Vff. fanden 1947 für gereinigtes *Diphtherietoxin* u. reines *Diphtherietoxid* die Sedimentationskonstante 4,6 S. Es soll untersucht werden, ob diese Umwandlung für das Tetanustoxin oder für alle Bakterientoxine charakterist. ist. (J. biol. Chemistry 173. 427—28. März 1948. Cleveland, Western Reserve Univ., Inst. of Pathol.; New York, Columbia Univ., Electrophoresis Labor.) 362.4371

W. E. van Heyningen, Die Biochemie der Gasgangröntoxine. III. Mitt. Entwicklung eines Nährbodens zur Gewinnung des Toxins von *Clostridium Welchii* Typ A in großem Maßstabe. (I. u. II. vgl. C. 1942. II. 1021.) An Stelle des bisher benutzten Peptons wurde durch *Papain*verdauung von mit Alkali vorbehandeltem Pferdemuskel Fleisch ein Nährboden gewonnen, der zur Herst. großer Mengen α -Toxin (Lecithinase) von *Cl. Welchii* Typ A geeignet ist. (Biochemic. J. 42. 127—30. 1948. Beckenham, Wellcome Physiol. Res. Labor.) 362.4371

W. E. van Heyningen und E. Bidwell, Die Biochemie der Gasgangröntoxine. IV. Mitt. Die Reaktion zwischen dem α -Toxin (Lecithinase) von *Clostridium Welchii* und seinem Antitoxin. (III. vgl. vorst. Ref.) Das α -Toxin von *Cl. Welchii* (T) wurde durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat u. durch Nucleinsäurefällung bis zu 50% gereinigt. T bildet mit dem Antitoxin (A) Komplexe der Zus. T_2A_3 bis T_6A_5 , in denen T = Lf.-Einheiten des α -Toxins u. A = entsprechende Antitoxineinheiten bedeutet. Diese Komplexe reagieren weiter langsam mit T oder A. So wurden TA_2 - u. T_2A -Komplexe erhalten. Die Bldg. unlösl. Aggregate aus lösl. TA -Komplexen scheint nicht immer quantitativ zu verlaufen. Die α -Toxin-Antitoxin-Flockungen adsorbieren Verunreinigungen (z. B. Pigmente). Der Reinheitsgrad wurde durch N-Best. kontrolliert. (Biochemic. J. 42. 130—40. 1948.) 362.4371

E. Bidwell und W. E. van Heyningen, *Die Biochemie der Gasgangrüntoxine*. V. Mitt. *Das K-Toxin (Kollagenase) von Clostridium Welchii*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Aus Kulturfiltraten von *Cl. Welchii* Typ A wurde durch Fällung mit Ammonsulfat (60 g/100 cm³), Adsorption an Calciumphosphat, Elution mit 10%ig. Ammonsulfatlg., Behandeln mit Tierkohle u. fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat ein teilweise gereinigtes proteolyt. Enzympräp. „Kollagenase“ (K-Toxin) (I) gewonnen, das nur *Kollagen* u. *Gelatine* anzugreifen scheint. Es ist frei von den α - u. δ -Toxinen von *Cl. Welchii*. Die optimale Wirksamkeit liegt zwischen pH 6,0 u. 7,5. I ist in *Boratlsg.* beständig, aber nicht in *Phosphatpufferlösungen*. Nach der *Dialyse* gegen Boratpuffer bei pH 10,2 wurde Zunahme der Wirksamkeit u. des Antikörperbindungsvermögens beobachtet. Sera, die die Kollagenasewrkg. aufheben, hemmen die Wrkg. gegenüber *Gelatine* nicht. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Biochemic. J. 42. 140—49. 1948.) 362.4371

P. A. Charlwood, *Nachtrag. Elektrophorese der Kollagenasepräparate*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Elektrophorese wurde in einem TISELIUS-App. bei +0,5° mit der Diagonalisierenmeth. durchgeführt. Die Präpp. wurden gegen *Borat*- oder *Borat* + *Carbonat*-Puffer dialysiert. Die Pufferlsg. wurde in Abständen von 12 Stdn. erneuert. Das Gleichgewicht war erreicht, wenn die Brechungsindices von frischer Pufferlsg. u. von 12 Stdn. gebrauchter Pufferlsg. gleich waren. Der im U-Rohr angewandte Spannungsabfall lag zwischen 2,7 u. 3,1 V/cm. Ein Kollagenasepräp. (I) wurde bei pH 7,4 dialysiert. Das Elektrophoresekurvenbild von I zeigt drei dicht beieinanderliegende Spitzen. Der Inhalt des U-Rohres wurde gemeinsam mit dem Rest von I filtriert. Das Filtrat wurde dann gegen eine Pufferlsg. von pH 10,2 dialysiert. Das Dialysat (II) zeigte eine Erhöhung der K-Toxin-Einheiten um mehr als 200% gegenüber I. Das Kurvenbild enthielt ebenfalls drei Spitzen, die sich aber in der Form von den bei I gefundenen erheblich unterschieden. Die gesammelten Reste wurden wieder bei pH 7,4 dialysiert (III). Hierbei trat kein Verlust an K-Einheiten ein. Das 3. Elektrophoresebild weist eine noch deutlichere Trennung der Kurvenspitzen auf. Das Präp. III enthält den größten Anteil der Komponente mit der höchsten Beweglichkeit. Die Kurvenbilder stimmen mit den Unterschieden im Bindungsvermögen überein. (Biochemic. J. 42. 150—51. 1948.) 362.4371

Gernot Bergold, *Inaktivierung des Polyedervirus durch Kollidon*. (Vgl. auch C. 1949. I. 614.) Es wird die Wrkg. von *Kollidon* (I), einer wss. Lsg. von Polyvinylpyrrolidon, auf *Polyedervirus* (II) (vgl. C. 1948. I. 1027) untersucht. Folgende Verss. werden angestellt: 60 Schwammspinnerraupe (*Porthetria dispar*) werden in drei Gruppen zu je 20 Tieren mit je 5 mm³ einer viruskollidonhaltigen Lsg. injiziert. Die Menge von I bleibt konstant u. beträgt 1 mg pro Tier (Raupengewicht 500 mg); die II-Menge variiert hingegen in jeder Gruppe um eine Zehnerpotenz (10⁻⁸, 10⁻⁹, 10⁻¹⁰ g Protein pro Tier). Die Lsgg. wurden durch Verdünnen einer II-Lsg. mittels 20%ig. I-Lsg. hergestellt. Die Kontrollverss. werden an gleicher Tierzahl mit wss. II-Lsg. ausgeführt. Es zeigt sich, daß die Virusaktivität um etwa 2 Zehnerpotenzen herabgesetzt wird. Wird bei sonst gleichen Mengenverhältnissen erst II allein injiziert, nach 1½ Stdn. II u. umgekehrt erst II u. hierauf I, so tritt kein Aktivitätsverlust auf. (Z. Naturforsch. 3 b. 300—01. Juli/Aug. 1948. Tübingen, KWI für Biochemie, Abtlg. Virusforsch.) 321.4374

A. Brion und M. Bertrand, *Abschwächung des Virus der infektiösen Leukopenie der Katzen*. Der von LAWRENCE u. SYVERTON erstmals beschriebene Typhus an Katzen läßt sich in drei einzelne Krankheitsbilder zerlegen: Katzenstaupe (*Feline distemper*), infektiöse Gastroenteritis u. infektiöse Leukopenie (I). I wird durch ein Virus verursacht, das außerhalb des Organismus nur bei einer Temp. unter 0° beständig ist. Wird eine 5%ig. Milz- u. Leberemulsion infizierter Katzen in Serum mit 5%₀₀ Formol versetzt u. hierauf bei 37° 48 Stdn. bebrütet, so verliert das I-Virus seine Virulenz, die antigene Wrkg. hingegen bleibt erhalten. Zur Prophylaxe werden Katzen zweimal im Abstand von einer Woche mit je 2,5 cm³ dieser Lsg. injiziert. Die immunisierten Tiere zeigen weder beim Einspritzen von I-Virus noch in Gemeinschaft mit kranken Katzen Krankheitssymptome. Die Immunisierung von 84 Tieren erwies sich nach 6 Monaten als noch wirksam. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 333—34. März 1948. Lyon, Ecole nationale vétérinaire, Service de médecine.) 321.4374

R. Doerr, *Die Antigene*. Wien: Springer. 1948. (VII + 376 S. n. 3 Abb.) 8° = Die Immunitätsforschung. Bd. 3. S 88,—.

Stefan Winkler, *Die Bedeutung der Proteus-Antigen-Analyse*. Leipzig: Johann Ambrosius Barth. 1948. (47 S. m. 23 Tab.) DM 7,50.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Hermann Fischer, *Plasmolyseform und Mineralsalzgehalt in alternden Blättern*. I. Mitt. *Untersuchungen an Helodea und Fontinalis*. Vf. bestimmte bei Blättern von *Helodea canadensis* u. *Fontinalis antipyretica* die Plasmolyseform gegen Lsgg. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,5—1,0 mol.) u. Glucose. Alternde Blätter unterschieden sich von jüngeren durch geringere Viscosität des Cytoplasmas. Der Geh. der Blätter an K u. vor allem das Verhältnis K : Ca nahmen mit dem Altern (wie auch bei Landpflanzen) stark ab. All diese Erscheinungen sind erklärbar durch verminderte Hydratation der Micelle des alternden Plasmas. (*Planta* 35. 613—27. 1948. Bonn, Univ., Botan. Inst.) 273.4420

Cécile Sosa-Bourdouil, *Über die Nucleinsäuren während der Entwicklung der Infloreszenzen von Ginkgo biloba L.* Vf. verfolgte die Entw. der ♂ Infloreszenzen von *Ginkgo biloba L.* von Oktober (Auftreten der Pollenmutterzellen) bis Ende April (Bestäubung). Durch Extraktion mit A., Aceton u. Ae. u. Behandlung mit *Trichloressigsäure* (I) (10%ig., bei niedriger Temp.) wurde eine unlösl. Fraktion mit den Nucleoproteiden erhalten. Daraus konnten mit 5%ig. I in der Wärme die *Nucleinsäuren* (II) isoliert werden. Im Oktober betragen sie 3,27% des Trockengewichts der Infloreszenzen; der Geh. stieg bis Mitte März auf 3,57% u. sank dann gleichmäßig ab bis auf 1,51% bei der Pollenreife. Auch der Anteil der *Thymonucleinsäuren* an den totalen II sank während der 2. Märzhälfte stark ab, nahm dann wieder bis zum Ausgangswert zu, um zum Schluß nochmals abzusinken. (*C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 226. 953—54. 15/3. 1948.) 273.4420

M. Bracco und H. von Euler, *Über ein Chromoplastin aus reisenden Tomaten*. Aus dem Fruchtfleischsaft von Tomaten wurden mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, *Streptomycin* (I) oder Ca-Salzen *Carotinproteide* ausgefällt, die als *Chromoplastine* angesehen werden. — An grünen Tomaten wurde beobachtet, daß der Übergang von der chlorophyllhaltigen zur carotinhalten Frucht bei Ggw. von I gehemmt war. Ebenso verzögerte I die Bldg. von *Chlorophyll* in etiolierten, isolierten Kohlblättern, während die Entw. von *Anthocyanen* bei verschied. Früchten nicht beeinflusst wurde. (*Experientia* [Schweiz] 4. 431—32. 15/11. 1948. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forschung.) 273.4420

Hans Kühlwein, *Über keimungsfördernde Substanzen in Pollen und Narben*. Als Pollenextrakte wurden solche aus *Orchideen*, *Nymphaea alba*, *Paeonia*, *Tulipa*, *Abies*, *Lilium*, *Funkia* verwendet, von einigen Arten wurden auch Narbenauszüge hergestellt. Ihre Wrkg. auf die Pollenkeimung bei verschied. Gymnospermen u. Angiospermen zeigte, daß man zwischen keimungs- u. wachstumsfördernden Stoffen unterscheiden muß, u. daß die Wuchsstoffe wohl nicht artspezif. sind. Keimungsförderung wurde häufiger beobachtet als Stimulation des Pollenschlauchwachstums. (*Planta* 35. 528—35. 1948. Karlsruhe, TH, Botan.-Mikrobiol. Inst.) 273.4455

S. M. Sircar und B. N. De, *Physiologische Untersuchungen an Reis*. IV. Mitt. *Die Wirkung photoperiodischer Induktion auf den Stickstoffwechsel von Winterreis*. (III. vgl. Proc. nat. Inst. Sci. India 12. [1946.] 191.) Keimlinge von Reis (Var. *Bhasmanik*) wurden im Keimbeet 6 Wochen lang unter Kurztagsbedingungen (10 Stdn.-Tag) gehalten u. dann ins Feld ausgpflanzt. Die Kontrollen waren im Keimbeet der n. Tageslänge ausgesetzt. Es zeigte sich, daß N-Aufnahme u. Proteinsynth. bei den Testpflanzen während ihrer ganzen Lebensdauer beträchtlich erhöht waren. Zu Beginn der Blütenbldg. erfolgte eine Anhäufung von Aminosäuren in den wachsenden Spitzen. (*Proc. nat. Inst. Sci. India* 14. 263—70. Mai/Juni 1948.) 273.4460

Arthur L. Schade, Lucy Bergmann und Ava Byer, *Untersuchungen über die Atmung der Kartoffel*. I. Mitt. *Vorläufige Untersuchung über die endogene Atmung von Kartoffelscheiben und die Brenzcatechinoxidasewirksamkeit*. Vff. stellten fest, daß die Brenzcatechinaseaktivität bei Kartoffelscheiben reversibel durch Zusatz von *Brenzcatechin* (I) gehemmt wurde, während gleichzeitig die endogene Atmung irreversibel zerstört war. I wirkte also zunächst als Zellgift, das die n. Stoffwechselforgänge vollkommen unterbrach, u. erst in zweiter Linie als Substrat für *Tyrosinase* (II). Ob u. wie weit II als Endoxydase bei der endogenen Atmung der Kartoffel eine Rolle spielte, ließ sich also nicht entscheiden. (*Arch. Biochemistry* 18. 85—96. Juli 1948. New York, Overley Biochem. Res. Found.) 273.4462

John Thurlow und James Bonner, *Fixierung von atmosphärischem CO₂ im Dunkeln durch Blätter von Bryophyllum*. (Vgl. Amer. J. Bot. 35. [1948.] 113.) Abgeschnittene Blätter von *Bryophyllum crenatum* wurden 60 Stdn. bei 2—3° in CO₂-reiche Luft gebracht (5% CO₂ mit bekanntem Geh. an ¹⁴CO₂). Die Verss. erfolgten im Dunkeln. 23% des angebotenen CO₂ wurden vom Blattgewebe aufgenommen u. fanden sich zur Hälfte in der Säurefraktion, zu 28% in lösl. Zuckern u. Aminosäuren wieder, während

der Rest in den unlösl. Zellbestandteilen enthalten war. (Arch. Biochemistry 19. 509—11. Dez. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., W. S. Kereckhoff Biol. Labor.) 273.4470

A. H. Brown, E. W. Fager und H. Gaffron, *Assimilation von Radiokohlenstoff bei der Alge Scenedesmus*. Mit ¹⁴C als Merksubstanz untersuchten Vff. die Fixierung von CO₂ im Dunkeln u. die Assimilation im Licht bei der Alge *Scenedesmus* mit Hilfe manomet. u. chem. Methoden. Nach der Rk. wurden die Zellbestandteile in 3 Fraktionen geteilt, von denen die wasserlös., die stets weniger als 2% des Trockengewichts ausmachte, immer die stärkste Radioaktivität besaß. Diese Fraktion erschien sowohl bei der Dunkelfixierung (I) als auch bei der Assimilation im Licht (II) zuerst; Prod. aus I konnte sich unter anaeroben Bedingungen bilden, wurde jedoch bei Luftzutritt rasch umgewandelt. Prod. aus II war nach Ausschaltung des Lichtes stabil, wurde aber photochem. weiter umgesetzt, u. zwar bei Abwesenheit von CO₂ langsam, in Ggw. von CO₂ rasch. — Vff. diskutieren die Bedeutung dieser Prodd. von I u. II als etwaige Zwischenglieder bei der Photosynth. u. der photochem. Red. von CO₂. (Arch. Biochemistry 19. 407—28. Dez. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Biochem. and Chemistry [Fels Fund].) 273.4470

W. S. Iljin, *Der biochemische Typus der Pflanzen und die Diagnose der Krankheit. (Kalkchlorose bei der Weinrebe.)* Die chem. Zus. n. Pflanzen schwankt unter dem Einfl. äußerer Faktoren nur innerhalb bestimmter Grenzen, deren Überschreiten Krankheiten zur Folge hat. Vf. untersuchte das Verh. der Weinrebe u. verglich die Veränderungen bei Kalkchlorose für 3 Stoffgruppen. 1. Gesamt-N, lösl. N, Aminosäuren, lösl. Eiweiß, Basen, K-, Mg-, Ca-Salze. Gesamt-N fällt bei n. Pflanzen gleichmäßig vom Beginn bis zum Ende der Vegetationsperiode; kranke Reben sind zuerst reicher an Gesamt-N, er wird jedoch stärker verbraucht, so daß allmähliche Verarmung eintritt. Aminosäuren u. lösl. N sind im jungen, n. Gewebe reichlich vorhanden, nehmen mit fortschreitender Entw. zunächst stark, dann allmählicher ab u. halten sich in der 2. Sommerhälfte auf geringer Höhe. Ähnlich verläuft die Kurve für lösl. Eiweiß u. Basen, nur ist der erste Abfall nicht so steil. In kranken Pflanzen liegt die Menge dieser 4 Stoffe oft weit über dem n. Maximum, die Schwankungen sind größer, steiler u. völlig unregelmäßig. Auch der K-Geh. ist im Krankheitsfalle höher u. schwankender als n.; der hohe K-Wert ist so charakterist., daß eine einzige quantitative Best., bes. zu Beginn der Vegetationsperiode, einen Anhalt für die Krankheit ergeben kann, während bei den Mg- u. Ca-Kurven nur durch die unregelmäßige Form, nicht durch die Höhe der Werte an sich die Chlorose erkennbar ist. Die erkrankten Pflanzen enthalten stets mehr W. als die n., da ja ihr Zellsaft reicher an gelösten Salzen ist. 2. Amide fehlen in gesunden Weinblättern, wurden jedoch in den erkrankten festgestellt; allerdings liegen nur Bestimmungen einer Wachstumsperiode vor. 3. Organ. Säuren u. Kohlenhydrate. Der Geh. zeigt schon bei n. Reben von Jahr zu Jahr große Schwankungen, u. die Kurven können innerhalb derselben beliebige Formen annehmen. Bei Calciose liegen die Werte, z. B. für Äpfelsäure, häufig, aber nicht immer außerhalb des n. Bereiches. — Kalkchlorose ist eine typ. Stoffwechselkrankheit (Vergrößerung des Salzgeh., Störung des Gleichgewichts zwischen 1- u. 2-wertigen Kationen, Anhäufung von Eiweißspaltprodukten). Daraus folgen eine Vergiftung des Protoplasmas, Hemmung der Chlorophyllbildg., Gelb- oder Weißwerden der Blätter. Die Struktur der chlorot. Blätter (vergilbtes Parenchym, grüne Blattadern) kann durch die Verteilung der giftigen Stoffe erklärt werden. (Planta 35. 701—49. 1948.) 273.4490

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Charles G. Wilber, *Glucosegehalt der Körperflüssigkeit der Meeresannelida (Ringelwürmer)*. Im Gegensatz zu den Erdwürmern finden sich in der Literatur keine Angaben über den Zuckergeh. der Körperfl. der Meeresannelida der amerikanischen Küste. Mit der Meth. von SOMOGYI (1930) fand Vf. durchschnittlich 4,6 mg Glucose/100 cm³ Körperfl. von *Phascolosoma gouldii* (I) u. 8,4 mg Glucose/100 cm³ Fl. von *Amphitrite ornata*. Nach 30 Min. Erhitzen wurden durch Abbau von Muskelglykogen in der Körperfl. von I 26,1 mg Glucose/100 cm³ gefunden. Im FOLINfiltrat von I wurden 17,3 mg u. nach 30 Min. Erhitzen 30,2 mg Glucose/100 cm³ Fl. ermittelt. (J. biol. Chemistry 173. 141—43. März 1948. New York, Fordham Univ., Biol. Labor.) 362.4520

D. P. Sadhu, *Vitamin A, Jodid und der Gehalt des Hypophysenvorderlappens an thyreotropem Hormon*. Es wurde die Wrkg. übermäßiger Vitamin A (I)-Gaben in Kombination mit Jod auf den Geh. der Ratte an thyreotropem Hormon (II) untersucht. Die Best. von II führte der Vf. an Küken aus, deren Schilddrüsen 5 Tage nach Injektion des Hypophysenextrakts gewogen wurden. 30 000 I. E. pro Tag verkleinern die Schilddrüse der Ratte, wahrscheinlich infolge einer Verminderung der Sekretion thyreotropen

Hormons durch den Hypophysenvorderlappen. Gleichzeitig nimmt durch hohe Dosen von I die Größe der Nebennieren zu. KJ, 1 g/Tag, verkleinert die Schilddrüse geringfügig u. vermindert die thyreotrope Sekretion oder inaktiviert II. Jodiertes I beeinflusst weder die Größe der Schilddrüse noch die thyreotrope Sekretion. Dies spricht dafür, daß I letztere unmittelbar herabsetzt u. nicht durch Bldg. einer Verb. mit Thyroxin. (Amer. J. Physiol. 152. 263—66. 1/2. 1948. Columbia, Univ. of Missouri, Dep. of Dairy Husbandry.) 415.4560

R. P. Stephenson, *Ein Ausflußmeßgerät zum Nachweis kleiner Mengen von Vasopressin*. Es wird die Beschreibung (mit Zeichnung) eines Ausflußmeßgeräts gegeben, das kontinuierlich kleine ausströmende Flüssigkeitsmengen aufzeichnet. Der App. eignet sich vor allem zur Best. der Wrkg. von Hypophysenhinterlappenextrakten auf die Gefäße von Ratten, welche bes. empfindlich gegen Vasopressin, das pressor. Hormon, sind. Auch die Aufzeichnung des Ausflusses aus einem isolierten Herzen durch die Coronargefäße kann mittels des Instruments erfolgen. (J. Physiology 107. 162 bis 63. 15/3. 1948. Oxford, Dep. of Pharmacol.) 415.4560

G. Buchegger und H. Eiermann, *Beitrag zur Adrenalinwirkung am gesunden Menschen. (Kreislaufverhältnisse und Kohlenhydratstoffwechsel)*. In Verss. an 50 gesunden Personen werden die Rk. von Blutdruck, Pulsfrequenz u. Pulsamplitude u. das Verh. des Blutzuckers nach intramuskulärer Injektion von 1 mg *Suprarenin-HCl* stets zur gleichen Tageszeit am Morgen geprüft. Von durchschnittlich 85 mg% ausgehend erreichte der Blutzucker nach 1 Stdo. ein Maximum von durchschnittlich 144 mg%, von dem er bis zur 2,5. Stde. nach der Injektion wieder zur Norm absank. Die große individuelle Streuung läßt sich teilweise dadurch erklären, daß Vagotoniker einen größeren Blutzuckeranstieg nach *Adrenalin* aufwiesen als Sympathicotoniker. Auch am gleichen Patienten bei veränderter vegetativer Tonuslage (geklärt durch Bulbusdruckvers.) lagen die Ausschläge in der gleichen Richtung. Bei der Rk. des Kreislaufs war kein so sicherer Parallelismus zwischen vegetativer Tonuslage u. *Adrenalin*irk. zu erkennen. Es waren 4 Reaktionstypen (reine Drucksteigerung, durch gegenregulator. Drucksenkung unterbrochene Drucksteigerung, Drucksenkung gefolgt von Steigerung u. reine Drucksenkung) zu beobachten. Ähnliche Abweichungen im Wirkungstypus zeigten die Pulsfrequenz u. die Druckamplitude, wobei systol. Maximum u. diastol. Minimum im Wirkungsverlauf des *Adrenalins* nicht unbedingt zusammenfielen. Die mitgeteilten Befunde stellen die n. Werte für später mitzuteilende Verss. an Commotiotypen vor, bei denen eine zentrale Veränderung der vegetativen Tonuslage durch Prüfung der Rk. auf *Adrenalin* studiert werden soll. (Dtsch. Gesundheitswos. 3. 590—96. 1/10. 1948. Freiburg, Univ., Chirurg. Klinik.) 120.4561

Abraham White, Henry D. Hoberman und Clara M. Szego, *Der Einfluß der Adrenalektomie und des Hungerns auf den Einbau von Stickstoffisotop in das Gewebe von Mäusen*. Das Wachstum von Lymphgewebe bei hungernden, adrenaletomierten Tieren soll auf der Unbeweglichkeit des N in solchen Geweben u. auf der Umgruppierung von N aus anderen Organen beruhen. Adrenaletomierte Mäuse erhielten 48 Stdn. nach der Operation innerhalb von 2 Tagen 90 mg markiertes *Glycin* (32,0 Atom-% Überschuß ^{15}N) in 6 Injektionen intraperitoneal, unter gleichzeitigem Hungern. Zur Unters. wurden die Organe u. Gewebe gefroren, gemahlen u. mit kalter 7%ig. Trichloressigsäure (I) extrahiert. Die Rückstände wurden nach Entfernung von I fettextrahiert u. getrocknet. Die Serumproteine wurden mit 20%ig. I gefällt, u. der Nd. ebenso behandelt. Die Aufnahme des als *Glycin* injizierten N in die Gewebe verläuft bei hungernden Tieren schneller. Ebenso ist sie in die Milz, das Lymphgewebe u. das Serum-eiweiß rascher bei nebennierenlosen, hungernden Tieren als bei n., hungernden. Der hohe Geh. an markiertem N im Serum-eiweiß n., hungernder Tiere u. bes. in dem nebennierenloser ist bes. auffallend. Da der Isotopengeh. der Leber bei Hungertieren, mit oder ohne Nebenniere, prakt. gleich ist, erscheint es wahrscheinlich, daß ein Teil der Serumproteine nicht aus diesem Organ stammt. (J. biol. Chemistry 174. 1049—50. Juli 1948. New Haven, Yale Univ., Dep. of physiol. Chem and Internal Med.)

415.4561

J. H. Gaarenstroom und S. E. de Jongh, *Über die Bedeutung der Nebennieren für die Lebensfähigkeit von Ratten nach Hypophysektomie*. II. Mitt. Gibt man Ratten, denen die Nebennieren allein exstirpiert wurden, u. anderen Ratten, denen eine Woche vorher auch noch die Hypophysen entfernt wurden, kleine Mengen von *Desoxycorticosteronacetat*, so wird das Leben der nebennierenlosen Ratten u. das der hypophysektomierten-nebennierenlosen Tiere etwa in gleichem Ausmaß verlängert. Vff. schließen daraus, daß die Produktion von desoxycorticosteronähnlichen Steroiden unabhängig von der Hypophyse stattfindet. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 73—75. 1948. Leiden, Holland, Univ., Pharmacol. Labor.) 485.4561

J. D. P. Graham, *Die Hemmung von Adrenalin durch spasmolytische Substanzen.* Der inhibitor. Effekt von *Atropin* auf fördernde u. hemmende *Adrenalin* (I)-Wrkgg. wird untersucht u. mit dem Verh. atropinähnlicher Substanzen verglichen. *Adrenalin* $2 \cdot 10^{-8}$ wirkt am Entenduoenum erregend wie *Acetylcholin* 10^{-7} . Durch *Atropin* 10^{-8} wird nur die *Acetylcholin*wrk., nach *Atropin* 10^{-6} auch die Wrkg. von I aufgehoben. Dagegen bleibt der Erregungseffekt von I erhalten nach *l-Hyoscin* u. *l-Hyoscyamin* 10^{-5} u. wird abgeschwächt durch *l-Homatropin* 10^{-5} . Hühnerrectum wird durch *Adrenalin* 10^{-9} gehemmt, die Wrkg. ist atropinresistent. Häufig reagiert das Entenduoenum auf *l-Adrenalin* biphas., zuerst Kontraktion, dann Erschlaffung, während nach *l-Arterenol* reine Erregung auftritt. Durch *Neoantergan* wird die biphas. I-Rk. in monophas. umgewandelt, I wirkt jetzt nur hemmend. *Arterenol* dagegen zeigt noch Erregungswrk., allerdings schwächer als vor *Neoantergan*. Am isolierten Kaninchenduoenum wird die I-Hemmung durch *Neoantergan* abgeschwächt. Der schwangere Kaninchenuterus kontrahiert sich sowohl nach I wie nach *Neoantergan*. Wird noch während der durch *Neoantergan* bedingten Erregung I zusätzlich verabfolgt, kommt es zu deutlicher Hemmung der Kontraktion. Am Katzenblutdruck wirkt *l-Arterenol* 1,65 mal stärker als *l-Adrenalin*. *Neoantergan* 0,5 mg/kg sensibilisiert die Wrkg. von *l-Adrenalin* u. *l-Arterenol*, nach Dosen von 4—8 mg/kg *Neoantergan* wirken beide Substanzen schwächer. Die gleiche Abhängigkeit von der Dosierung zeigt *Atropin*: 1 mg/kg steigert, 20 mg/kg vermindern die Blutdruckwrkg. von *Arterenol* u. I. Es wird versucht, eine gewisse chem.-strukturelle Verwandtschaft der untersuchten Inhibitoren von I mit bekannten Sympathicolytica zu demonstrieren. (J. Pharmacy Pharmacol. 41, 17. Jan. 1949.) 484.4561

Julius Koch, *Über die Wirkung substituierter Thioharnstoffe auf die Metamorphose der Kaulquappe.* Verschied. substituierte Thioharnstoffe, wie *Allyl*(I)-, *Benzyl*(II)- u. *Dibenzylthioharnstoff* (III), hemmen ebenso wie Thioharnstoff (IV) die Metamorphose der Kaulquappe (I am stärksten, II schwächer, III unwirksam). Bei I, II u. III läuft die strumigene Aktivität ihrer die Metamorphose hemmenden parallel. Nur die durch IV (der beim Kaninchen keine strumigene Wirksamkeit entfaltet) verursachte Entwicklungshemmung kann durch *Thyroxin* aufgehoben werden. Vi. sucht die Ursache für die Entwicklungshemmung der Kaulquappe im Unvermögen der *Schilddrüse*, *Thyroxin* zu bilden. Da von außen zugeführtes *Thyroxin* bei strumigenwirksamen, substituierten Thioharnstoffen keine Aufhebung der Hemmung bewirkt, muß diese durch eine direkte Rk. in der *Schilddrüse* ausgelöst werden. (Biochem. Z. 318, 515—20. 1948. Frankfurt a. M., Georg-Speyer-Haus, Biochem. Abtlg.) 401.4562

E. Tuerkischer und E. Wertheimer, *Die in vitro-Synthese von Glykogen im Zwerchfell normaler und alloxandiabetischer Ratten.* Das überlebende Zwerchfell von Ratten vermag aus Glucose *Glykogen* (I) zu synthetisieren u. I zu spalten. Der Einfl. verschied. Faktoren hierauf wurde untersucht. Die Verss. erfolgten bei 38° in einer gepufferten Salzlsg., deren ionale Zus. ähnlich jener der Körperfl. war. K, selbst in physiol. Konz., verhindert die I-Synth. aus zugefügter Glucose. Bei höheren K-Konz. findet sogar *Glykogenolyse* statt. Dagegen vermögen Rattenleberschnitte nur in Ggw. von K I aufzubauen. *Adrenalin* verhindert die I-Synth. im Zwerchfell u. begünstigt die *Glykogenolyse*, während *Ergotamin* den *Adrenalineffekt* aufhebt. *Insulin* begünstigt die I-Synth. in gepufferten Salzlösungen. Bei Serum jedoch bewirkt dieses keine zusätzliche Bldg. von I. Bebrütung in Serum alloxandiabet. Ratten verringerte den I-Aufbau im Zwerchfell n. wie diabet. Ratten. Die Synth. im diabet. Zwerchfell konnte aber durch *Insulin*, durch ein Konzentrat von Normals Serum oder Serum insulinbehandelter alloxandiabet. Ratten gesteigert werden. In n. Menschenserum ergab sich durch *Insulin*zusatz eine deutliche Mehrbldg. von I im diabet. Zwerchfell, nicht dagegen im normalen. Keine Unterschiede der I-Bldg. durch das Zwerchfell diabet. u. n. Ratten ergaben sich in den verschied. Salzlösungen. Die *Glykogenolyse* wurde durch K begünstigt, blieb aber durch *Insulin* unbeeinflusst. Die Spaltung von I verlief in n. u. diabet. Zwerchfell mit der gleichen Größenordnung. Die I-Synth. erfolgt unter keinen Bedingungen mit Zwerchfellbrei. (Biochem. J. 42, 603—09. 1948. Jerusalem, Hebrew Univ., Labor. of pathol. Physiol.) 415.4564

Isolde T. Zeckwer, *Schwund des Lymphgewebes von Ratten als Folge von Insulininjektionen.* Es ist bekannt, daß durch *Adrenalin*(I)-Injektionen bei Versuchstieren eine Reihe von Veränderungen in der Nebennierenrinde auftritt. Ferner wird das Lymphgewebe reduziert. *Insulin* (II) wirkt über das sympath. Nervensyst. auf das Nebennierenmark, das zur Abgabe von I veranlaßt wird. Die vorliegende Unters. sollte zeigen, ob „endogenes“ I die gleiche Wrkg. auf das Lymphgewebe hat wie I-Injektionen. Ein Teil der Tiere erhielt täglich 2—3 Injektionen von 0,01—0,07 mg/100 g

Gewicht, 3—7 Tage lang; eine andere Gruppe bekam zweimal täglich 0,2—2,5 Einheiten II/100 g Gewicht, 3—7 Tage lang, was zu einer starken Hypoglykämie führte. Die II-Injektionen hatten einen Gewichtsverlust des Lymphgewebes zur Folge. Da II-Hypoglykämie die Abgabe von endogenem I verursacht, besteht die Möglichkeit, daß die Sekretion des Nebennierenmarks die Nebennierenrinde-Lymphgewebe-Rk. eingeleitet hat. (Amer. J. Physiol. 152. 267—70. 1/2. 1948. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania School of Med., Dep. of Pathol.) 415.4564

Earl R. Norris und John J. Majnarich, *Die Wirkung von Xanthopterin auf die Zellproliferation in Knochenmarkkulturen.* Die Vff. untersuchten die Wrkg. von Xanthopterin (I) auf die Zellproliferation in Kulturen von Knochenmark verschied. Tiere. Das Knochenmark wurde als Suspension in TYRODE-Lsg. ohne Glucose hergestellt u. bei 37° unter leichtem Schütteln gehalten. Zellzählungen erfolgten zu Beginn, nach 3 u. 6 Stunden. Der Zusatz von 5 γ Folsäure/cm³ ergab gegenüber den Kontrollen prakt. keine Erhöhung der Zellbildung. 5 γ I gaben eine Steigerung des Reticulocytenwerts ähnlich der mit n. Blutsrum. Dies deutet auf eine rasche Erythrocytenproliferation hin. Die I-Wrkg. wird sehr durch die Endkonz. an Pterin beeinflusst. Das Maximum der Proliferation erzielten die Vff. mit 5 γ /cm³. Höhere Dosen hatten einen schnellen Abfall der Neubldg. zur Folge. (Amer. J. Physiol. 152. 175—78. 1/1. 1948. Seattle, Wash., Univ., Dep. of Biochem.) 415.4572

Earl R. Norris und John J. Majnarich, *Xanthopterin bei durch Sulfathiazol hervorgerufener Rattenanämie.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten den Einfl. von Xanthopterin (I) auf das Blutbild von Ratten, die durch eine Diät, welche 1% Sulfathiazol enthielt, anäm. geworden waren. Nach 22 Tagen zeigte eine Serie der Versuchstiere folgendes Blutbild: *rote Blutzellen* 3,4 · 10⁶/mm³, *Hämoglobin* 6,8 g/100 cm³ Blut, *Hämatocritwert* 20%. Bereits eine Injektion von 100 γ I hat einen sofort einsetzenden Anstieg der genannten Werte, sowie der weißen Blutzellen u. der Reticulocyten zur Folge. Die Höhe des Anstiegs ist, wie man durch Gaben von 25, 50 u. 100 γ synthet. I feststellte, der Dosis jeweils proportional. Die Injektion von synthet. Pteroylglutaminsäure (II) hat einen ähnlichen Einfl. auf das Blutbild. Nur setzt die Wrkg. von II erst nach 1 bis 2 Tagen ein, was auf dem Umstand beruht, daß das Knochenmark in der Hämatopoiese II nicht als solche verwertet im Gegensatz zu I. Erst nach Abspaltung des Pteroylrestes aus II kann das Pterin von den Markzellen genutzt werden. (Amer. J. Physiol. 152. 179—82. 1/1. 1948.) 415.4572

Earl R. Norris und John J. Majnarich, *Weitere Studien über Xanthopterin und andere Pteridine in Knochenmarkkulturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Xanthopterin (I) steigert in Knochenmarkkulturen die Zellproliferation, wobei das Maximum bei 5 γ I im cm³ liegt. Das Knochenmark wird als Suspension in TYRODE-Lsg. bei 37° verwendet. Durch Zusätze von Aminosäuren, wie Tyrosin, Tryptophan u. Caseinhydrolysat, konnte die durch I hervorgerufene Proliferation weiter beschleunigt werden, wobei eine Kombination des letzteren mit Tryptophan sich als bes. günstig erwies. Die Wrkg. erstreckt sich auf die roten Blutzellen, die kernhaltigen Zellen u. die Reticulocyten. Von den anderen geprüften Pteridinen reicht keines an die Aktivität von I heran. 2-Amino-4-oxypyridin·HCl hat prakt. keine Wrkg. auf die Bldg. der roten Blutzellen. Leuko-pterin, Pterinsäure, 2-Amino-4-oxyl-6-methylpteridin, 2-Amino-4-oxyl-6-pteridylmethylpyridiniumjodid u. 2-Amino-4-oxypyridinyl-6-carbonsäure haben kleinere Wrkg. als I. 2-Amino-4-oxyl-7-methylpteridin (II) u. 1-7-Carbonsäure wirken als Antixanthopterine. Sie verhindern deutlich die Zellproliferation. Durch I wird die antagonist. Wrkg. jedoch aufgehoben. Hohe Dosen von I wirken ebenfalls hemmend. Diese Hemmung kann wieder durch Zusatz des zu I antagonist. II beseitigt werden. (Amer. J. Physiol. 152. 652—57. 1/3. 1948. Seattle, Wash., Univ., Dep. of Biochem.) 415.4572

W. Wilbrandt, *Der Kompensationstest der kolloidosmotischen Hämolyse.* Die „kolloidosmot.“ Natur gewisser Hämolyse wurde bisher qualitativ aus der Verschiebung der osmot. Resistenzkurven (Schwellung) geschlossen. Es wird ein neuer quantitativer Test dafür beschrieben. Bleiben die kationimpermeabel gewordenen Zellmembranen für Rohrzucker undurchlässig, so läßt sich der kolloidosmot. Druck des Hämoglobins innen durch Saccharose außen kompensieren. Es stellen sich dann neue Gleichgewichtsvolumina ein, die von der Saccharosekonz. u. (wegen des Basenbindungsvermögens des Hämoglobins) vom p_H abhängen. Sie lassen sich unter Benützung von Daten von VAN SLYKE, WU u. McLEAN (C. 1923. III. 1581) theoret. berechnen. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung u. Beobachtung ist bei der photodynam. Hämolyse, der Sublimithämolyse u. der Rhodanidhämolyse gut, bei der Röntgenhämolyse, UV-Hämolyse, sterilen Spontanhämolyse, Wärmenachhämolyse u. Salicylathämolyse

befriedigend. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 234—46. Juli 1948. Bern, Univ., Hallerianum u. Pharmakol. Inst.) 457.4573

Kollath, *Der Vollwert der Nahrung*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1948. I. 124 referierten Arbeit. (Molkerei-Ztg. 2. 45. 14/2. 1948.) 149.4586

P. Eichler, *Synthetisches Fett als Nahrungsmittel*. In seinen „Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von KRAUTWALD“ (vgl. C. 1948. II. 1022) weist Vf. nachdrücklich auf die cancerogene Wrkg. des Steinkohlenteers, des Tonschieferöls u. der mineral. Öle hin. Solange nicht durch biol. Verss. ausreichender Dauer jede Möglichkeit einer nachteiligen Beeinflussung des Organismus zweifelsfrei ausgeschlossen werden kann, ist nach Vf. mindestens vor einer länger dauernden Verabfolgung des synthet., aus Paraffin (mineral. Fett) hergestellten Fettes als Nahrungsmittel sowie als Grundlage für Salben u. Seifen zu warnen. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 569—70. 15/9. 1948. Wolfenbüttel, Markt 6.) 294.4586

A. W. Davies und T. Moore, *Quantitative Betrachtungen über die Speicherung von Vitamin A*. Ratten, die bis zum Aussetzen des Wachstums eine Vitamin A (I)-Mangeldiät bekommen hatten, erhielten eine Einzeldosis I in Form von Heilbutterberöl. Nach 48 Std. wurden die Tiere getötet, u. der I-Geh. der Lebern nach der SbCl₃-Meth. bestimmt. Bei Dosen von 100, 200, 400 u. 600 I. E. wurden 0, 13, 15 u. 38% gespeichert; bei 200, 600 u. 1000 I. E. 2,4; 27 u. 27%; bei 1000, 2000, 3000 u. 4000 I. E. (die höheren Dosen über einige Tage verteilt) 25, 42, 50 u. 50%. Bei Einzeldosen von 60 000 I. E. fanden die Vff. 80%. 240 000 I. E. wurden nur vereinzelt aufgenommen u. hatten den Tod der Tiere zur Folge. 2,5—3,8% fanden sich in der Leber. Von niederen Dosen gehen etwa 100 E. verloren, bevor die Speicherung einsetzt. Bei tox. Überdosierung verschwindet ein großer Teil, u. verhältnismäßig geringe Menge werden gefunden. 20 000 I. E. betrachten Vff. als obere Grenze der möglichen I-Konz. der Leber. Dieser Betrag liegt 50—100 mal höher als bei Wildratten. (Biochemie. J. 42. Proc. LXIII. 1948. Cambridge, Univ., Dunn Nutritional Labor.) 415.4587

Leonhard Birkofer und Anneliese Birkofer, *Lactoflavin, eine Komponente des „Bakterienfluoresceins“*. Vff. chromatographierten die Kulturfl. von *Bacillus fluorescens* (*Pseudomonas fluorescens*) an Al₂O₃. Aus dem Filtratanteil konnten sie durch Adsorption an Frankonit KL u. Reinigung nach KUHN u. Mitarbeitern (C. 1933. II. 1363; 1934. I. 563) reines Lactoflavin (I) isolieren. 20 Liter Kulturfl. enthielten etwa 20 mg I, wovon 12 mg kryst. erhalten wurden. (Z. Naturforsch. 3b. 136. März/April 1948. Heidelberg, KWI für med. Forschung, Inst. für Chem.) 249.4587

G. F. Somers, W. C. Kelly und K. C. Hamner, *Änderungen im Ascorbinsäuregehalt von Rübenblattscheiben in Abhängigkeit von Licht, Temperatur und Kohlendioxydkonzentration*. Scheiben aus Rübenblättern werden auf Nährsalzlg. gelegt u. verschied. Bedingungen (Licht, Temp., CO₂-Konz.) ausgesetzt. Im Dunkeln wurde eine Abnahme des Ascorbinsäure (I)-Geh. in den Blattscheiben beobachtet: zwischen 10 u. 30° war der Temp.-Koeff. der Verminderung von I dem gewöhnlicher therm. Rkk. entsprechend. Bei Belichtung (etwa 1400 HK) fand eine Zunahme von I statt, deren Temp.-Koeff. bei niedrigen Temp. größer war als bei höheren. Die Anhäufung von I im Rübenblatt benötigte Licht, die Stärke der I-Zunahme wächst mit der Belichtungsintensität; außerdem ist CO₂ für den Vorgang nötig. Verss. mit anderen Blättern (Tomaten, Bohnen usw.) zeigten ähnliche Verhältnisse. (Arch. Biochemistry 18. 59—67. Juli 1948. Ithaca, N. Y., U. S. Plant and Nutrition Labor.) 273.4587

Heinrich Knobloch, *Vitamin C. I. Mitt. Zur Bestimmung der Ascorbinsäure*. Krit. Nachprüfung der Arbeit von GÜNTHER (vgl. C. 1943. II. 732), der vorgeschlagen hatte, die Dehydroascorbinsäure (I) elektrolyt. zu reduzieren, um die Gesamtmenge an Ascorbinsäure bei der Best. zu erfassen. Die Red. von I auf elektrolyt. Wege gelang weder bei der chem. reinen Verb. noch in pflanzlichen Auszügen. (Pharmazie 3. 70—75. Febr. 1948. Erlangen.) 306.4587

Werner Braun, *Die Behandlung des Lupus vulgaris mit hohen Dosen Vitamin D₂*. Übersicht über den heutigen Stand der Therapie von Hauterkrankungen mit Vitamin D₂ (I), wobei die Behandlung der Hauttuberkulose mit hohen Dosen von I besondere Bedeutung erlangt hat. Die verschied. klin. Formen des Lupus vulgaris sprechen auf I-Therapie unterschiedlich an. Zahlreiche Fälle werden ausgeheilt, andere nur gebessert. Rückfälle können auftreten, ebenso ist Resistenz möglich. Die histolog. Nachuntersuchung zeigt im allg. bei klin. Symptomlosigkeit noch tuberkulöse Veränderungen. Die übrigen Hauttuberkulosen reagieren ebenfalls nicht einheitlich. 4 Möglichkeiten einer Deutung der I-Wrkg. bei Lupus vulgaris stehen zur Diskussion: Wrkg. über eine Aktivierung der Darmphosphatasen, direkte Beeinflussung der Tb.-Bazillen, eine

antiallerg. Wrkg., Einw. im Sinne einer unspezif. Reizkörpertherapie. (Med. Klin. 43. 542—46. Okt. 1948. Heidelberg, Univ., Hautklinik.) 415.4587

H. A. Heinsen, *Über den Einfluß von Vitamin E auf die Regulation des Wasserstoffwechsels.* Kurzfristige Verabreichung von Vitamin E (I) in Form von täglich 60 mg *Ephynal* 8—10 Tage lang bewirkt meist eine Steigerung der Diurese. In Fällen, wo infolge endokriner Störungen eine erhöhte Diurese bestand, hatte I eine Normalisierung der Wasserabscheidung zur Folge. In langfristigen Verss. bewirkte I während 9—15 Wochen eine zunehmende Erhöhung der Wasserabgabe im Hypophysin-Wasser-versuch. Bei einzelnen Personen erfolgt nach wenigen Wochen nach vorherigem Anstieg ein Absinken der Diurese, was als eine Bremsung des Hypophysenvorderlappens betrachtet werden kann. Die Wrkg. von I auf den Wasserhaushalt kommt über das Hypophysenzwischenhirnsystem zustande, dessen n. Funktion wahrscheinlich von der Anwesenheit ausreichender Mengen I abhängig sein dürfte. Es scheint bei Dysfunktionszuständen regulierend die Hypophysentätigkeit zu beeinflussen. Im Vordergrund steht bei der gesunden wie insuffizienten Hypophyse primär die anregende Wirkung. (Dtsch. med. Wschr. 73. 410—411. 17/9. 1948. Göttingen.) 415.4587

B. v. Euler, H. v. Euler und G. Lindemann, *Biologische Tatsachen über Vaccensäure.* II. Mitt. (Vgl. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 24. [1946/47.] Nr. 17). Nach BOER, JANSEN u. KENTIE (J. Nutrit. 33. [1947.] 339) ist Vaccensäure [Heptadecen-(11,12)-carbonsäure] (I) ein Wachstumsfaktor für höhere Tiere. Im Gegensatz hierzu konnten Vff. bei Albinoratten keine wachstumsfördernde Wrkg. der reinen I feststellen. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. 26. Nr. 3. 1—5. Sept. 1948. Stockholm, Univ., Vitamininst.) 249.4587

A. Moscona, *Die Verwertung mineralischer Bestandteile der Eischale durch den sich entwickelnden Embryo der Gespenstschrecke.* Zur Prüfung der Frage, ob während der Embryonalentw. aus der Eischale von *Bacillus libanicus* Uv. mineral. Elemente in den Eiinhalt übergehen, werden Aschebestimmungen durchgeführt. Der Aschegeh. der Schale nimmt während der Entw. stetig, insgesamt um ca. 8% des Trockengewichts ab, der Inhalt um ca. 2,5% zu. Möglicherweise wird bes. das CaCO₃, welches als weiße, krystalline Schicht die Innenseite der Schale auskleidet, vom Embryo aufgenommen. (Nature [London] 162. 62—63. 10/7. 1948. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. for Entomol. and General Zool.) 415.4596

C. L. Comar, George K. Davis und Leon Singer, *Der Verbleib von radioaktivem Kupfer nach Verabreichung an Vieh.* Im Rahmen von Unterss. der Wechselbeziehungen zwischen Cu u. Mo im Organismus u. der Bedeutung dieser Elemente für den Knochenstoffwechsel wurde künstliches radioaktives ⁶⁴Cu-Isotop n. Bullen u. Bullenkälbern verabreicht. ⁶⁴Cu hat eine Halbwertszeit von 12,8 Stdn. u. emittiert β-Teilchen, Positronen u. γ-Strahlen. Eine „Bestahlungseinheit“ bestand aus 0,32 g reinem Cu-Draht u. hatte unmittelbar nach der Entnahme aus dem „Pile“ eine Aktivität von 100 mCurie, zu Beginn der Verss. ca. 20 mCurie u. eine spezif. Aktivität von 0,06 mCurie/mg. ⁶⁴Cu wurde in 8nHNO₃ gelöst, mit 2nNaOH neutralisiert u. die Lsg. oral u. intravenös gegeben. Die Organproben wurden mit HNO₃ naß verascht, u. in den erhaltenen wss. u. isonmylalkoh. Lsgg. mit dem GEIGER-Zählapp. die Aktivitäten gemessen. Zur Vermeidung von Bestrahlungsschäden waren Vorkehrungen getroffen. Nur ein kleiner Betrag des oral zugeführten ⁶⁴Cu wurde absorbiert, wobei dieses jedoch in alle Gewebe gelangte. 75% erschienen in den Fäces, 3% im Urin. Intravenös gegebenes ⁶⁴Cu verbleibt überwiegend im Körper u. verteilt sich auf den gesamten Organismus. Je 3% traten in den Fäces u. im Urin auf. Nach der intravenösen Verabreichung wurde ⁶⁴Cu sehr rasch von den Geweben aus dem Plasma aufgenommen, während die roten Blutkörperchen es wesentlich fester hielten als die Blutflüssigkeit. Es handelt sich wahrscheinlich um keine einfache Schwermetallabsorption, denn Cu in gleicher Weise gegeben, wird in den Blutzellen nicht gefunden. Das in die Gewebe gelangende ⁶⁴Cu konnte in den Organen in nachstehender, absteigender Folge nachgewiesen werden. Hohe Konz. in Leber, Niere, Verdauungstrakt, Nebennieren, Thymus, Gallenblase u. Galle; mittlere Konz. in Pankreas, rotem Knochenmark, Blut, Milz, Herz, Lunge; sehr niedrige Konz. in weißem Knochenmark, Muskel, Blase, Knorpel, Knochen, Auge u. Nervengewebe. Die Schleimhäute enthielten stets mehr ⁶⁴Cu als z. B. Muskel. Das Hauptspeicherungsorgan ist die Leber. Während der ersten anderthalb Lebensmonate zeigt die Leber des Kalbes eine erhöhte selektive Speicherung des aufgenommenen ⁶⁴Cu gegenüber älteren Tieren. (J. biol. Chemistry 174. 905—14. Juli 1948. Gainesville, Florida Agric. Exp. Stat.) 415.4596

Rudolf Ehrenberg, *Über die Wirkung länger dauernder Phosphatzufuhr auf die psychische Leistung und Ermüdbarkeit, allein und in Kombination mit körperlicher*

Arbeit. (Vgl. C. 1948. II. 1209.) Unterss. mit der von DÜKER angegebenen Rechen-testmeth. an 5 männlichen u. 3 weiblichen gesunden jugendlichen Versuchspersonen. Die Rechenleistung wurde in 2 aufeinanderfolgenden halben Stdn. verfolgt. In Kombinationssverss. wurde zwischen der 1. u. 2. halben Stde. eine Arbeitsleistung von 5000 bzw. 3000 (bei Frauen) mkg am Fahrradergometer eingeschaltet. Die Verss. wurden mehrfach wiederholt. In den Phosphatverss. wurden 14 Tage vor Versuchsbeginn u. während der Verss. täglich 4 Tabletten *Recresal* gegeben. *Recresal* erhöhte dabei die Rechenleistung u. verminderte die Ermüdbarkeit. Körperliche Arbeit allein vergrößerte den durch Ermüdung bedingten Leistungsabfall. Unter *Recresal* jedoch wirkte die körperliche Arbeit leistungsverbessernd. Nach Absetzen des *Recresals* verschwindet die Wrkg. rasch. (Dtsch. wochr. 73. 168—69. 9/4. 1948. Göttingen, Univ., Physiol. Inst.) 120.4596

Günther Vogel, *Über tageszeitliche Blutzuckerschwankungen.* Es wird versucht, an Hand von Blutzuckerkurven stoffwechselgesunder Studenten beiderlei Geschlechts eine einfache Deutung der regulator. Vorgänge zu geben. Die experimentell schwer faßbaren Begriffe (wie vegetativer Tonus, vegetative Dystonie usw.) sollten erst nach Ausschluß aller anderen Deutungsmöglichkeiten gebraucht werden. An Stelle der durch vegetativ-nervöse Impulse bedingt sein sollenden Spontanschwankungen werden die weitgehend autonome Tätigkeit der Leber sowie Flüssigkeitsverschiebungen im Blut als einige der möglichen Ursachen diskutiert. Letztere Ansicht gewinnt durch den Nachw. einer Beziehung Hämoglobinkonz./Blutzucker nach i. v. Gaben großer Flüssigkeitsmengen an Kaninchen an Wahrscheinlichkeit. Die Ergebnisse waren allerdings nicht einheitlich u. ergaben nicht die theoret. zu erwartende Senkung, was infolge der rasch ins Gewebe abdiffundierenden Flüssigkeitsmenge verständlich wird. Neben Kohlenhydratzufuhr u. körperlicher Arbeit dürften Niveauschwankungen ungeklärter Genese das vormittägliche Ansteigen u. nachmittägliche Abfallen der Blutzuckerkurve mitbedingen. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 606—15. Okt. 1948. Greifswald, Univ., Physiol. Inst.) 439.4596

Alois Goebel, *Das Verhalten von Sphingomyelinen im Tierkörper.* Die Aufgaben der *Sphingomyeline* im Stoffwechsel sind in vieler Hinsicht unzureichend bekannt. Vf. will durch seine Verss. etwas über die Geschwindigkeit des Verschwindens von i. v. zugeführtem Sphingomyelin (I) aus der Blutbahn u. seine Ablagerungsorte erfahren u. feststellen, in welcher Zeit u. über welche Abbauprodd. es aus den Speichern verschwindet. Kaninchen u. Mäuse erhalten intravenös eine einmalige kleinere oder größere Menge I (aus Gehirnen in koll. Lsg.). In einer ersten Versuchsreihe werden Lipoid-P-Geh. u. säurelös. P des Blutes bei Kaninchen bestimmt. Eine 2. Versuchsreihe betrifft die Wiedergewinnung von I u. seiner Spaltprodd. aus den Organen getöteter Kaninchen. Schließl. wird in einer 3. Versuchsreihe in Organen von Mäusen nach Injektion von I (25 mg) der Lipoid-P-Geh. ermittelt. I verschwindet verhältnismäßig rasch aus dem Blut u. wird vorübergehend in den Organen, bes. der Leber, abgelagert. Aus dem Ansteigen des säurelös. P im Blut ist zu schließen, daß der Abbau über eine Abspaltung der Phosphorsäure vor sich geht. Der Abbau des I erfolgt schneller als der der Cerebroside. Vf. vermutet, daß bei der NIEMANN-PICKSchen Krankheit eine celluläre Dysfunktion u. nicht eine Überschwemmung des Blutes mit I vorliegt. Rückschlüsse auf die Bedeutung des I für den allg. Fettstoffwechsel können aus den vorliegenden Ergebnissen nicht gezogen werden. (Biochem. Z. 319. 196—202. 1949. Köln, Univ., Patholog. Inst.) 248.4596

Alois Goebel und Helmuth Speckfort, *Über Spaltung von Sphingomyelinen durch Organe.* Es liegt nahe, einen Zusammenhang zwischen Sphingomyelin (I)-Stoffwechsel u. Milz, Leber u. Gehirn zu vermuten. Auch kann an die Möglichkeit einer I-Spaltung durch Pankreasfermente gedacht werden. Vf. bringen Preßsäfte verschied. Organe in vitro mit I zusammen u. versuchen durch vergleichende Bestimmungen des Lipoid- u. säurelös. P Verschiebungen in diesen P-Fractionen nach längerem Aufenthalt im Thermostaten nachzuweisen. Das keine lipoiden Beimengungen anderer Art enthaltende I-Präp. wird nach KLENK u. RENNKAMP (C. 1943. II. 726) aus menschlichen Gehirnen dargestellt. Es kommt in Form einer gut haltbaren koll. Lsg. zur Anwendung. Von den untersuchten Organen (Leber, Niere, Milz, Pankreas, Gehirn, Lunge, Skelettmuskulatur, Nebennieren, Blut) haben nur Leber u. Gehirn einen Einfl. auf das I u. spalten es. Diese Spaltung ist im sauren u. alkal. Bereich nachweisbar. Das Spaltungsoptimum liegt für Leber bei pH 7,2 u. für Gehirn bei pH 6,2. Der Endpunkt der Spaltung wird bei der Leber nach etwa 12 Stdn. u. beim Gehirn nach 36 Stdn. erreicht. Von Spaltprodd. war bisher nur Phosphorsäure eindeutig nachweisbar. Die Vermutung einer Cholin-

oder Cholinphosphorsäure-Bldg. ließ sich bis jetzt noch nicht bestätigen. (Biochem. Z. 319. 203—08. 1949. Köln, Univ., Pathol. Inst.) 248.4596

F. Knoop, *Abbau und Aufbau der Aminosäuren im Tierkörper*. Vf. berichtet über die Entw. des Problems des Auf- u. Abbaus der Aminosäuren im Tierkörper innerhalb der letzten 35 Jahre bis zum Dezember 1944. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 33—35. Febr. 1948.) 343.4596

F. N. Gurd, H. M. Vars und I. S. Ravdin, *Die Zusammensetzung der sich regenerierenden Leber nach teilweiser Hepatektomie bei normalen und Proteinmangel-Ratten*. Vff. untersuchten den Geh. der sich regenerierenden Rattenleber an W., Glykogen, Lipiden u. Eiweiß (I). Die Tiere erhielten n. bzw. eine I-freie Diät, so daß eine Erschöpfung des I-Vorrats eintrat. 14 Tage nach der Hepatektomie, die 69% ausmachte, hatte das regenerierte Lebergewebe im wesentlichen n. Zusammensetzung. Bes. rasch erschien während der beiden ersten Tage das neue Lebereiweiß; die Bldg. verlangsamte sich dann bes. bei den Eiweißmangel-Ratten. Die n. Tiere bildeten 0,37 g neues I/100 g Körpergewicht, die Mangeltiere 0,17 g. Der I-Vorrat der Leber nach der Neubldg. betrug das 2½fache jenes am Ende der Operation. Er muß demnach aus anderen N-Quellen des Körpers entstanden sein. Bei einer 28tägigen I-freien Diät überlebten die Tiere nach 70%ig. Hepatektomie. Mitot. Aktivität war 18—48 Stdn. nach der Operation in beiden Versuchsreihen zu beobachten, sank aber am 4. Tag ab. (Amer. J. Physiol. 152. 11—21. 1/1. 1948. Philadelphia, Univ., Schools of Med., Harrison Dep. of Surgical Res.) 415.4596

Sylvia N. Preston und Nelson K. Ordway, *Beobachtungen des arteriellen Sauerstoffgehalts bei Kindern während der Einatmung von Luft und 100%igem Sauerstoff*. Zur Erlangung von n. Daten bestimmten Vff. die O₂-Sättigung (I) im arteriellen Blut n. Kinder. Die Gasanalyse wurde mit 0,04 cm³ Blut nach ROUGHTON-SCHOLANDER (J. Biol. Chemistry 148. [1943.] 541) durchgeführt. Eine Probe von 0,5 cm³ Blut wurde 2 Stdn. nach Entnahme 30 Min. belüftet u. anschließend die O₂-Kapazität bestimmt. Die arterielle I betrug im Ruhezustand u. beim Atmen von Zimmerluft 91,5—95,3%. Während der Einatmung von 100%ig. O₂ war die physikal. gelöste O₂-Menge 1,09 Vol.-% bzw. 55% der theoret. erwarteten. Diese Differenz ist etwa so groß wie jene zwischen dem theoret. u. beobachteten Wert für die arterielle I während der Einatmung von Luft. Die Ergebnisse sind von Wichtigkeit für die Diagnose von Herzerkrankungen, z. B. arterieller Anoxyhämie. (Amer. J. Physiol. 152. 696—702. 1/3. 1948. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Pediatrics; Grace-New Haven, Univ. Service, Community Hospital.) 415.4596

E. Boyland und F. F. McDonald, *Der Lungenstoffwechsel von normalen Mäusen und von Mäusen unter Phosgeneinwirkung*. Der Lungenstoffwechsel von jungen, erwachsenen Mäusen wird im WARBURG-App. gemessen. Zum Teil wurden die Lungenlappen im ganzen verwendet, zum Teil im stark zerkleinerten Zustand. — Die Bestimmungen wurden einerseits an n. Mäusen durchgeführt, andererseits an Mäusen, die der Einw. von Phosgen in wechselnden Konz. ausgesetzt waren. Die Ergebnisse beider Versuchsanordnungen differieren nur wenig. Es erscheint infolgedessen unwahrscheinlich, daß die Ödeme, welche sich bei Einatmung von Phosgen bilden, darauf zurückzuführen sind, daß die Enzyme vergiftet wurden, welche maßgebend für den Lungenstoffwechsel sind. (Biochemic. J. 42. 68—71. 1948. Porton, Wilts. Experimental Stat.) 370.4596

Hans Winterstein und Vikri Özer, *Osmotischer Druck und Ionengleichgewicht beim Blutegelmuskel*. Unterss. des Verh. des Blutegelrückensmuskels in Lsgg. mit verschied. osmot. Druck u. verschied. Ionengehalt: Abhängigkeit des Muskeltonus von der Größe des osmot. Druckes in reinen Zucker- u. NaCl-Lösungen. (Erschlaffung des in n/10NaCl-Lsg. im Gleichgewicht befindlichen Muskels bei Herabsetzung des osmot. Druckes bis n/20—n/30, von da ab Kontraktion; in Na-freier Zuckerlsg. liegt dieser Wendepunkt bei etwa molarer Konz.). Zusatz von K⁺ zur NaCl-Lsg. bewirkt von der Konz. abhängige Tonusänderung (Wendepunkt bei n/250—n/200; schwache Konz. wirken erschlaffend, höhere kontrahierend). Ca⁺⁺ wirkt in allen Konz. erschlaffend u. erscheint als Antagonist des K⁺, wenn dieses kontrahierend wirkt, als Synergist bei K⁺-Konz., die erschlaffend wirken. In O₂-reichem Medium bleibt die elektr. Reizbarkeit 30 Stdn. erhalten. O₂-Mangel wirkt tonusvermindernd u. erschlaffungsbeschleunigend. Hypotonie erhöht, Hypertonie erniedrigt die elektr. Reizbarkeit. K⁺ beeinflusst die Reizbarkeit wenig, Ca⁺⁺ wirkt stark herabsetzend. — Tonus u. Reizkontraktion erscheinen voneinander unabhängig. (Z. vergl. Physiol. 31. 308—21. 1949. Istanbul, Univ., Physiol. Inst.) 401.4597

- Robert Ammon und Wilhelm Dirseherl, *Formente, Hormone, Vitamine und die Beziehungen dieser Wirkstoffe zueinander*. 2. erw. Aufl. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage; Leipzig: Thieme. 1948. (XXIV + 1061 S. m. 104 Abb. u. 79 Tab.) DM 56,—.
- L. H. Bretschneider and J. J. Duvvén de Wit, *Sexual Endocrinology of Non-Mammalian Vertebrates*. New York: Elsevier Pub. Co. 1947. (146 S. m. 96 Abb.) \$ 2,75.
- S. Edlbacher, *Praktikum der physiologischen Chemie*. 3. Aufl. Berlin: de Gruyter. 1948. (VII + 108 S.) DM 5,50.
- T. Gordonoff, *Handbuch der Therapie: Therapie des praktischen Arztes in Einzeldarstellungen. I. Vitamine und Vitamintherapie*. Bearb. v. Emil Aberhelden u. Georges Mouriquand. Bern: Hans Huber. 1948. (408 S. m. 44 Abb.) sfr. 28,—.

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Herman Strauss, *Die Ultraschalltherapie in der chirurgischen Praxis*. Es wird über Erfahrungen, die mit einem Gerät von 800 u. 2400 kHz u. einer Leistung von 0,8 Watt/cm² der abstrahlenden Fläche gemacht worden sind, berichtet. Schädigungen traten bei dieser Dosierung in keinem Fall auf. Sehr gute Erfolge zeitigte die US-Behandlung von Asthma bronchiale, Bronchiektasien, Neuritis occipitalis, Periarthritis humeroscapularis, Sinusitis, sowie von Granulomen, Zahnfisteln u. Zysten! Auf Grund der bekannten baktericide Wrkg. des US wurde die Therapie bei Panaritien, Phlegmonen, Karbunkeln, Thrombophlebitiden, Schweißdrüsenabszessen angewandt, u. ebenfalls günstige Ergebnisse erzielt. Auf die spasmod. Wrkg. des US, z. B. bei Coronar spasmen, wo gute Erfolge beobachtet wurden, wird hingewiesen. Sehr gut reagieren chron. fistelnde Knochenprozesse. Der Wirkungsmechanismus der US-Wellen wird besprochen. (Dtsch. med. Wschr. 73. 382—83. 3/9. 1948. Hamburg.) 415.4600

Fred C. Heagy und Alan C. Burton, *Die Wirkung der intravenösen Injektion von Magnesiumchlorid auf die Körpertemperatur nicht anästhesierter Hunde, mit einigen Beobachtungen über Magnesiumspiegel und Körpertemperatur beim Menschen*. Intravenöse Injektion von MgCl₂ bewirkt beim Hund einen Abfall der Rektaltemp., gleichgültig ob das Tier sich in warmer, kalter oder n. temperierter Umgebung befindet. Im 1. Fall wird eine Verstärkung der Atmung hervorgerufen, im 2. eine Verminderung des Fröstelns u. der freiwilligen Bewegungsaktivität ohne Vasodilatation, im 3. durch Atemholen oder Vasodilatation. Das verminderte Frösteln wird wahrscheinlich durch die curare-ähnliche Wrkg. des Mg auf das neuromuskuläre Syst. hervorgerufen. Die Zunahme der Atmung rührt von einer zentralen Wrkg. des Mg her. Es ist nicht klar erwiesen, daß Mg antipyret. über die Temp.-Regulationszentren wirkt. Bei einer Anzahl gesunder Menschen sowie Patienten wurde kein Anhaltspunkt gefunden, daß eine wesentliche Beziehung zwischen der täglichen Schwankung der n. Körpertemp. u. der Mg-Konz. des Serums besteht, ebenso nicht bei künstl. Fieber. Die Schwankungen des Mg-Spiegels mit der Körpertemp. sind zu klein, um physiol. eine Rolle zu spielen. (Amer. J. Physiol. 152. 407—16. 1/2. 1948. London, Canada, Univ. of Western Ontario, Dep. of Med. Res.) 415.4606

H. G. Bray, Brenda E. Ryman und W. V. Thorpe, *Der Stoffwechsel von Amino-oxybenzoesäuren*. Im Hinblick auf das erhöhte Interesse, das die 4-Aminosalicylsäure wegen ihrer günstigen Wrkg. bei verschied. tuberkulösen Prozessen beansprucht, untersuchten Vff. die Umwandlung einiger Amino-oxybenzoesäuren im Kaninchenorganismus. Von den 10 möglichen Isomeren prüften Vff. 3-, 4- u. 5-Aminosalicylsäure (I, II, III), sowie 3-Amino-4-oxybenzoesäure (IV). I, II u. III erscheinen im Harn unverändert u. in acetylierter Form, IV wird unverändert, zu etwa 4% gepaart mit H₂SO₄ u. als 3-Acetamino-4-oxybenzoesäure ausgeschieden. II erscheint bei Gaben von 1—2 g zu 50% unverändert u. zu 50% als 4-Acetaminosalicylsäure (V) (F. 238—239°). Für die Bldg. eines H₂SO₄-Paarlings oder von Glucuroniden des Äther- oder Estertyps fand sich kein Anhaltspunkt. Beim Menschen erscheint II nach oraler Verabreichung von 3 g Na-Salz unverändert u. als V. (Nature [London] 162. 64. 10/7. 1948. Birmingham, Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) 415.4608

W. Schwenkenbecher, *Die Behandlung der Typhusbacillenausscheider mit Salyrgan*. Werden Typhusbacillenausscheider frühzeitig mit Salyrgan behandelt, so verliert ein Teil für dauernd die Bacillen. Nach der Entfieberung wurden 3mal wöchentlich 2 cm³ i. v. verabreicht. Von 19 Patienten waren nach einem halben Jahre 14 bacillenfrei. Bei Patienten mit rezidivierender Cholecystitis u. Cholelithiasis besteht Neigung zum Dauerausscheiden. Falls operative Behandlung erforderlich ist, empfiehlt sich eine Salyrganbehandlung vor u. nach dem Eingriff zur Reinigung der kleinen Gallenwege von Bacillen. (Med. Klin. 43. 551. Okt. 1948.) 415.4616

Helmut P. Kümmerle und Otto Utseh, *Klinische Erfahrungen mit einem neuen Wundbehandlungsverfahren*. Zur Behandlung schlechtheilender Wunden wurde ein

Präp., „Pyodin“, entwickelt, das an einem Krankengut von 140 Patienten bei 56% der Fälle Abheilung, bei 34% Reinigung u. Verkleinerung ergab, bei 10% sah man keinen Erfolg. Zur Wundreinigung im Stadium starker Sekretion dient ein Gemisch anorgan. Salze, Harnstoff u. l-Ascorbinsäure in 0,87%ig. Lösung. Im Stadium der Granulation gelangt eine Salbe aus *Ungt. melle* mit 2-Äthoxy-6,9-diaminoacridin, p-Aminobenzoessäureäthylester, Jod u. Harnstoff zur Anwendung, während die Epithelisierung durch eine Kombination von Diacetylaminoozotoluol mit Wismut-β-naphtholat, Testosteronpropionat, Lebertran, Yohimbin in Eucerin gefördert wird. Bei Ekzemen ist das Mittel ungeeignet. (Med. Mschr. 2. 417—18. Okt. 1948. Stuttgart, Marienhospital.) 415.4619

Walter Rosenberger, *Über die Behandlung mit Pyoctanin*. Pinselungen mit 2%ig. *Pyoctanin* bewährten sich bei der Behandlung von Ekzemen (bes. solchen der Ohrmuschel u. wenig ausgedehnten Ekzemen anderer Körperstellen, gegebenenfalls nach Einschränkung von Entzündung u. Sekretion durch Umschläge oder Zinkpaste), ferner bei Blepharitiden bei Gesichtsekzemen, bei Paronychien, Geschwüren u. Wunden, sowie auch bei Stomatitis aphthosa, Angina u. anderen Schleimhautinfektionen. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 4. 373—74. 15/5. 1948. Hamburg, Allg. Krankenhaus St. Georg.) 120.4619

Paul Bernhard, *Zur Chemoprophylaxe der geburtshilflichen Operationen*. Bei nicht- fiebernden Puerperalfällen fanden sich in 20,8% der Fälle anaerobe Gasbranderreger u. in 4% anaerobe Streptokokken im Wundgebiet. Bei fieberhaften Fällen wurden bei 46,2% anaerobe Gasbranderreger, bei 2,9% anaerobe Staphylokokken, bei 6,7% anaerobe Streptokokken, bei 6,7% anaerobe Diplokokken, insgesamt bei etwa 66,6% überhaupt Anaerobier im Wundgebiet nachgewiesen. Von einer *Supronal* (*De-Ma*)-Prophylaxe wurde ein günstiger Einfl. erwartet. Sie wurde bei allen operativen Fällen durchgeführt: bei Kaiserschnitt Einlegen von Styli à 1,25 g ins Uteruscavum, Einbringen von 10 cm³ = 4 g *Supronal* in die Bauchhöhle, bei unreinen Fällen 20 cm³ u. Pudern der Hautwunde mit *MBe-Puder* (= 60% *Marbadal*, 15% *Eleudron* u. 25% *Badional*), dem 25% *Prontosil rubrum* zugesetzt wurden. Nach intrauterinen Eingriffen Einbringen von Styli zu 1,25 g in den Uterus u. von 2 Globuli von 1,25 g in die Scheide. Nach Frühgeburten wurde analog verfahren, bei fieberhaften Frühgeburten wurde die Styli- bzw. Globulizahl verdoppelt. Bei Mißerfolg der Prophylaxe anschließende *Supronal*-behandlung. Durch die Prophylaxe wurde die Zahl der fieberhaften Aborte von 42,6 auf 33,3% reduziert, die Zahl der nach 3 Tagen noch fiebernden sank von 12,7 auf 2,2%, die Zahl fieberhafter Geburten sank von 18,0 auf 13,5%, die Zahl der nach 3 Tagen noch fiebernden Fälle von 10 auf 2,2%. Bei Kaiserschnitten stieg die Zahl der fieberfreien Fälle von 6,4 auf 25%, die Zahl der nach 3 Tagen noch fiebernden sank von 70,9 auf 4,1%. (Med. Mschr. 2. 290—92. Aug. 1948. Duisburg-Hamborn, Evangel. Krankenhaus.) 120.4619

Günther Veltman, *Über die Klinik und Behandlung der Sulfonamid-schäden*. Zusammenfassender Überblick der wichtigsten Schäden, die bei Behandlung mit Sulfonamiden (I) beobachtet worden sind. Bei oraler Anwendung treten ziemlich regelmäßig Magenbeschwerden mit verschied. Nebenerscheinungen auf. Sehr umfangreich sind Hauterscheinungen, meist Exantheme, die großenteils auf einer Sensibilisierung durch I beruhen dürften. Neurit. Schädigungen beobachtet man häufiger. Sie hängen vielleicht mit einer Beeinflussung des Aneurinstoffwechsels zusammen. Störungen des Blutbildes, des Hämoglobinstoffwechsels, Schädigung des Knochenmarks, Cyanosen werden öfters gesehen. Umfangreich sind die Nierenschäden (Konkrementbildg. u. Parenchymschädigung). Selten treten Leberschäden ein. Ebenso geringfügig sind Augenveränderungen. Außer der n. antipyret. Wrkg. der I können zentrale Störungen des Wärmehaushalts in Form einer Temp.-Abnahme, aber auch einer Temp.-Steigerung auftreten. Während Schwangerschaft u. Wochenbett können I durch das Nabelblut u. durch die Milch auf Frucht u. Säugling übergehen u. unter Umständen störend wirken. Intralumbale Anwendung, die heute verlassen ist, hatte Ausfallerscheinungen, wie z. B. Lähmungen, zur Folge. In seltenen Fällen treten nach intramuskulärer Injektion Muskelnekrosen auf. Nach Anwendung von I-Pudern sind Ekzeme u. Dermatitis häufige Begleiterscheinungen. (Med. Mschr. 2. 406—11. Okt. 1948. Bonn, Univ., Hautklinik.) 415.4619

Zelma Baker Miller, Jerome Waldman und Franklin C. McLean, *Ausbleiben einer Störung in der Knochenkalkbildung durch Sulfanilamid*. Die Nachprüfung der Angaben von BENESCH, CHANCE u. GLYNN (Nature [London] 155. [1945.] 203) an 4 trächtigen Ratten über Knochenkalkbildungsstörungen bei frischgeborenen Ratten von während der Trächtigkeit mit Sulfanilamid behandelten weiblichen Ratten ergab keinerlei Beweismaterial für die Richtigkeit dieser Angaben. An Rattenjungen sulfanilamid-

behandelter Muttertiere festgestellte Kalkbildungsstörungen der Knochen fanden sich im gleichen Umfange bei Rattenjungen nichtbehandelter Kontrolltiere. (Nature [London] 161, 273—74. 21/2. 1948. Chicago, Univ., Dep. of Physiol. and Biochem.) 401.4619

W. Wilbrandt und H. Koller, *Die Calciumwirkung am Froschherzen als Funktion des Ionengleichgewichts zwischen Zellmembran und Umgebung*. Wenn die Ca-Wrkg. am Herzen eine Membranwrkg. ist, so muß sie quantitativ durch die Ca-Konz. an der Membran bestimmt werden. Diese Größe ist vermutlich nicht ident. mit der Konz. der umgebenden Lsg., sondern mit ihr durch ein Gleichgewicht verknüpft u. im allg. höher. Es läßt sich berechnen, daß sie durch Verdünnung der Außenlsg. nicht herabgesetzt, sondern erhöht wird. Damit stimmt das Versuchsergebnis am isolierten Froschherzen überein: Verdünnung der RINGER-Lsg. mit isoton. Zuckerlsg. wirkt sich gleich aus wie Erhöhung der Ca-Konz., u. zwar sowohl bei niedrigem als auch bei hohem Ca-Geh., d. h. die Wrkg. von Ca-Mangel wird abgeschwächt, diejenige von Ca-Überschuß verstärkt. Die Übereinstimmung ist auch quantitativ befriedigend. Sie spricht dafür, daß das angemessene Ionengleichgewicht tatsächlich besteht u. daß die Ca-Konz. an der Membran höher ist als in der Umgebung. Es wird auf die mögliche Bedeutung des Gleichgewichts für die phylogenet. Entw. des inneren Milieus der Landtiere aus dem Meerwasser hingewiesen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6, 208—21. Juli 1948. Bern, Univ., Hallerianum u. Pharmakol. Inst.) 457.4623

Hans-Hartwig Guischar, *Erfahrungen mit der intravenösen Alkoholtherapie abscedierender Lungenerkrankungen*. 22 Fälle mit Lungenabscessen, Bronchiektasien, beginnendem Lungengangrän u. verwandten Krankheitsbildern konnten mittels intravenöser Gaben von 30%ig. A., ansteigend von 5—20 cm³ in 2—3tägigem Abstand, erfolgreich behandelt werden. Nebenerscheinungen an inneren Organen wurden nicht beobachtet; einmal trat eine Venenthrombose auf. (Med. Klin. 43, 548—50. Okt. 1948. Hildesheim, Landeskrankenanstalt.) 415.4628

Heinrich Böttner, *Fortschritte in der Behandlung allergischer bzw. histaminischer Reaktionen*. Vf. streift kurz ältere Verss. der Behandlung allerg. Krankheitserscheinungen mit Antihistaminmitteln (*Tovantil*, *Antergan*, *Bridal*, *Benadryl*) u. berichtet anschließend über eigene Verss. mit *Antistin*, CIBA A. G., Basel. Es wurden verschied. Fälle, davon mit Erfolg in Klammern, behandelt: Asthma bronchiale 7 (3), Arzneimittelallergie 4 (3), Urticaria 10 (8), QUINCKE-Ödem 6 (4), Heufieber 6 (4), Pruritus 11 (11) u. Nephritis 1 (0). Bes. wirksam war die langsame intravenöse Injektion. Dosierung 1—3 Tage täglich 2 Injektionen zu je 2 cm³, dann 5—6mal täglich eine Tablette zu 0,1 g u. schließlich täglich 2—3 Tabletten. Durchschnittliche Behandlungsdauer 5—7 Tage. Nebenwrkg.: manchmal nach Injektionen Hitzegefühl, manchmal Müdigkeit u. Schlafbedürfnis, selten Übelkeit u. Erbrechen. Einmal wurden nach 8 Tabletten innerhalb 3½ Stdn. Schwindelgefühl u. taumelnder Gang, sowie Störung der Nachtruhe durch auffällige Diurese beobachtet. (Med. Mschr. 2, 308—11. Aug. 1948. Marburg a. d. Lahn, Univ., Med. Klinik.) 120.4628

Karl Bucher, *Einfluß des Antistins auf die Menge des vom anaphylaktisierten Meerschweinchendarm in vitro freigesetzten Histamins*. Durch die anaphylakt. Rk. am isolierten Dünndarm des Meerschweinchens werden meßbare Mengen *Histamin* freigesetzt, die im Mittel 0,009 γ pro Darmstück von 1 cm Länge betragen. Auch durch hohe Dosen *Antistin* wird diese *Histamin*-bildung nicht beeinflusst. Vf. vermutet, daß die guten therapeut. Erfolge des *Antistins* bei gewissen allerg. Erkrankungen hauptsächlich auf der Verdrängung des *Histamins* von den Rezeptoren der Erfolgsorganen beruhen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6, 299—304. Juli 1948. Basel, Univ., Pharmakol. Inst.) 457.4628

W. Schulze und E. Scheibe, *Eine Massenvergiftung mit Natriumnitrit. Klinische Beobachtungen und gerichtsmedizinische Befunde*. Es wird über eine Massenvergiftung von 71 Personen durch nitrithaltige (0,43%) Fleischbrühe mit 7 Todesfällen (tödl. Dosis ca. 4 g Natrium nitrosum) berichtet. Neben dem bekannten klin. Bild (hochgradige Cyanose infolge Hämiglobinämie u. Kollapserscheinungen) traten einige neuartige Züge, wie zentralnervöse Reizerscheinungen, das völlige Fehlen von Dyspnoe usw., in Erscheinung. HEINZ-Körperchen konnten in keinem Falle gefunden werden. Desgleichen war der Nachw. von Hb-OH infolge der schnellen Reversibilität der Schädigung bereits am nächsten Tag nicht mehr möglich. An Hand theoret. Erörterungen werden Therapiehinweise gegeben u. die Prognose besprochen. — Die Leichenerscheinungen u. Sektionsbefunde waren uncharakterist., so daß lediglich der Verdacht auf Nitritvergiftung ausgesprochen werden konnte. Eine exakte Diagnosestellung erfordert möglichst früh-

zeitige Sektion u. chem. Unters. des Leichenmaterials. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 580—89. Okt. 1948. Leipzig, Univ., Med. Klinik u. Gerichtsmed. Inst.) 439.4650

Laugwitz, *Wirkung der Triorthokresylphosphatvergiftung*. An Hand von 2 klin. Fällen einer *Triorthokresylphosphat*-Vergiftung wird geschlossen, daß die Schwere der Erkrankung nicht nur von der Menge des aufgenommenen Giftes bestimmt wird, sondern eine individuelle Disposition u. exogene Faktoren (im vorliegenden Falle Schwangerschaft u. Malariaerzidiv) zumindest begünstigend wirken. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 578—80. Okt. 1948. Greifswald, Univ., Nervenlinik.) 439.4650

H. E. Kleine-Natrop, *Berlockkrankheit durch „festes“ Kölnischwasser*. Bei einer jungen Frau traten nach Gebrauch eines Kölnischwasserstiftes u. nachdem starke Sonnenbestrahlung stattgefunden hatte, noch am gleichen Tage streifenförmige Verfärbungen der Gesichtshaut auf. Der Strichführung des Stifts entsprachen die pigmentierten Hautpartien. Solche Fälle (sogonante „Berlockkrankheit“) sind mehrfach beschrieben worden. Sie beruhen wahrscheinlich auf einer Photosensibilisierung, verursacht durch gewisse Pflanzenstoffe, die in die Reihe der *Furocumarine* gehören u. in äther. Ölen, welche die Bestandteile des Kölnischwassers bilden, enthalten sind. Die Rückbildg. der Pigmentierung gelang mit 30%ig. *Wasserstoffsperoxyd-Zinksalbe*. (Dtsch. mod. Wschr. 73. 410. 17/9. 1948. Kiel, Univ., Hautklinik.) 415.4650

P. Beyersdorfer, *Staub-Silicose-Tuberkulose*. Neben der physikal.-mech. Einw. von Quarzstaub — Größenordnung 10^{-5} cm; sichtbar durch TYNDALL-Effekt — auf den menschlichen Organismus (Verstopfen der Gefäße) ist seine chem.-physiol. Reaktionsfähigkeit durch Oberflächenwrkg. bestimmt; das Netzwerk komplexer $(SiO_2)_n$ -Ionen wird durch Mahlen, Meißeln, Schleifen usw. zerrissen u. freigewordene Si-Valenzen reaktionsfähig, welche die Verkieselung der Gefäße im menschlichen Körper herbeiführen. HOLZAPFEL (vgl. C. 1948. II. 1091) untersuchte die Wrkg. frisch erzeugten Quarzstaubes in Zusätzen (5 bzw. 10%) zu Nährböden (3%ig. Glycerinagar) für Tbc-Kulturen; höhere Quarzgehh. zeigten verstärktes Wachstum der Kulturen nach 3 Monaten. Man schließt auf Bldg. von Si-Verbb. organ. Art, die das Wachstum des Tbc-Erregers fördern, bzw. auf Inaktivierung der im menschlichen Körper vorhandenen Schutzstoffe gegen Tbc-Einw. durch SiO_2 -Adsorption oder -Fällung. — 1 Zeichnung. (Glashütte 75. 131—33. Dez. 1948, erschienen 26/1. 1949.) 354.4871

D. Bovet et F. Bovet-Nitti, *Structure et activité pharmacodynamique des médicaments du système nerveux végétatif*. Adrénaline, Acétylcholine, Histamine et leurs antagonistes. Basel: S. Karger. 1948. (849 S. m. 81 Fig.)

J. H. Burn, *The Background of Therapeutics*. London: Oxford Univ. Press. 1948. (VI + 367 S.) 22 s. 6 d.
H. Dennig und H. Hangleiter, *Sulfonamide, Penicillin, Streptomycin in der inneren Medizin*. Berlin, Tübingen, Saugau: Haug. 1949. (152 S. m. 5 Abb.) DM 11,60.

Fritz Hesse, *Kleines Narkosebuch*. Leipzig: Johann Ambrosius Barth. 1948. (VI + 57 S. m. 22 Abb.) DM 8,60.

Kurt Scheldler, *Penicillin in der Inneren Medizin*. Berlin: Berliner Med. Verl.-Anst. 1948. (64 S. m. 15 Abb.) = Ergebnisse aus Forschung und Praxis. H. 2. DM 3,30.

Paul Uhlenhuth, *Entwicklung und Ergebnisse der Chemotherapie*. Heidelberg: Springer. 1948. (S. 39—75 m. Abb.) 8°. = Sitzungsberichte d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Jg. 1948, Abh. 8. DM 2,—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

K. H. Budig, *Über den Aufbau von Pflasterklebemassen*. (Vgl. C. 1948. II. 236.) Es werden Beispiele für den Aufbau der Grundlage von *Naturkautschuk*, *Oppanol B 200* u. *C*, *Buna S 3*, *SW* u. 85 mit im wesentlichen Kolophonium oder Cumaron, Spindelöl, Zn-Weiß u. Wachs als Zusatzstoffen angegeben. Austauschmöglichkeiten mit anderen Klebrig- u. Weichmachern werden erörtert. (Kautschuk u. Gummi 2. 79—81. März 1949.) 134.4794

J. D. Fulton und T. W. Goodwin, *Hydrolytische Veränderungen in Stilbamidinlösungen*. 4,4'-Diamidinostilbendihydrochlorid (Stilbamidindihydrochlorid) geht durch Einw. von Tageslicht bei 37° oder durch Erhitzen im Autoklaven in 4-Carbamyl-4-amidinostilbenhydrochlorid oder in 4,4'-Dicarbamylstilben über. Bei Temp. zwischen 5 u. 20° tritt diese Umwandlung nicht auf. Das Monoamid ist inaktiv gegen *Trypanosoma rhodesiense* oder *Trypanosoma congolense* u. wird nicht selektiv wie Stilbamidin von den *Trypanosomen* absorbiert. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 11. Jan. 1949.) 484.4806

Robert Jensen, Olle Snellman und Bengt Sylvén, *Über die Uneinheitlichkeit von Heparinhandelspräparaten vom physikochemischen Standpunkt aus*. Zwei der reinsten Handelspräpp. von *Heparin* (I), „Roche“ (II) u. „Vitrum“ (III), wurden im TISELIUS-

App. der Elektrophorese in 1%ig. Phosphatpuffer vom pH 6,8 unterworfen. III ergab 2 Komponenten α u. β im Verhältnis 54 u. 46%. α zeigte 75% der ursprünglichen Aktivität u. konnte rein teilweise abgetrennt werden. II bestand aus 2 Komponenten (α : β = 50:50), wovon α 55% der Wrkg. hatte. Die Frontaladsorptionsanalyse nach TISELIUS ergab mit „Carboraffin supra“ bei III 3 Komponenten, bei II 4. Die 5malige Umkrystallisation des Ba-Salzes von I aus warmer Essigsäure zeigte bei II u. III eine stetige Abnahme des gerinnungshemmenden Effekts. Der Geh. an *Estersulfat* u. *Hexosamin* änderte sich jedoch dabei prakt. nicht. Messungen mit der Ultrazentrifuge zeigten, daß die Sedimentationskonstante stetig zunahm, ebenso die Polydispersität. Als Mol.-Gew. des umkryst. II-Präp. fanden die Vff. 16 600 in Übereinstimmung mit dem eines n. III-Präparates. Eine Depolymerisation des I-Mol. findet während der Umkrystallisation nicht statt, aber offensichtlich Änderungen der Mol.-Struktur, z. B. nach WOLFROM u. Mitarbeitern (vgl. J. Amer. chem. Soc. 65, [1943.] 2077 u. C. 1947. 607) Abspaltung von *Amino-N*. Auch das Elektrophoresediagramm von umkryst. I zeigt Unterschiede. (J. biol. Chemistry 174, 265—71. Mai 1948. Upsala, Univ., Inst. für Physikal. Chem.) 415.4806

Karl Zeile, *Über Fischinsulin*. (Unter Mitarbeit von C.-H. Brandes, W. Hanske W. Roever und H. Ritzhaupt.) Vf. berichtet über Verss. der Fa. HEINRICH MACK NACHF., kryst. *Insulin* (I) in techn. Maßstab aus den Inselorganen der Knochenfische (Kabeljau, Köhler, Heilbutt) zu isolieren. Die anatom. Verhältnisse werden ausführlich beschrieben u. die vom Pankreas isolierte Lage des Inselorgans als bes. günstig hervorgehoben; sie ist auch der Grund für den 10—20fachen Hormongeh. der Organe im Vgl. zu Rinderpankreas. Die Meth. der Organgewinnung u. -aufarbeitung wird kurz beschrieben. — Die quantitativ gleiche physiol. Wrkg. des kryst. I aus Fischen setzt später ein u. hält länger an als die der Präpp. aus Rinderpankreas. Nebenwrkgg. werden nicht beobachtet. (Pharmazie 3. 295—98. Juli 1948. Illertissen, Bayern, Fa. Heinrich Mack Nachf.) 356.4808

E. Benk, *Über Verfälschungen von kristallisiertem Insulin*. 4 Insulinproben erwiesen sich bei der Unters. als NaCl, Zucker oder Casein. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 130. Mai 1948. Stuttgart, Öffentl. Chem. Labor. M. Ruoff.) 306.4808

Donald P. Lowdell, *Die Zersetzung des Emetins in Emetin-Wismutjodid*. Bei der Zerlegung des Emetin-Wismutjodids mit Alkali erhält man das *Emetin* (I) stets dunkelgefärbt. Die gewichtsanalyt. Meth. liefert viel höhere Werte als die Titration. Aus I ließ sich das durch Oxydation daraus entstehende *Rubremetin* isolieren. (Pharmac. J. 161. ([4] 107.) 124. 21/8. 1948.) 306.4880

A. W. K. de Jong, *Vollständige Extraktion der Basen und der Säureester des l-Norekgonins aus Cocablättern*. I. Mitt. In Abänderung der früher (C. 1939. I. 2636; 1940. II. 2184) beschriebenen Extraktionsverf. werden die Cocablätter mit Kalk vermischert, der eine dem Feuchtigkeitsgeh. entsprechende Menge CaO enthält, mit einem Bzl.-CH₃OH-Gemisch (20:1) unter Zusatz von wss. NE₃ behandelt u. nach erneutem Zusatz von Kalk (mit einem dem zugesetzten W. entsprechenden CaO-Geh.) langsam perkoliert. Die Perkolation wird mit einem bei 58° sd. Bzl.-CH₃OH-Gemisch, in dem sich das Ca-Salz des l-Norekgonins löst, wiederholt. Die nach Abdest. des Bzl.-CH₃OH-Gemisches zurückbleibende, von den Ca-Salzen befreite Benzollsg. schüttelt man mit n/5HCl + Ae. aus u. bestimmt die Basen, die Cocaine u. den Ekgoninmethyl ester in der HCl-Lösung. Norekgonin kann in dem Ca-Salz-Gemisch bestimmt werden (vgl. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. [1948.] 100). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 153—58. März 1948. Leiden, Univ., Pharmazeut. Labor.) 169.4880

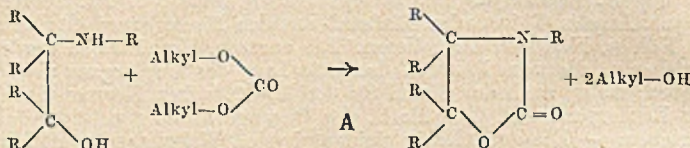
A. W. K. de Jong, *Vollständige Extraktion der Basen und der Säureester des l-Norekgonins aus Cocablättern*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Vollständige Extraktion wird erzielt, wenn man 20 g Blätter, die wie l. c. behandelt sind, zuerst mit einer Mischung von 400 cm³ Bzl. u. 20 cm³ CH₃OH u. danach mit 600 cm³ des l. c. beschriebenen 58°-Gemisches auszieht. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 138—40. Febr. 1949.) 169.4880

Aktiebolaget Pharmacia, Stockholm, übert. von: Anders Johan Troed Grönwall und Björn Gustaf Adolf Ingelmann, Upsala, Schweden, *Injektionslösung*. Zum Ersatz von starken Blutverlusten u. von Blutplasma werden Salzlsgg. angewandt, deren osmot. Druck u. Viscosität durch Zusatz von partiell hydrolysierten polymeren Polysacchariden, z. B. *Dextran*, *Lävulan* u. *Galaktan*, geregelt sind. Die Hydrolyse wird z. B. bei Temp. zwischen 30 u. 150° mit 0,120N HCl ausgeführt u. höchstens auf 24 Stdn. ausgedehnt. Das Endprod. ist leicht wasserlöslich; es wird durch Dialyse u. Ausfällung mit A. gereinigt u. hat dann in 4%ig. wss. Lsg. eine relative Viscosität von

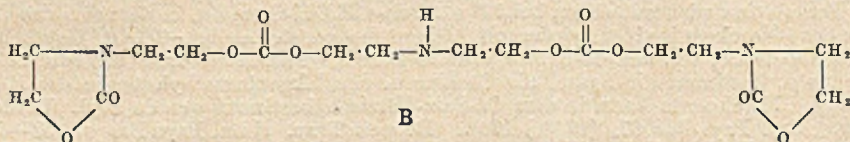
1,5—15 u. in 6%ig. wss. Lsg. einen osmot. Druck von 50—1000 mm Wassersäule. Es wird zusammen mit NaCl gelöst, u. relative Viscosität u. osmot. Druck werden so geregelt, daß sie dem Blutplasma entsprechen. (A. P. 2 437 518 vom 19/5. 1944, ausg. 9/3. 1948. Schwed. Prior. 17/7. 1943.) 805.4806

* Allied Chemical & Dye Corp., Verbesserungen bei der Herstellung von *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid. $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ (I) kann in hoher Ausbeute unmittelbar aus $(p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{S}_2$, suspendiert in einem Reaktionsgemisch, das konz. HNO_3 (2,7 Mol) u. konz. HCl (14,1 Mol pro Mol I) in Bzl., Toluol oder Xylol enthält, durch Behandlung mit Cl_2 erhalten werden. I gewinnt man durch Trennen der wss. u. nichtwss. Schichten, Verdünnen der nichtwss. Schicht mit PAe. u. Abkühlen. Verschied. Arbeitsweisen werden beschrieben. I ist ein wichtiges Zwischenprod. zur Herst. von Arzneimitteln. (E. P. 602 597, ausg. 31/5. 1948.) 813.4806

Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, übert. von: August H. Homeyer, Webster Groves, Mo., V. St. A., Herstellung von in 3-Stellung substituierten 2-Oxazolidonen durch Umsetzung eines β -Aminoalkohols mit einem Alkylcarbonat in Ggw. einer alkal. Metallverb., z. B. Na-Methylat, Mg-Methylat, KOH, Na_2CO_3 . Die Umsetzung wird durch Formelbild A wiedergegeben; R ist H, ein Alkyl-, Oxyalkyl- oder Arylrest.



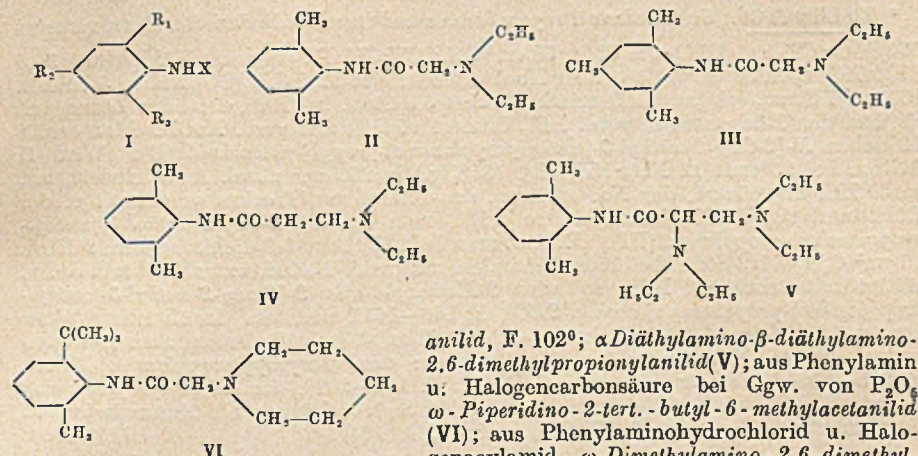
Die R-Komponente kann verschieden sein. Zur Umsetzung geeignete Alkylcarbonate sind z. B. Diäthylcarbonat, Di-n-propylcarbonat, Di-n-butylcarbonat u. Di-*sek.*-butylcarbonat. — 61 g Äthanolamin u. 150 cm³ Diäthylcarbonat werden nach Zusatz von 0,5 g Na-Methylat in einer Glasflasche auf einem Ölbad erhitzt, wobei der freiwerdende Alkohol abdestilliert. Dabei entsteht 2-Oxalidon (I), welches aus Chlf. kryst. wird. 3 g I werden mit 20 cm³ Essigsäureanhydrid u. 1 g Na-Acetat 1½ Stdn. gekocht u. dabei acetyliert. Es entsteht das 3-Acetyl-2-oxazolidon (F. 69—70°), welches wasserlösl. ist. — Dieselbe Verb. entsteht bei der Umsetzung von I mit Acetylchlorid. — Aus 2-Amino-2-methyl-1-propanol u. Diäthylcarbonat (II) entsteht 4,4-Dimethyl-2-oxazolidon (F. 55—56°). — 2-Amino-1-butanol u. II geben 4-Äthyl-2-oxazolidon. — 2-Amino-3-hecanol gibt mit II 4-Methyl-5-propyl-2-oxazolidon, mit Diäthanolamin bildet II das 3-(2-Oxäthyl)-2-oxazolidon, welches mit Benzoylchlorid das entsprechende Benzoat bildet. — 58,5 g Mono-n-butyläthanolamin, 102 g Dibutylcarbonat u. 40 cm³ Toluol liefern in Ggw. von 1 g KOH als Katalysator 3-n-Butyl-2-oxazolidon (Kp.₁ 94°). — 105 g Diäthanolamin u. 300 cm³ II werden in Ggw. von 0,5 g Na-Methylat erhitzt. Dabei entsteht das [2-(2-Oxo-3-oxazolidyl)-äthyl]-iminodiäthylencarbonat von der Formel B. — Die erhaltenen 2-Oxazolidonverb. sind neutrale Substanzen, welche



in W. u. in organ. Lösungsmitteln lösl. sind. Sie besitzen physiol. Wirksamkeit. (A. PP. 2 437 388, 2 437 389 u. 2 437 390 vom 13/2. 1942, ausg. 9/3. 1948.) 808.4806

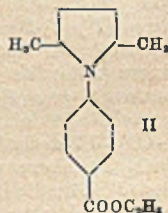
Aktiebolaget Astra, Apotekarnes Kemiska Fabriken, Sodertälje, übert. von: Nils Magnus Löfgren und Bengt Josef Lindqvist, Stockholm, Schweden, Herstellung von Alkylglycinaniliden. Anilide der Formel I, die schnell wirkende Lokalanästhetica sind, worin R₁ u. R₂ aliphat. KW-stoff-Reste u. R₃ H oder einen aliphat. KW-stoff-Rest bedeuten können u. worin X eine Acylgruppe mit mindestens einem prim. oder sek. Aminrest sein kann, erhält man durch Einw. einer Halogenearbonsäure oder eines Halogenacylhalogenids auf ein 2- oder 3fach substituiertes Phenylamin, vorzugsweise in Ggw. eines Kondensationsmittels, wie P₂O₅, Thionylchlorid, PCl₅, PCl₃ u. POCl₃. Die Rk. wird zweckmäßig in einem Lösungsm. (Eisessig, Aceton, Dioxan, Ae., CHCl₃, Bzl.) durchgeführt. Das hierbei erhaltene Halogenearboxyacylanilid behandelt man hierauf mit einem prim. oder sek. Amin, so daß Verb. der Formel I erhalten werden. Aus Phenylamin u. Halogenacylhalogenid ω -Diäthylamino-2,6-dimethylacetanilid (II), F. 68—69°, Kp.₄ 180—182°, Kp.₂ 159—160°; ω -Diäthylamino-2,4,6-trimethylacetanilid

(III), F. 44°, Kp._{0,5} 187°; ω -Diäthylamino-2.6-dimethylpropionylanilid (IV), F. 14—15°, Kp._{0,3} 173°; ω -Butylamino (u. ω -Isobutylamino-) -2.6-diäthyl-4-methylacetanilid, ω -Cyclohexylamino-2.6-dimethylacetanilid, F. 60—62°; ω -Benzylamino-2.6-dimethylacet-



anilid, F. 102°; α -Diäthylamino- β -diäthylamino-2.6-dimethylpropionylanilid (V); aus Phenylamin u. Halogen-carbonsäure bei Ggw. von P_2O_5 , ω -Piperidino-2-tert.-butyl-6-methylacetanilid (VI); aus Phenylaminohydrochlorid u. Halogenacylamid ω -Dimethylamino-2.6-dimethylacetanilid, F. 77—79°. (A. P. 2 441 498 vom 12/7. 1944, ausg. 11/5. 1948. Schwed. Prior. 17/7. 1943.) 819.4806

National Drug Co., Philadelphia, übert. von: Souren Avakian, Oreland, Pa., V. St. A., *p*-[(*N*)-Diäthylpyrryl]-benzoate erhält man durch Umsetzen eines Esters der Benzoesäure mit Acetonylacetone (I). Die erhaltenen Verbb. sind verwendbar als Zwischenprodd., oberflächenaktive u. pharmazeut. Mittel u. sind von besonderem Wert als Lokalanästhetica. — 23 (g) I gibt man langsam zu einer Lsg. von 33 *p*-Aminobenzoesäureäthylester in 250 cm³ absol., 2 Tropfen HCl enthaltenden A., erhitzt 6 Stdn. unter Rückfluß u. dest. unter vermindertem Druck. Man erhält ein hellgelbes Öl, Kp._{0,5} 152—154°, in quantitativer Ausbeute, das beim Stehen fest wird u. nach einer Krystallisation aus A. reinen 2.5-Dimethylpyrryl-*N*-*p*-benzoesäureäthylester der Zus. II, F. 90—91°, ergibt. Aus β -Diäthylaminoäthyl-*p*-aminobenzoat u. I erhält man 2.5-Dimethylpyrryl-*N*-*p*-diäthylaminoäthylbenzoat, gelbes Öl, Kp.₅ 183—185°; Hydrochlorid, F. 184—185°. (A. P. 2 448 408 vom 19/6. 1946, ausg. 31/8. 1948.) 813.4806



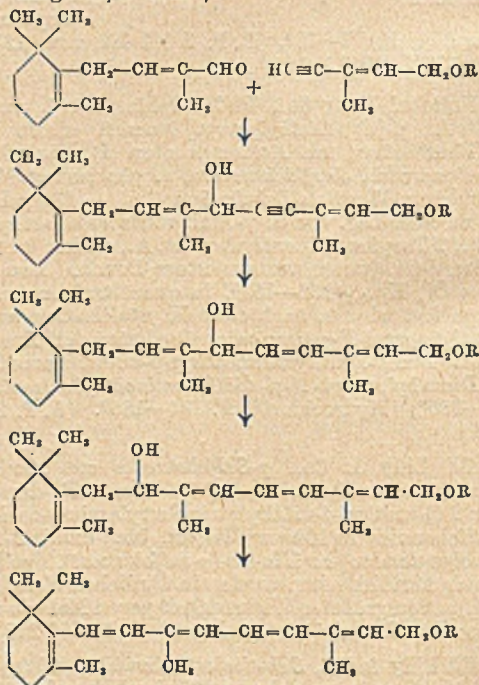
* Eli Lilly & Co., *p*-Sulfobenzoate von Acridinderivaten, die als Mittel gegen Malaria verwendbar sind, erhält man z. B. durch Versetzen von 6 (g) 2-Methoxy-6-chlor-9-(1-methyl-4-diäthylaminobutylamino)-acridin-2 HCl in 150 cm³ W. mit 6 *N*-*p*-Sulfobenzoat in 100 cm³ Wasser. Man erhält 2-Methoxy-6-chlor-9-(1-methyl-4-diäthylaminobutylamino)-acridin-bis-(*p*-sulfobenzoat), gelb, F. 175—190°. *p*-Sulfobenzoate anderer Acridinderiv. werden in ähnlicher Weise hergestellt. Sie sind gelb, leicht lösl. in W. u. von größerer Wirksamkeit gegen Malaria als die freien Basen u. ihre löslicheren Salze; ihre Toxizität ist geringer. (E. P. 600 215, ausg. 2/4. 1948.) 813.4806

* Eli Lilly & Co., substituierte Acridine. 30 (g) (CH₃)₂CHCHO, 37,6 C₂H₇NH·CH₃·HCl, 15,8 Paraformaldehyd u. 25 absol. A. erhitzt man 1 Stde. unter kräftigem Rühren bei 100°, macht mit verd. NaOH alkal., extrahiert mit Ae. u. destilliert. Man erhält 9 α , α -Dimethyl- β -(methylpropylamino)-propionaldehyd (I), dessen Oxim bei 75° u. einem Druck von 1200 lbs./sq. in. über RANEY-Ni zum 2.2-Dimethyl-3-(methylpropylamino)-propylamin (II), K.₃₅ 90—94°, hydriert wird. Erhitzt man 3,7 II, 7 2-Methoxy-6,9-dichloracridin (III) u. 50 C₆H₅OH 2 Stdn. bei 100° u. macht dann mit verd. NaOH alkal., so erhält man 2-Methoxy-6-chlor-9-[2.2-dimethyl-3-(methylpropylamino)-propylamino]-acridin (IV); IV·2HCl, F. 226—229°. — Hydrierung von C₂H₅NH₂ in Aceton in Ggw. von RANEY-Ni bei einem Druck von 1500 lbs./sq. in. ergibt Propylisopropylamin (V), das durch die oben beschriebenen Arbeitsmethoden in α , α -Dimethyl- β -(propylisopropylamino)-propionaldehyd, Kp.₂₂ 104—109°, u. dann in 2.2-Dimethyl-3-(propylisopropylamino)-propylamin (VI) übergeführt wird. — Sek.-Butylisoamylamin,

Kp. 165—169°, *Isobutylcyclopentylamin*, Kp. 172—176°, u. *Äthyl-(1-methylhexyl)-amin*, Kp. 166—169°, können in ähnlicher Weise wie V hergestellt u. in die I, II u. IV entsprechenden Derivv. umgewandelt werden. — Die Acridinderivv. sind als *Antimalariamittel* verwendbar. (E. P. 600 841, ausg. 20/4. 1948.) 813.4806

* Ell Lilly & Co., *Substituierte Propandiamine und ihre Acridinderivate*. Man versetzt 53 (g) $O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2Cl$ in 50 cm³ $CH_2OCH_2CH_2OH$ (I) unter Kühlen mit 36,5 $CH_3NHC_2H_5$ in 50 cm³ I, läßt über Nacht stehen, gibt 92,5 $C_6H_4(CO)_2NK$ u. 5 NaJ in 100 cm³ I hinzu, erhitzt das Gemisch u. rührt 5,5 Stdn. bei 130°, dest. das Lösungsm. ab, löst den Rückstand in verd. HCl, filtriert u. fällt mit verd. NaOH. Man erhält 62 rohes *N-[2-Oxy-2-methyl-3-(methylpropylamino)-propyl]-phthalimid* (II). Wird II 4 Stdn. bei 25° mit 12 $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$ (85%ig.) in 250 cm³ absol. A. behandelt, mit verd. HCl angesäuert, der Nd. entfernt, das Filtrat zur Trockne verdampft u. der Rückstand mit NaOH behandelt, so erhält man ein Öl, *2-Oxy-2-methyl-3-(methylpropylamino)-propylamin* (III). Erhitzt man 14 2-Methoxy-6,9-dichloracridin, 9 III u. 50 cm³ C_6H_5OH bei 100°, behandelt mit verd. NaOH, extrahiert mit Ae. u. sättigt mit trockenem HCl, so wird *2-Methoxy-6-chlor-9-[2-oxy-2-methyl-3-(methylpropylamino)-propylamino]-acridin-2HCl*, F. 160—163°, erhalten. In ähnlicher Weise können die folgenden 2-Methoxy-6-chlor-9-[2-oxy-3-(substituierten amino)-propylamino]-acridin-2HCl-Derivv. erhalten werden: das (*Isopropylpropylamino*)-Deriv., F. 205—208°; das (*Butyläthylamino*)-Deriv., F. 199—201°; das (*Methylpropylamino*)-Deriv., F. 153—156°. Die erhaltenen Acridinderivv. können als *Antimalariamittel* Verwendung finden. (E. P. 600 851, ausg. 21/4. 1948.) 813.4806

Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: Otto Isler, Basel, Schweiz, *Herstellung von Polyenen*, bes. von *Pentaenen* u. *Vitamin A* akt. Verb., durch Kondensation von 4-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl)-2-methylbuten-(2)-al (I) nach der GRIGNARD-Rk. mit einem Äther des 1-Oxy-3-methylpenten-(2)-yns-(4). Dabei entsteht zunächst eine Ätherverb. des 1-Oxy-3.7-dimethyl-6-oxy-9-trimethylcyclohexenylnonadien-(2.7)-yns-(4). An die Dreifachbindung dieser Verb. wird 1 Mol. H_2 durch partielle katalyt. Hydrierung angelagert unter Bldg. der Ätherverb. von 1-Oxy-3.7-dimethyl-6-oxy-9-trimethylcyclohexenylnonatrien-(2.4.7). Diese wird danach mit einer geringen Menge J_2 in Ggw. eines inerten Lösungsm. behandelt. — Die Synth. erfolgt nach nebenst. Formelschema. (A. P. 2 451 735 vom 16/10. 1946, ausg. 19/10. 1948. Schwz. Prior. 18/10. 1945.) 808.4809



* Roche Products Ltd., *Pentaene*. 4-(2'.6'.6'-Trimethyl-1'-cyclohexen-1'-yl)-2-methyl-2-buten-1-al kondensiert man mit einer GRIGNARD-Verb. von 1-Oxy-3-methyl-2-penten-4-yn oder einem Äther dieser Verb., hydriert an der dreifachen Bindung mit 1 Mol. H_2 u. erhitzt dann mit einer kleinen Menge J_2 in einem inerten Lösungsm., um die Allylumlagerung herbeizuführen. Die Synth. wird durch Formeln erläutert. — Nach E. P. 605 772 werden andere Synthesen solcher Verb. beschrieben u. durch Formeln erläutert. Die Prodd. zeigen physikal. u. biol. die Eig. von *Vitamin A*. (E. P. 605 208, ausg. 19/7. 1948 u. E. P. 605 772, ausg. 29/7. 1948.) 813.4809

* Roche Products Ltd., John A. Low und Robert I. Smith, *5-Acetoxy-3-chlor-2-pentanon*, $CH_3CO \cdot OCH_2CH_2CHClCOCH_3$ (I), verwendbar als Zwischenprod. bei der Synth. von *Aneurin*, kann durch Verseifen von 1000 (Gew.-Teilen) α -Chlor- α -acetyl- γ -butyro-

lacton bei 70—90° in einem Medium erhalten werden, das aus 890 87,7%ig. CH_3COOH u. 18,7 Raumteilen konz. HCl besteht. Das Erhitzen bei 90—100° wird nach dem Aufhören der CO_2 -Entw. 10 Stdn. fortgesetzt, das Gemisch etwas abgekühlt, mit 781 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ behandelt, 10 Stdn. auf 90—95° erhitzt u. die CH_3COOH bei 15 mm abdestilliert. I wird durch Dest. im Hochvakuum in 93—95%ig. Ausbeute erhalten. (E. P. 606 026, ausg. 5/8. 1948.) 813.4809

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Anthony M. Moos, New York, und Sidney D. Upham, Pearl River, N. Y., V. St. A., *Wasserlösliche Ester des Riboflavins*. Man erhitzt Riboflavin (I) u. eine Polycarbonsäure, wie Maleinsäure (II), Citronensäure (III) oder Weinsäure, in Phenol bei Temp. von 100—185°. Die durch dieses Verf. in leichter Weise erhältlichen Riboflavinester sind nicht nur in ihrer Wasserlöslichkeit besser als andere I-Deriv., sie besitzen diese Löslichkeit auch bei pH -Werten (5,5—7,5), die sie zu parenteraler Verabreichung gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Vitaminen oder pharmazeut. Mitteln geeignet machen. — 15,2(g) III u. 29,6I erhitzt man in 200 cm^3 Phenol 4 Stdn. bei 140°, kühlt auf 45°, gießt unter Rühren in 1½ Liter Ae., filtriert das ausgefallene *Ribocitral* (IV), verreibt mit einem weiteren Liter Ae. u. filtriert erneut. Das in über 98%ig. Ausbeute erhaltene Prod. wird unter Lichtausschluß getrocknet, es besitzt 55—60% der Wirksamkeit von I. Das Dinatriumsalz von IV erhält man durch Zusammenmischen von 4 IV u. 1,2 wasserfreiem Na-Acetat in 400 cm^3 warmem A., Konz. der Lsg. unter vermindertem Druck u. Abtrennen der Dinatriumsalzkristalle. Die Löslichkeit des Dinatriumsalzes in W. bei Raumtemp. beträgt 1165 mg pro 100 cm^3 . — In ähnlicher Weise erhält man den Maleinsäureester von I aus 3,7 I u. 1,3 II in 50 cm^3 Phenol durch 2std. Erhitzen auf 120—130° in 98%ig. Ausbeute. — 2 weitere Beispiele. (A. P. 2 449 003 vom 9/4. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 813.4809

* Roche Products Ltd., Franz Bergel, Aaron Cohen, John W. Haworth, Edward G. Hughes und John A. Silk, *Vitamin B₂-Zwischenprodukte*. Durch Dehydrieren eines Ketotetrahydropyridinderiv. mit einem Halogenierungsmittel (SO_2Cl_2 , Cl_2 , Br_2) erhält man das Pyridinderiv. u. ein Hydrohalogenid. — 1-Benzyl-2-methyl-3-oxy-4,5-dicarbomethoxy-1,2-dihydropyridin behandelt man in Bzl. tropfenweise unter Rühren bei 35—40° mit SO_2Cl_2 (oder mit Cl_2 in CCl_4). Von dem nach dem Entweichen von HCl abgeschiedenen Öl dekantiert man das Bzl. ab u. erhitzt das Öl bei 40° im Vakuum. Behandelt man den Rückstand mit $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, so erhält man 1-Benzyl-2-methyl-3-oxy-4,5-dicarbomethoxy-pyridiniumchlorid, F. 148° (Zers.). Dehydrieren mit Br_2 in CCl_4 führt zum entsprechenden Pyridiniumbromid, F. 134° (Zers.). — Behandelt man 1,2-Dimethyl-3-oxy-4,5-dicarbomethoxy-1,2-dihydropyridin in trockenem Bzl. mit SO_2Cl_2 u. arbeitet, wie oben beschrieben, auf, so wird 1,2-Dimethyl-3-oxy-4,5-dicarbomethoxy-pyridiniumchlorid, F. 165° (Zers.), erhalten. Die Pyridinumeriv. dienen als Zwischenprodd. bei der Vitamin B₂-Synthese. (E. P. 603 811, ausg. 23/6. 1948.) 813.4809

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Herstellung von l-Ascorbinsäure* (I) aus l-2-Ketogulonsäure (II) oder ihren Deriv. durch Erhitzen dieser Ausgangsstoffe in Abwesenheit von bas. oder sauer reagierenden Stoffen u. in Ggw. von W. auf Temp. zwischen 90 u. 160°, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck. — Z. B. löst man 3 g II-Methylester in 20 cm^3 W. u. erhitzt ½ Stde. in einem mit N_2 gefüllten, verschlossenen Rohr auf 145°. Dann dampft man die Lsg. in N_2 -Atmosphäre bei vermindertem Druck ein, löst den Rückstand in A. u. fällt I mit Pentan. Ausbeute: 3 g. (F. P. 929 761 vom 25/6. 1946, ausg. 7/1. 1948.) 832.4809

* F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., *Inden- und Indanderivate*. Indenderiv. kann man durch Cyclisieren von 2,3-Bis-(p-oxyphenyl)-1,3-butadien u. seinen Homologen mit Hilfe von FRIEDEL-CRAFTSschen Katalysatoren herstellen. — 5 (Teile) 1,4-Dimethyl-2,3-bis-(p-oxyphenyl)-1,3-butadien in 1000 CHCl_3 behandelt man (30 Min.) mit BF_3 , bis sich ein braunes Öl abscheidet, schüttelt mit verd. NaHCO_3 (das die Lsg. entfärbt), trocknet über Na_2SO_4 , dampft auf die Hälfte des Vol. ein, kühlt ab u. kryst. das in 92%ig. Ausbeute erhaltene kryst. Rohprod., F. 172—174°, aus verd. A. um. Man erhält das reine 1-Methyl-2-(p-oxyphenyl)-3-äthyl-6-oxyinden (I), F. 175—176°; 1-Diacetat (II), F. 117—118°; 1-Dipropionat, F. 92—93°. — 1,4-Dimethyl-2,3-bis-(p-acetoxyphenyl)-1,3-butadien ergibt nach derselben Arbeitsweise II, u. 2,3-Bis-(p-acetoxyphenyl)-1,3-butadien führt in 80%ig. Ausbeute zum 2-(p-Acetoxyphenyl)-3-methyl-6-acetoxyinden, F. 133—134°. — I, 10 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ u. 5 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 4,5 Stdn. bei 100° erhitzt u. dann mit H_2O verd. ergeben ein Gemisch isomerer Diacetate, das durch fraktionierte Krystallisation aus A. in 1-Äthyl-2-(p-acetoxyphenyl)-3-methyl-5-acetoxyinden (69%), F. 150—151°, u. II (24%), F. 117—118°, getrennt werden kann. — Wird I in Ggw. von Pd-Kohle in Aceton mit H_2 behandelt, so erhält man in 72%ig. Ausbeute 1-Methyl-2-

(*p*-oxyphenyl)-3-äthyl-6-oxyindan, F. 197—198°. Die erhaltenen Verb. üben eine *östrogene Wrkg.* aus. (E. P. 600 985, ausg. 23/4. 1948.) 813.4809

Robert Eder, Jakob Büchl, Hans Flück und Hans Käsemann, Kommentar zur Pharmacopoea Helvetica, Editio Quinta. Zürich: Selbstverl. des Schweiz. Apothekervereins. 1947. (948 S.)

B. E. Hebert and K. W. Ellery, Practical Pharmacognosy. London: Baillière, Tindall and Cox. 1948. (XII + 372 S. m. 331 Abb.) 21 s.

Helz A. Hoppe, Europäische Drogen. Durchges. u. erg. v. W. Peyer, Bd. 1. A—H. Hamburg: Cram, de Gruyter. 1948. (VIII + 226 S. m. 119 Abb.) DM 18,—.

Otto Zekert, Pharmazeutische Terminologie. Wien: Urban & Schwarzenberg. 1948. (360 S.) 8°.

G. Analyse. Laboratorium.

David B. Brinton, *Ein einfacher mechanischer Pipettenfüller.* Beschreibung u. Zeichnung. (Analytic. Chem. 20. 186. Febr. 1948. Salt Lake City, Utah State Dep. of Health.) 101.5014

M. Diana Hedgcock und R. Mayorcas, *Oberflächentemperaturmessung.* Überblick über Oberflächentemp.-Meßverf. unter besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Eisenhüttenpraxis. Ein Pyrometer mit Bleisulfidzelle kann bes. nützlich für Temp. von 100—500° verwendet werden. Sehr starke Schwankungen im Ausstrahlungsvormögen beeinflussen die Eichung des Instrumentes nicht merklich. Die Entw. der photoelektr. Zellenpyrometer macht diese Geräte zur Temp.-Messung in Walzwerken geeignet. Auch das Glühfadenpyrometer ist für viele Walzvorgänge brauchbar. Kontaktpyrometer geben genaue Oberflächentemp.-Messungen von Blöcken in Tiefgruben. Das Gebiet des kompensierten Kontaktthermoelementes kann auf Temp. von 700° ausgedehnt werden, wobei es die Temp. automat. registrieren kann. (J. Iron Steel Inst. 158. 236—47. Febr. 1948. British Iron and Steel Res. Assoc.) 310.5016

Irving R. Hunter, *Schneller Niederschlagstrockner und Lösungsmittelverdampfer.* Der Trockner besteht aus 2 Pyrextrichtern vom BÜCHNER-Typ, die durch ein mit Glashaken versehenes Glasrohr verbunden sind. (Analytic. Chem. 20. 186. Febr. 1948. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.) 101.5024

A. von Brasch, *Über eine neue Heizmöglichkeit im chemischen Laboratorium.* Als Heizquelle im Labor. eignet sich der PHILIPS-Infrarottrockenstrahler. Er besteht aus einer 250-W-Lampe (220 V) mit einem inneren Spiegel, der die vom Heizfaden ausgehenden Strahlen nach vorn wirft. Die Lampe wird unter dem zu heizenden Glasgefäß in einem Abstand von 1—2 cm angeordnet. Von der Einschaltung der Heizvorr. an bis zum Sieden brauchen jeweils 200 cm³ W. 30, konz. CH₃COOH 14, Bzl. 7,5, A. 9, Ae. 1,5 Minuten. Die Temp. kann durch Veränderung des Abstandes oder durch einen Schiebewiderstand geregelt werden. Die Fl. werden anscheinend nicht nur über die Gefäßwand, sondern auch unmittelbar durch Absorption der Infrarotstrahlung beheizt. Die Vorr. ermöglicht eine gleichmäßige Erwärmung, sie vermeidet Überhitzungen u. Brandgefahren, ist gut regelbar u. billig. (Chimia [Zürich] 2. 156—57. 15/7. 1948.) 397.5028

S. W. Wolkowa, *Die Entmischung fester Körper im Schwerfeld im beweglichen und unbeweglichen Medium.* Es muß zwischen Verteilungskoeff. u. Extraktionsgrad unterschieden werden. Die Fallgeschwindigkeit der Teilchen wird durch die STOKES-Formel nur für bestimmte Teilchengröße beschrieben. Es werden Fallvers. von Magnetitteilchen verschied. Größe in W. beschrieben. Die entstehenden Kurven der Gewichtsteilchenverteilung nach der Teilchengröße ermöglichen eine Unters. der Gesetzmäßigkeiten der Entmischung. Für ein unbewegliches Medium zeigen die Verteilungskurven Teilchengewicht/Teilchengröße, daß selbst bei gleicher D. die Trennung leichter u. vollständiger erfolgt, wenn die Verteilungskurven für beide Stoffe verschieden ist (Ton-Quarz), wohingegen bei gleichen Verteilungskurven auch größere D.-Differenz wenig hilft (Galenit-Quarz). Es werden im einfachen Aufschlammungsrohr Trennungsvers. im bewegten Medium mit Galenit-Quarz u. Magnetit-Quarz-Mischungen durchgeführt, die Rückstände wurden mit Magnet (auf Magnetit) u. HCl (auf Galenit) untersucht: die Extraktion hing nicht vom ursprünglichen Geh. an diesen Mineralien ab. Bei 62%ig. Extraktion (Abschlammung) des Galenits u. 44%ig. des Magnetits wurden Galenit u. Magnetit (in binärer Mischung mit Quarz) im Konzentrat auf 100% Galenit oder Magnetit angereichert. — Zur Unters. der Zus. fester Mischungen werden Pulver mit quantitativ bekannter Zus. zu Extraktionsschlammungen empfohlen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 885—94. Juli 1948. Moskau, Allunions-Inst. für Mineralrohstoffe.) 261.5034

H. Abegg, *Die Anwendung hochwirksamer Rektifizierkolonnen im Laboratorium.* Die Leistungsfähigkeit moderner Laboratoriumskolonnen beruht auf der konsequenten

Beachtung physikal. Grundgesetze, u. zwar 1. Gegenstromaustausch zwischen Dampf u. Fl., 2. adiab. Arbeitsweise, 3. gleichbleibende Belastung u. Anwendung eines definierten Rückflußverhältnisses. Ihre Wirksamkeit ist charakterisiert durch die theoret. Bodenzahl (Maß der Trennschärfe), den Betriebsinhalt (bestimmend für die Größe der Zwischenfraktion u. den Mindesteinsatz), die Belastbarkeit (Maß des Durchsatzes) u. den Staudruck (Höhe der Siedetem.). Nach Erörterung dieser Faktoren im einzelnen werden 3 Kolonnentypen für die Verarbeitung von 4—100 cm³ Einsatzprod. beschrieben. Dies sind 1. die Drehbandkolonne von KOCH u. HILBERTH (Chem. Fabrik 14. [1941.] 387; C. 1943. I. 757), 2. die Rohrwendelkolonne nach JANTZEN (Z. angew. Chem. 36. [1923.] 592) u. deren Ausführungsform für Tieftemperaturdest. (Brennstoff-Chem. 21. [1940.] 197) u. 3. die Drahtwendelfüllkörperkolonne. Es werden Ergebnisse einiger analyt. Destillationen u. die kennzeichnenden Daten der besprochenen Kolonnen mitgeteilt. (Chimia [Zürich] 2. 133—41. 15/6. 1948.) 407.5038

G. C. Williams, *Spezifische Wärmen von flüchtigen Flüssigkeiten*. Es ist ein App. angegeben zur Best. der spezif. Wärme von Fl. von hoher Flüchtigkeit, wie er vom Vf. bei der Best. der Enthalpien von *Bz.*-*Methanol*-Gemischen benutzt wird; er ist aber auch für die Best. spezif. Wärmen anderer flüchtiger Fl. brauchbar. (Ind. Engng. Chem. 40. 340—41. Febr. 1948. Louisville, Ky., Univ. of Louisville.) 101.5048

A. Lassieur, *Die Genauigkeit der chemischen Analyse*. Die Frage der Genauigkeit in der chem. Analyse ist trotz ihrer Wichtigkeit ganz allg. vernachlässigt worden, u. man findet in keinem einschlägigen Werk Angaben über den Grad der Annäherung der analyt. Ergebnisse an die tatsächlichen Werte. Die auf dem Gebiet des analyt. Zuhörs erreichten Fortschritte sowie die Fehlerquellen werden kurz erwähnt, bes. in bezug auf Waagen, geeichte u. graduierte Hohlmaße (Büretten, Pipetten, Meßkolben usw.). Zur Erkennung der Genauigkeit des rein chem. Teiles der Arbeitsverf. ist folgender Weg eingeschlagen worden: Sogenannte Standardproben technolog. Art, wie Stähle, Gußeisen, Weißmetalle, Bronzen, Mineralien usw. werden in Form von Pulver, Feilspänen oder in einem anderen, für die Unters. geeigneten Zustand von verschied. Laborr. untersucht. Dabei ist die Wahl des zur Unters. eingeschlagenen Analysenweges den Laborr. überlassen. Aus den durch die verschied. Analysenverf. erhaltenen Ergebnissen wird das Mittel gezogen; man erhält auf diese Weise die Zus. der Probe, sowie die absol. u. relativen Abweichungen vom Mittelwert. Die bei Anwendung eines bestimmten Verf. erhaltenen Abweichungen vom Mittelwert lassen die Genauigkeit des Verf. erkennen. In mehreren Zahlentafeln sind die Ergebnisse solcher Unters. zusammengestellt. Die bei der Unters. von Co-Stählen erhaltenen, höchsten Abweichungen von den Mittelwerten sind z. T. beträchtlich. Es wäre wünschenswert, daß die Chemiker sich für jeden Fall für eine einzige Arbeitsvorschrift einigten, statt verschied. Untersuchungsverf. anzuwenden. Die „Association française de normalisation“ (AFNOR) befaßt sich damit, einheitliche Analysenverf. herauszugeben. Zwar sind die Vorschriften bis ins kleinste ausgearbeitet u. erwähnen sogar die Größe eines Becherglases oder den Durchmesser eines Uhrglases; jedoch bleiben andere wichtige Dinge im Ungewissen, wie die Herst. u. Genauigkeit der Titerlsgg. oder die Anforderungen an die Reinheit der Reagenzien. Die Abweichungen, die die Unters. mehrerer Stahlproben nach den AFNOR-Vorschriften im Gegensatz zu den bei Anwendung der Vorschriften der Société des Echantillons-types pour Analyses erhaltenen Werten ergab, beweisen die Notwendigkeit, die Genauigkeit der Untersuchungsverf. zu erhöhen u. ein u. dasselbe Verf. auf alle in Frage kommenden Proben anzuwenden. Das gilt bes. für solche Proben, für die die AFNOR-Normen gelten. Dabei könnte die Société des Echantillons-types pour Analyses ihre Sammlung ausdehnen, wobei die den Standardproben beigefügten Analyseergebnisse die analyt. Genauigkeit auszudrücken gestatten. Wirkliche Fortschritte in der analyt. Chemie können nur erzielt werden, wenn in Gemeinschaft mit der AFNOR wissenschaftliche Unters. ausgeführt werden. (Chim. analytique 30. 197—200. 220—22. 254—56. Nov. 1948.) 397.5050

H. Tschamler, *Über eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Aufnahme von Abkühlungskurven bis zu Temperaturen von -150°*. Die App. besteht aus 2 ineinander-gesetzten DEWAR-Gefäßen, von denen das innere mit fl. Luft beschickt wird, u. einer Kombination von doppelwandigem Glasgefäß mit Absaugstutzen u. Versuchsrohr, die in dem inneren Dewar untergebracht ist. Der ringförmige Raum zwischen Versuchsrohr u. Glasgefäß ist mit wärmeübertragender Fl. (PAe.) beschickt. Im Versuchsrohr sind das Kältethermometer u. ein Glasrührer untergebracht. Es werden nur 3 cm³ Substanz pro Vers. benötigt, der Bedarf an fl. Luft ist sehr gering. Meßgenauigkeit $\pm 0,2$ — $0,5^\circ$. Angaben über Versuchsverlauf, Fehlerquellen u. durchgeführte Messungen. (Mh. Chem. 78. 297—304. Mai 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 407.5052

F. T. Rabbitts, *Quecksilberkathodenzelle für rasche Elektrolyse*. Beschreibung u. Zeichnung einer Zelle, bei der die Elektrolyse mit der Hg-Kathode gewöhnlich in 0,3n H_2SO_4 durchgeführt wird. (Analytic. Chem. 20. 181—82. Febr. 1948. Ottawa, Canada, Bur. of Mines.) 101.5054

N. H. Nachtrieb, J. G. Conway, E. D. Wilson und S. Wexler, *Gleichzeitige Photographie von zwei Wellenlängenbereichen in der spektrochemischen Analyse*. Beschreibung u. Zeichnung der Vorrichtung. (Analytic. Chem. 20. 282. März 1948. Santa Fé, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos Sci. Labor.) 101.5063

Allen H. Schooley, *Einfaches Stereoskop zur Beobachtung stereoskopisch aufgenommener Bilder*. VI. beschreibt kurz ein einfaches opt. Syst. zur binokularen Beobachtung stereoskop. aufgenommenen Bilder mittels einer Kombination aus plankonvexen Linsen, Prismen u. einer Lochblende. (Science [New York] 107. 281. 12/3. 1948. Washington, Naval Res. Labor.) 251.5063

Ss. A. Borowik und T. F. Borowik-Romanowa, *Untersuchung des Einflusses der Gesamtzusammensetzung einer Probe auf die Intensität der Spektrallinien bei der Spektralanalyse von Mineralrohstoffen*. Es wird der Einfl. der Na- u. K-Salze auf die Intensität der neutralen u. ionisierten Atome von Li, Rb, Ti, V bei verschied. Heizquellen untersucht: Gleich- u. Wechselstrombogen, Funkenspekt. (Schema FEUSZNER), Acetondampfflamme. Ferner wird der Einfl. von NaCl u. Na_2SO_4 auf die Intensität der Linien neutraler Li-, Cu-, Ni-, Mn-, Ca-Atome im Hochspannungsbogen erforscht. Aus der Fülle der angegebenen Einzelheiten sei hervorgehoben, daß NaCl u. KCl im Gleichstrombogen die Intensität der Linien neutraler Ti- u. V-Atome verstärken, die ionisierter abschwächen; die Linien neutraler Rb- u. Li-Atome werden im FEUSZNER-Funkon verstärkt. Im Wechselstrombogen mit Aktivator wird die Li-Linie 6707,844 Å durch Zusatz verschied. Na-Salze (zu Podsolbodenproben mit 0,004% Li) in ihrer Intensität verschieden beeinflusst (verschied. Verdampfungsgeschwindigkeit). In der Acetondampfflamme bewirkt Zusatz von NaCl eine scharfe Abschwächung der Linien eines neutralen Atoms. Bei Rb wird beobachtet, daß Zusatz von Salzen, deren Bildungsenergie geringer ist als die des RbCl, die Rb-Linien abschwächt. Im Hochspannungsbogen werden die Li-Linie 6707,844 Å sowie die Linien neutraler Cu-, Ni-, Mn- u. Ca-Atome durch Zugabe von NaCl u. Na_2SO_4 abgeschwächt. — Im Zusammenhang mit den erzielten Ergebnissen u. der in der Arbeit angegebenen Technik wird sowohl auf die Vorsicht der Bewertung spektralanalyt. Ergebnisse wie auch auf die Möglichkeit einer allg. zu erzielenden erhöhten Empfindlichkeit hingewiesen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 161—64. März/April. Inst. für Geochem. u. analyt. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.5063

G. Eichhorn und G. Hettner, *Die grundsätzliche Leistungsfähigkeit von Strahlungsmeißinstrumenten*. Die Leistungsfähigkeit von Strahlungsempfängern ist begrenzt durch die Aufnahme elektromagnet. Hohlraumstrahlung aus der Umgebung, deren Schwankungen sich bei Messungen als Störpegel bemerkbar machen. Es wird ein Ausdruck für den „Schwellenenergiestrom“ (= Energiestrom, der durch Messung von bestimmter Dauer nur mit einem ihm selbst gleichen mittleren Fehler feststellbar ist) abgeleitet. Das Ergebnis stimmt mit einem für therm. Empfänger von DAHLKE u. HETTNER (C. 1941. I. 2688) u. für elektr. Empfänger mit einem von FRÄNZ (Elektr. Nachr.-Techn. 16. [1939.] 92.; Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. 58. [1941.] 95) überein. In manchen Fällen läßt sich die angegebene Grenze nahezu erreichen. Die für die Leistungsfähigkeit eines beliebigen Strahlungsempfängers maßgebenden Gesichtspunkte werden diskutiert. (Ann. Physik [6] 3. 120—23. 1948. München, TH, Inst. für theoret. Physik.) 286.5063

N. Konopik und O. Leberl, *Colorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10—15*. 7 verschieden. Farbstoffe weisen Farbumschläge im pH-Bereich 10—15 auf, sind gegen Alkalien

Name	Klasse	PH				
		11	12	13	14	15
Cölestinblau	Oxazin	—	—	—	blau	rotviolett
Neutralblau R	Azo	blau	rosa	—	—	—
„ B	„	blau	rot	—	—	—
Chromechtorange R	„	gelb	—	rot	—	—
Lanacylviolett	„	violett	—	orange	—	—
Carbazolgelb W	„	—	gelb	—	rot	—
Chlorantlichtblau GLN	„	—	—	blau	violett	—

u. Alkalisulfidlgg. genügend widerstandsfähig u. daher sowohl für gewöhnliche Titrations als auch im Se-Zellen-Colorimeter als Indicatoren verwendbar. Die Empfindlichkeitsgrenzen liegen zwischen 0,01 u. 0,05 pH-Einheiten. Es handelt sich um die umst. Farbstoffe, die in einer Konz. von rund 1% angewandt werden. (Mh. Chem. 79. 586—95. Dez. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 397.5065

G. Schwarzenbach und W. Biedermann, *Komplexone*. X. Mitt. *Erdalkalikomplexe von o'-Dioxyazofarbstoffen*. (IX. vgl. C. 1949. I. 917.) Vff. untersuchten die dem von BRENNER (Helv. chim. Acta 3. [1920.] 90) aufgefundenen Farbeeft von Mg^{++} auf Eriochromschwarzfarbstoffe zugrunde liegenden Rkkt. u. geben ein Bild über das vielgestaltige Verh. der Farbstofflgg. mit u. ohne Metallionenzusatz. Untersucht wurden folgende Beizenfarbstoffe: *Eriochromblauschwarz B*, *Eriochromblauschwarz R*, *Eriochromschwarz T* u. *Eriochromschwarz A*. Ohne Metallionenzusatz zeigen die Farbstofflgg. unterhalb pH 6 weinrote, orange oder braungelbe Farbe, zwischen pH 8 u. 10 blaue u. über pH 12—13 orange Farbe. An Strukturbildern für die verschied. Farbstoffionen wird deren Farbtiefe erklärt. Die Farberscheinungen wurden mit dem Leifophotometer bei einer Wellenlänge von 6100 Å (Zeiss-Filter S 61) verfolgt, wobei die außer den blauen (mol. Extinktionskoeff. 2200) auftretenden Farbtöne zu vernachlässigen sind. Die e-Werte sind also ungefähr proportional den blauen Farbstoffionen. Fremdelektrolyte (Li-, Na-, K- oder NH_4 -Salz, geordnet nach steigender Wrkg.) begünstigen eine Polymerisation der weinroten Farbstoffpartikel zu gelbbraunen. Die Zeit erfordernde Polymerisation wird durch Erhitzen oder Zugabe von A. oder Aceton rückgängig gemacht. Bei Anwesenheit von Mg- oder Ca-Ionen verschiebt sich der 2. Farbumschlag (blau \rightleftharpoons orange) nach tieferen pH-Werten, u. zwar so stark, daß der Kurventeil bei niedrigen pH-Werten in das 1. Umschlagsgebiet (weinrot \rightleftharpoons blau) gelangt u. kein maximaler Extinktionswert mehr erhalten werden kann (glockenförmige Kurve). Wie die Kurven zeigen, bildet das Erdalkalium mit dem 2fach negativen, orangen Farbstoff einen Komplex, der bei Mg u. Ca weinrot gefärbt ist. Ca verschiebt den Umschlag viel weniger stark als Mg. Der Nachw. beider Ionen wird am besten in einem NH_4^+ - NH_3 -Puffer vom pH 10 ausgeführt. Auf Grund der gemessenen Aciditäts- u. Komplexbildungskonstanten durchgeführte Berechnungen u. Verss. ergaben, daß Mg noch in einer Konz. von 10^{-8} — 10^{-7} Mol/Liter u. Ca in einer Konz. von 10^{-4} — 10^{-5} Mol/Liter nachgewiesen werden können. Analyt. Verwendung der Farbstoffe vgl. XI. Mitt. (Chimia [Zürich] 2. [1948.] 56). (Helv. chim. Acta 31. 678—87. 30/4. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 248.5068

Paule Cahen und Maurice Letort, *Bestimmung von kleinen Mengen Kohlenoxyd in einem raschen Luftstrom*. Die Unters. der Kinetik der Graphitverbrennung erfordert die Best. kleiner CO-Mengen in starker Verdünnung (0,1—0,2 Vol.-%) in einem ziemlich kräftigen Luftstrom (bis zu 30 l/h). Diese letzte Bedingung steht mit den üblichen Mikroverhältnissen nicht in Einklang. Trotzdem läßt sich das CO mikroanalyt. bestimmen, indem man es in einem platinieren Glasrohr katalyt. zu CO_2 verbrennt u. dieses in Natronasbest auffängt. Die Fehlergrenze der Best. beträgt 1%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1163—65. Nov./Dez. 1948. Nancy, Ecole Nationale supérieure des Industries chimiques, Fac. des Sci., Labor. de Chimie minérale.) 397.5088

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

B. I. Soibelman, *Halbmikroanalytische Bestimmung von Sulfaten nach der Jodatmethode*. Die Umsetzung wird zwischen lösl. Sulfaten u. überschüssigem schwer lösl. Bariumjodat, von dem in 100 g wss. Lsg. $2,8 \cdot 10^{-2}$ g enthalten sind, im Zentrifugenglas beim pH \sim 3 durchgeführt. Das Filtrat vom Zentrifugat wird nach Zugabe von KJ u. H_2SO_4 mit Na-Thiosulfat titriert. Bei Gehh. von 4—5 mg SO_4^{--} /ml in der untersuchten Lsg. wichen die jodometr. erhaltenen Ergebnisse um 1—2% von den gravimetr. Resultaten ab. Dauer von 2 Parallelbestimmungen 15—18 Minuten. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 258—63. Juli/Aug. 1948. Stanislaw, Lehrstuhl für allg. Chem., Med. Inst.) 240.5100

Max H. Hubacher, *Absorptionsapparat für Chlorwasserstoff*. Das gewöhnlich zur Absorption von HCl benutzte fließende W. läßt sich für den Fall, daß man Anfang oder Ende der HCl-Entw. beobachten will, ersetzen durch einen App., der im geschlossenen Gefäß die Absorption von HCl durch W. an der Schlierenbildg. feststellt. (Analytic. Chem. 20. 94. Jan. 1948. Brooklyn, N. Y., Ex-Lax Inc.) 101.5100

Karl Rauscher, *Über Formoltitrationsen*. In Lsgg. von Ammonsalzen kann man den Geh. an NH_3 nach Zusatz von Formaldehyd direkt acidimetr. messen. — Der Wert der

Formoltitration für die *Horiganalyse* wird erörtert. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 102—06. April 1948. Leipzig.) 306.5100

L. Bertiaux, *Bestimmung des Bors in den Metallen*. B wird verschied. Metallen u. Legierungen zur Läuterung zugesetzt. Da ein Teil der H_3BO_3 bei der zur Analyse vorgenommenen Auflösung in Säuren entweichen könnte, muß diese Best. in einem geschlossenen Gerät vorgenommen werden. Das Gerät wird an Hand einer Zeichnung beschrieben. Das B wird als $B(OCH_3)_3$ überdest. u. in bekannter Weise bestimmt. (Chim. analytique 30. 252—53. Nov. 1948.) 397.5100

E. Abramson und Ernest Kahane, *Mikrobestimmung des Bors in organischen Stoffen*. 1. Best. auf nassem Wege: Die organ. Stoffe werden durch Kochen mit einer Mischung von $HClO_4$, HNO_3 u. H_2SO_4 in einem KJELDAHL-Kolben, der mit einem Kugelrohr in W-Form versehen ist, zerstört. Nach Zufügen von $CO(NH_2)_2$ werden durch erneutes Kochen die chlorierten u. nitrierten Stoffe zersetzt. Man neutralisiert die Lsg. in Ggw. von Methylrot mit $NaOH$, fügt Mannit hinzu u. titriert die Mannit- H_3BO_3 mit 0,01n $NaOH$ bis zum Umschlag von Phenolphthalein. — 2. Best. auf trockenem Wege: Die zu untersuchende Verb. wird in einem mit CO_2 gefüllten, zugeschmolzenen Bombenrohr in Ggw. eines Überschusses einer Mischung von 1 Teil $NaNO_3$ u. 2 Teilen CaO bei 450—500° verbrannt, nach dem Erkalten des Rohres in HCl (10%ig.) gelöst, mit $CO(NH_2)_2$ versetzt u. weiter wie oben angegeben behandelt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1146—49. Nov./Dez. 1948. Labor. de microanalyse organique du C. N. R. S.) 397.5100

Jacob Cholak und Donald M. Hubbard, *Spektrographische Bestimmung von Beryllium in biologischem Material und in Luft*. Bis zu 0,25 γ Be lassen sich in *Urin*, *Blut*, *tier. Geweben* sowie im Staub der Luft bestimmen durch Veraschen der Proben mit H_2SO_4 , HNO_3 u. $HClO_4$, Isolieren des Be als Phosphat u. Lösen des Phosphatnd. in einer sauren spektralen Pufferlösung. Mit aliquoten Teilen (0,2 ml) der letzteren Lsgg. werden Graphitstäbe imprägniert, die als positive Elektroden in Bogen (110 V; 10 Amp) dienen. Die Densitometrie begreift ein das Auftragen der H- u. D-Kurven, wie sie erhalten werden für die Be-Linie bei 2348,6 Å u. die innere Standardlinie von Tl bei 2379,7 Å, u. Durchführen der Trennung der 2 Kurven bei einer konstanten Schwärzung ($T = 0,50$). Diese Trennung wird dann geschätzt aus einem Arbeitsdiagramm, das vorher dargestellt wurde aus bekannten Mengen Be, die zur spektralen Pufferlsg. zugefügt waren. (Analytic. Chem. 20. 73—76. Jan. 1948. Cincinnati, O., Univ. of Cincinnati.) 101.5100

Maximilian Adelt und Gustav Adolf Gruendler, *Die photometrische Bestimmung von Phosphor, Chrom, Nickel und Molybdän in einer Einwaage*. Zur Best. des P werden 0,5 g Späne in einem 100-cem-ERLENMEYER-Kolben mit Marke in 20 cem Säuregemisch, bestehend aus gleichen Teilen HNO_3 (D. 1,20) u. $HClO_4$ (D. 1,67), erwärmt u. bis zum starken Rauchen der $HClO_4$ erhitzt. Nach dem Abkühlen mit W. aufnehmen u. zur Marke auffüllen. 10 cem dieser Lsg. werden in einem 50-cem-Meßkolben mit 10 cem Na_2SO_3 -Lsg. (15%ig.) versetzt u. 20—30 Sek. sd. gelassen; dann gibt man 20 cem Reduktionsgemisch (25 cem schwefelsaure 2%ig. Ammoniummolybdatlsg. auf 80 cem, verdünnen, 10 cem 0,15%ig. Hydrazinsulfatlsg. zugeben u. auffüllen auf 100 cem; (täglich frisch ansetzen) hinzu u. erhitzt ohne zu kochen, bis die ersten Siedbläschen aufsteigen. Nach Abkühlen u. Auffüllen zur Marke wird in der 50-cem-Küvette mit dem Filter S 66 stufenphotometr. gemessen. Kompensieren ist nicht erforderlich, falls der Geh. an $Cr < 2\%$, an $V < 4\%$, an $Cu < 15\%$ u. an $Ni < 35\%$ ist. Zu 10 cem der Ausgangslsg. werden für die Cr-Best. 2 cem H_3PO_4 (D. 1,70) zugesetzt. Die mit aceton. 1%ig. Diphenylcarbazid (pro analys.) entstandene Färbung wird photometr. unter Benutzung des Filters S 53 gemessen. Ebenso kann in der gleichen perchlorsauren Lsg. Ni nach MAASSEN (C. 1944. II. 1306) u. Mo nach EDER (C. 1938. I. 132) bestimmt werden. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 21—24. 1948. Salzburg.) 116.5100

G. A. Medwedewa, *Die praktische Reihenfolge der Sulfide von Edelmetallen*. Die Sulfide der Edelmetalle kann man nach abnehmender Löslichkeit wie folgt ordnen: Ir_2S_3 , Rh_2S_3 , PtS_2 , Ru_2S_3 , OsS_4 , PdS u. Au_2S_3 . Mit den Sulfiden von Ir, Rh, Pt u. Rn kann man bei 10 Min. Kochen (bei pH 3) Os, Pd u. Au vollständig ausfällen. Eine besondere Bedeutung besitzt die Ausfällbarkeit der Sulfide von Pt, Os, Pd u. Au. Hierdurch kann man eine Pt-Lsg. von Beimengungen an Os, Pd u. Au befreien. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 103—08. März/April 1948. Ural-Industrie-Kirow-Inst.) 310.5100

N. I. Miler, *Quecksilberbestimmung in organischen Quecksilberverbindungen auf jodometrischem Wege*. Nach der von Vf. vorgeschlagenen Meth. wird das Hg aus der organ.

Verb. in metall. Form abgeschieden u. maßanalyt. mit J zu Hg_2 aufgelöst. Anzuwenden ist von der zu analysierenden Verb. eine Menge, die ca. 0,2 g Hg enthält. Diese wird durch 1 ml konz. rauchende HNO_3 zers., wonach man die Lsg. mit 30%ig. NaOH neutralisiert u. mit der NaOH-Zugabe fortfährt, bis die Bldg. des gelben Nd. aufhört. Nach Erwärmen mit 15 Tropfen 37%ig. Formaldehyd scheidet sich das Hg ab. Nach sofortigem Ansäuern mit Essigsäure u. nach Abkühlen wird der Nd. mit ca. 30 ml 0,10N-J-Lsg. gelöst u. ein J-Überschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. 1 ml 0,10N-J-Lsg. entspricht 0,01003 g Hg. Dauer der Best. 10—15 Minuten. Die Meth. kann auch bei anorgan. Hg-Verbb. angewandt werden unter Fortfall des HNO_3 -Aufschlusses. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges., Belgrad.] 13. 96—98. 1948.) 146.5100

George Norwitz, *Colorimetrische Schnellbestimmung von Kupfer in Legierungen auf Zinnbasis*. Die Probe wird in HCl u. HNO_3 gelöst, H_3PO_4 zur Vermeidung einer Sn-Ausfällung zugefügt u. die Lsg. erhitzt. Nach Zugabe von W. u. Ammoniak wird auf Grund der entstehenden Cu-Blaufärbung colorimetriert. (Analytic. Chem. 20. 469—70. Mai 1948. Brooklyn 1, N. Y., Material Labor., New York Naval Shipyard.) 339.5281

b) Organische Verbindungen.

R. Bowling Barnes, *Symposium über Reinheit und Identität von organischen Verbindungen. Einleitende Bemerkungen*. Ausführungen über die wachsende Bedeutung des Analytikers in bezug auf Reinheit u. Identifizierung organ. Verbb., letzteres exemplifiziert an den Penicillinen. (Analytic. Chem. 20. 96—98. Febr. 1948. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co.) 101.5350

Henry Eyring, *Philosophie der Reinheit und Identität organischer Verbindungen*. Wenn ein mol. Syst. nicht fraktioniert werden kann, sollte es als reines Syst. angesehen werden; dies ist die Definition einer Verb. im thermodynam. Sinn der Phasenregel. In Fällen der Metastabilität wird die Wartezeit zur Erreichung des Gleichgewichts bestimmt durch das auszuführende Experiment, u. es wird geschlossen, daß ein Syst. für einen bestimmten Zweck rein ist, wenn die weitere Fraktionierung keine Prodd. liefert, deren Verwendung das Ergebnis des Vers. ändern würde. (Analytic. Chem. 20. 98—100. Febr. 1948. Salt Lake City, Univ. of Utah.) 101.5350

R. H. Wagner, *Anwendung von Korrekturen bei der Viscosimetrie von hochpolymeren Lösungen*. Es wird die Bedeutung der relativen DD. u. der sogenannten kinet. Energiekorrektur (SCHULZ, C. 1938. I. 1751) bei der Messung der relativen Viscositäten von Lsgg. von Hochpolymeren erörtert. Gleichungen sind abgeleitet, die den Einfluß dieser Faktoren auf die relative Viscosität wie auch die inhärente Viscosität, eine wichtige polymerencharakterisierende Funktion, zeigen. Zur Berechnung des kinet. Energiebeitrags zur inhärenten Viscosität ist ein Nomogramm angegeben. (Analytic. Chem. 20. 155—58. Febr. 1948. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) 101.5350

C. L. Ogg, C. O. Willits und F. J. Cooper, *Volumetrische Bestimmung kleiner Mengen an löslichen Sulfaten*. Bei der mikrochem. Best. lösl. Sulfate durch volumetr. Best. von S unter Verwendung von Standard- BaCl_2 mit Dikaliumrhodizonat oder Dinatrium-tetraoxychinon als innere Indicatoren ist bei der üblichen Ausführungsform der Endpunkt nur schwer erkennbar. Es sind ein Verf. u. eine App. angegeben, die diesen Uebelstand vermeiden u. kontinuierliche Verfolgung der entwickelten Färbungen gestatten. (Analytic. Chem. 20. 83—85. Jan. 1948. Philadelphia 18, Pa., Eastern Reg. Res. Labor.) 101.5352

Joseph F. Alicino, *Mikrovolumetrische Methode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen*. Die mikrovolumetr. Titrationsmeth. zur Best. von S in organ. Verbb. unter Verwendung von BaCl_2 mit Dikaliumrhodizonat als Indicator ist in einer Ausführungsform angegeben, die einen scharfen Endpunkt gibt, der innerhalb 0,5 ml reproduzierbar ist. (Analytic. Chem. 20. 85—86. Jan. 1948. New Brunswick, N. J., Squibb Inst. for Med. Res.) 101.5352

F. W. Melpolder und R. A. Brown, *Massenspektrometer-Hydrochlorierungsanalyse von Butenen*. Zur Verbesserung der Genauigkeit der Best. von Isobuten, 1-Buten u. 2-Buten (cis + trans) in hauptsächlich aus C_4 -Paraffinen u. -Olefinen bestehenden KW-stoff-Gemischen mit dem Massenspektrometer nach der Meth. von WASHBURN, WILEY u. ROCH (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 541) wird Isobuten mit HCl nach McMILLAN (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 9. [1937.] 511; C. 1938. I. 3146) in tert.-Butylchlorid (I) übergeführt, was die Anzahl der Butenmassenmismeren im Gemisch von 3 auf 2 red., da Isobuten als I massenspektroskop. bestimmt wird. Von I u.

tert.-Amylchlorid sind die Massenspektren tabellar. aufgeführt. (Analytic. Chem. 20. 139—42. Febr. 1948. Philadelphia, Pa., Atlantic Refining Co.) 101.5381

Francis R. Brooks, Robert E. Murdock und Victor Zahn, *Bestimmung von Cyclopropan durch selektive Absorption*. In Gasen, die sowohl Olefine wie Paraffine enthalten, läßt sich Cyclopropan (I) bestimmen durch Absorption der Olefine in mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ gesätt. saurem HgSO_4 -Reagens, gefolgt von der Absorption von I in 87%ig. H_2SO_4 . Athylen kann von den anderen Olefinen unterschieden werden in einer 2. Analyse, bei der die Anordnung der Absorbentien umgekehrt ist u. I + Olefine (andere als C_2H_4) in 87%ig. H_2SO_4 u. dann C_2H_4 in saurem HgSO_4 -Reagens absorbiert wird. (Analytic. Chem. 20. 62—63. Jan. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 101.5382

H. Armin Pagel und Fred W. McLafferty, *Verwendung von Tributylphosphat zur Extraktion von organischen Säuren aus wäßriger Lösung*. Zur Extraktion organ. Säuren aus ihrer wss. Lsg. erwies sich *Tri-n-butylphosphat* wirksamer als die gewöhnlich angewandten Mittel *Ac.*, *Isopropyläther*, *Bzl.*, *Toluol* oder *Chloroform*. (Analytic. Chem. 20. 272. März 1948. Lincoln, Nebr., Univ. of Nebraska.) 101.5440

R. Markus, *Zur colorimetrischen Milchsäurebestimmung*. Unter Hinweis auf die Bestimmungsmeth. von FÜRTH-CHARNASS (C. 1910. II. 687) u. von LEPPER (C. 1939. I. 1474) wird, ausgehend von der von DENIGÈS (C. 1909. II. 237) beschriebenen Farbrk. mit *Guajacol*, eine neue colorimetr. Milchsäurebest. mit Hilfe des Stufenphotometers beschrieben. Die die Farbrk. störenden Körper sind in einer Tabelle zusammengestellt. Vor der Best. werden Kohlenhydrate durch Hydrolyse u. Kupferkalkfällung, Eiweißstoffe durch eine neue Meth. mit Hilfe einer Kationenaustauscherkolonne aus *Wofatit KS* entfernt. Durch diese Kolonne werden außer Eiweißstoffen auch polymere Eiweißabbauprodukt. u. Aminosäuren entfernt. Eine der Entzuckerung folgende milde Hydrierung mit Na-Amalgam verbessert die Versuchsergebnisse. Die neue Meth. leistete sehr Gutes bei der Best. des Milchsäuregeh. von Gärfutterextrakten, ist aber nicht als endgültig befriedigend anzusehen. (Helv. chim. Acta 31. 831—49. 30/4. 1948. Zürich, ETH, Labor. des Inst. für Haustierernährung.) 430.5441

W. Poethke, *Über die maßanalytische Bestimmung des Phenols*. Die Meth. lehnt sich an das vom Vf. für 8-Oxychinolin (vgl. C. 1947. 1683) angegebene Verf. an. Man bromiert mit Bromid-Bromat, bindet das restliche Brom mit Natriumarsenit u. titriert mit Bromat gegen p-Äthoxychrysoidin oder Brillantearmoisin. (Pharmazie 3. 69. Febr. 1948. Leipzig.) 306.5480

Walther Ahrens, *Serodagnostische Schnellmethoden zur Krankheitsdiagnose*. Leipzig: S. Hirzel. 1947. (88 S. m. 24 Abb. u. 4 Taf.) DM 6,—.

Konrad Bernhauer, *Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik*. 5. Aufl. Wien: Springer. 1947. (XII + 202 S. m. 100 Abb.) S 28,—.

D. Gabor, *The Electron Microscope. Its Development, Present Performance, and Future Possibilities*. New York: Chemical Pub. Co. 1948. (VIII + 164 S.) \$ 4,75.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

E. G. Vogt und R. R. White, *Die Reibung bei der Strömung von Suspensionen körniger Festkörper in Gasen durch Rohre*. Es werden die Werte für das Druckgefälle angegeben, das erforderlich ist, um ein andauerndes Fließen von Suspensionen aus Sand, Stahlschrot, Kleesamen u. Weizen durch $\frac{1}{2}$ in. weite Eisenrohre zu erreichen. Eine einfache Laboratoriumsvorr. zur Gewinnung der experimentellen Daten wird beschrieben. Diese, sowie der Literatur für den Transport von Weizen durch Druckluft in Röhren mit einem Durchmesser von 2—16 in. entnommene, sind bei horizontalem u. vertikalem Fließen durch die Gleichung wiederzugeben:

$$1 - \alpha = A \left(\frac{D}{d} \right)^2 \left(\frac{\rho}{w} \cdot \frac{r}{Re} \right)^k,$$

wobei A u. k empir. Funktionen des Ausdrucks $\sqrt{\frac{1/3(w - \rho) \rho \cdot g \cdot d^3}{\mu}}$ sind.

Hierbei bedeutet α das Verhältnis des Druckabfalls bei der Suspension zu demjenigen beim Strömen der reinen Transportfl. (Luft) bei gleicher Geschwindigkeit, D den Rohrdurchmesser, r das Gewichtsverhältnis des suspendierten Stoffes mit der D. w zur Fl. der D. ρ u. der Zähigkeit μ . Für sehr feinteilige

Suspensionen ist die Gültigkeit der Gleichung nicht geprüft. Ein Beispiel zur Berechnung des erforderlichen Druckgefälles bei der techn. Förderung von Weizen wird numer. durchgeführt. (Ind. Engng. Chem. 40. 1731—38. Sept. 1948. Ann Arbor, Mich., Univ.) 116.5826

Josef Kesper, *Neues Hohlschwimmergerät für die Mengenstrommessung*. Beschreibung eines neuen Hohlschwimmergerätes (Abb. im Original) zur Mengenstrommessung von Druckgas, Dampf oder Fl. mittels kleinsten Wirkdruckes. Bes. geeignet ist das Gerät zur Kontrolle von Dampf niedrigster Spannung. (Seifen-Öl-Fette-Wachse 74. 116. Mai 1948. Clausthal.) 149.5832

Alexis C. Pappas, *Poröse Massen für Acetylen „dissous“*. Vf. erläutert die an poröse MM. zur Füllung von Acetylenflaschen zu stellenden Anforderungen u. die von ihm vorgenommenen Prüfungen an Rk. mit dem Behältermaterial, mit Aceton u. mit C₂H₂, Packungsdichte, Porosität, D. u. Capillarwirkung. Diese physikal. Daten werden für 5 Stoffklassen tabellar. mitgeteilt. (Tidsskr. Kjemf, Bergves. Metallurgi 8. 48—52. April 1948.) 185.5848

Frank Lerman, Angus B. Kennedy und Jerome Loshin, *Extraktion eines festen Stoffes mit einer Flüssigkeit im Gegenstrom*. Zum Beweise für die Wirksamkeit des kontinuierlichen Mehrkammerextraktors nach KENNEDY werden zahlreiche Ansätze im Versuchsbetrieb an über 20 verschied. extrahierbaren festen Rohstoffen (hauptsächlich öl- u. fetthaltige Materialien) durchgeführt. Die aus nichtrostendem Stahl Nr. 316 gebaute Versuchsapp. hat die Vielseitigkeit, Wirksamkeit u. Anpassungsfähigkeit des KENNEDY-Extraktors erwiesen; ferner hat sich diese Versuchsanlage zur Demonstration u. für die Gewinnung zahlenmäßiger Unterlagen für eine großtechn. Anlage bewährt. Auch Materialien, die bisher für die kontinuierliche Extraktion als wenig geeignet galten, wurden schnell u. gründlich extrahiert. (Ind. Engng. Chem. 40. 1753—58. Sept. 1948. Cincinnati, O., Vulcan Copper & Supply Co.) 116.5860

H. H. Chambers, *Tiefemperaturtrocknung im Vakuum*. Neue technische Entwicklung. In den letzten Jahren ist eine neue Technik zur Trocknung empfindlicher Stoffe bei tiefen Temp. u. hohem Vakuum entwickelt worden. Ursprünglich ein Laboratoriumsverf., hat diese Technik jetzt Bedeutung bei der industriellen Herst. einer großen Zahl biol., pharmazent. u. ähnlicher Prodd. erlangt. Das Verf. besteht in dem Gefrieren des zu trocknenden Gutes u. dem Absublimieren des Eises bei Drucken von 0,1—0,3 mm Hg. Die Trocknung erfolgt gewöhnlich in 2 Stufen; in der ersten werden bei Temp. von -10° bis -30° etwa 98—99% des W. entfernt, in der 2. Stufe wird der Feuchtigkeitsgeh. auf weniger als 0,5% gebracht, wobei bis auf etwa Raumtemp. erwärmt werden kann. — Die App. u. die Arbeitsweise werden beschrieben. (Chem. Trade J. chem. Engr. 124. 122—24. 4/2. 1949.) 303.5870

Attapulgis Clay Co., Philadelphia, übert. von: William La Lande jr., Upper Darby, Pa., V. St. A., *Magnesiumsilicatabsorptionsmittel*. Durch Rkk. zwischen Alkalisilicaten u. wasserlös. Mg-Salzen in Ggw. von Verb., die NH₄-Ionen liefern, erhält man bei Temp. zwischen 150 u. 400° F (66 u. 204° C) Mg-Silicate von erhöhter Absorptionsfähigkeit (z. B. bei der Reinigung von Ölen) u. verstärkter Katalysatorwrkg. (z. B. bei KW-stoff-Reaktionen). Als Ausgangsprodd. verwendet man Alkalisilicate, in denen das mol. Verhältnis von Na₂O (oder K₂O): SiO₂ = 1:1 bis 1:4 ist, ferner MgCl₂ oder MgSO₄ im Überschuß u. NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄ oder andere Ammonsalze in Mengen, die denen der Mg-Salze äquivalent sind; die Konz. der Lsgg. kann von 1% bis zur Sättigung schwanken. Die Endprodd. haben dann die Zus. MgO·2 SiO₂, MgO·3 SiO₂ oder 2MgO·3 SiO₂. Man löst z. B. 204 (Gew. Teile) MgCl₂·6H₂O u. 107 NH₄Cl in 1000 W. u. gibt 676 Wasserglas von 41° Bé mit Na₂O: SiO₂ = 1:3,22 mit 475 W. zu u. rührt 2 Std. bei 214°. Dann läßt man noch 10—12 Std. stehen, wobei sich ein Mg-Silicat absetzt, das 4—60 Maschen-Siebe passiert. Es wird in der üblichen Weise abfiltriert, ausgewaschen u. getrocknet. (A. P. 2 434 418 vom 14/3. 1948, ausg. 13/1. 1948.) 805.5847

W. R. Aehnelt, Entfärbungs- und Klärmittel. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. (262 S.) \$ 7.—

F. A. Henglein, Grundriß der chemischen Technk. Ein Lehrbuch f. Studierende d. Chemie u. des Ingenieur-faches, ein Übersichtsbuch f. Chemiker u. Ingenieure im Beruf. 4. u. 5. neu bearb. Aufl. Weinheim-Bergstr. u. Berlin: Verlag Chemie. 1949. (636 S. m. 2 mehrfarb. u. 3 einfarb. Taf., sowie 300 Abb. im Text u. 70 Tab.) DM 84.—

E. Ledoux, Adsorption des Gaz et des Vapeurs. Paris: Ch. Béranger. 1948. (300 S.) fr. 2.300.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

G. Zweiling, *Die entschädigungspflichtigen Berufserkrankungen in der Glas-, Email- und keramischen Industrie*. Vf. gibt einen Überblick über Erscheinungsweise, Ursachen,

Bedingungen der Anerkennung als Berufskrankheit u. Entschädigungsvoraussetzungen für Staublungerkrankung (Silicose) u. Grauen Star. (Glashütte 75. 35. Mai 1948., erschienen 25/7.) 330.5910

K. Daimler, *Eignung von Schaum als Feuerschutz- und Löschmittel für feste Körper*. Vergleichende Verss. mit Schaum u. W. ergaben Vorteile für die Schaumverwendung, bes. bei Verwendung netzmittelhaltiger Schaumbildner. (Z. Ver. dtsh. Ing. [N. F.] 91. 84. 15/2. 1949.) 112.5932

* *Egyesült Izzólámpa és Villamosági, R. T., Ungarn, Luftreinigung*. Die Luft wird zunächst zur Ausscheidung der Feuchtigkeit auf 0° abgekühlt u. dann durch Behälter geleitet, die mit feinverteiltem *Bauxit* gefüllt sind, wobei sie auf 0° bis -62,5° abgekühlt wird. Zur Reinigung von 1 Million cu. ft. Luft braucht man 100 kg Bauxit, der durch Erhitzen auf 150—300° regeneriert wird. (Ung. P. 119 048, ausg. 3/2. 1948.) 805.5917

J. Danna, P. Theil et L. Granjon, *La sécurité et l'hygiène dans les industries de la soudure*. Paris: Institut National de Sécurité. 1948. (192 S.) fr. 300.—

Ernst Rüst und Alfréd Ebert, *Unfälle beim chemischen Arbeiten*. 2. stark verm., auf d. neuesten Stand gebrachte, mit e. ausführl. Stichwortverz. vers. Aufl. d. Werkes v. Karl Egl u. Ernst Rüst. Zürich: Rascher. 1948. (408 S.) sfr. 21.—

III. Elektrotechnik.

Waldemar Schröder, *Glas als Isolierstoff*. Für Zwecke höchster Wärmebeständigkeit findet Glas neben Asbest u. Kunststoffen (Silicone, Polytetrafluoräthylen) einen bevorzugten Einsatz in der Elektrotechnik. Die nach verschied. Verf. erzeugten feinen Glasfäden (Dicke: 3—7 μ) werden zu Garnen versponnen; je dünner der Faden, desto günstiger seine Verarbeitungseigenschaften. Die Dehnung ist der Zerreißeigenschaft in ihren Abhängigkeiten zur Fadendicke proportional, z. B. 20 μ dicke Fäden haben eine Zerreißeigenschaft von etwa 20 kg/mm² u. eine Dehnung von etwa 0,5%; für 10 μ bzw. 7 μ dicke Fäden betragen diese Werte 58 bzw. 80 kg/mm² u. 1,4 bzw. 2,2%. — Die Nachteile von Glasisolationen (geringe Scheuerfestigkeit, glatte Oberfläche) werden mittels Lacktränkung vermindert, aber gleichzeitig wird die Wärmebeständigkeit herabgesetzt. Alkalifreies Glas gewährleistet beste dielektr. Eigg. u. höchste Korrosionsbeständigkeit. (Glashütte 75. 106—07. Nov. 1948, erschienen 3/1. 1949.) 354.5976

Alfred Schulze, *Über die Verwendung von neuen Widerstandswerkstoffen für Normalwiderstände*. (Vgl. C. 1949. I. 236.) Über 10 Jahre hin erstreckte Vergleichsmessungen an Widerständen aus niedrig (bei 140°) u. hoch (bei 400°) getempertem *Manganin* u. den neuen Widerstandslegierungen: *Novokonstant* (einer Al-haltigen Cu-Mn-Legierung der Sollzus. 82,5[%] Cu + 13 Mn + 1,5 Fe + 4 Al), *Legierung 306* (einer Sn-haltigen Cu-Mn-Legierung), u. *Au-Cr-Legierung* (mit 2,05% Cr) zeigen die Überlegenheit der letzteren in verschied. Beziehung u. damit ihre (inzwischen durch die Bekanntmachung der Physikal.-Techn. Reichsanstalt vom 8/3. 1946 anerkannte) Eignung für beglaubigungsfähige Widerstände. Für techn. Zwecke genügt die ähnlich wie *Novokonstant* zusammengesetzte Legierung *Isabellin*. Sn-haltige Ag-Mn-Legierungen haben sich vermutlich infolge von Rekristallisationsvorgängen als nicht geeignet erwiesen. Sn-freie Ag-Mn-Legierungen (mit 8,78 Gew.-% Mn) verhalten sich günstiger. Doch sind noch weitere Unterss. abzuwarten. — 6 Abbildungen, 9 Zahlentafeln, Bekanntmachung der Physikal.-Techn. Reichsanstalt vom 8/3. 1946. — Literaturhinweise, Bezugsquellen. (Elektrotechnik 3. 23—28. Jan. 1949. Deutsches Amt für Maß u. Gewicht.) 122.5980

N. N. Krjukowski, *Bestimmung der Komponenten von Elektrodenumhüllungen nach Raumgewichten*. Die Raumgewichte der gleichmäßig zerkleinerten u. gesiebten Komponenten von Elektrodenrahtumhüllungen betragen auf Grund von Laboratoriumsunterss.: bei Ferromangan 3,04 (g/cm³), bei Ferrosilicium (75%) 2,73, bei Mn-Erz 1,64, bei Feldspat (Orthoklas) 0,94, bei Ti-haltigem Konzentrat 2,65, bei Quarz 1,32, bei Holzmehl 0,19, bei Weizenmehl (70%) 0,6, bei Kaolin 0,82, bei Zunder 3,29, bei chem. reinem CuO 2,21, bei Cr₂O₃ 1,01, bei dem Gemisch „*OMM-5*“ 1,62 u. bei dem Gemisch „*OMA-2*“ mit Weizenmehl 1,00. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948 Nr. 1. 30. Jan.) 310.5982

S. Ruben, *Die Rubenbatterie*. Es werden die konstruktiven Maßnahmen für einen luftdichten Zusammenbau des Syst. Hg·Zn/Zn(OH)₂fest, KOH + K₂ZnO₂, HgO_{fest}/Hg besprochen. Die Mengen der positiven u. der negativen MM. müssen genau aufeinander abgestimmt werden, um bei der Entladung die schädliche Bldg. von H₂ u. damit einen gefährlichen Überdruck zu vermeiden. Es ist eine Knopfformtype entwickelt worden, mit einer EK. von 1,35 V u. einer Kapazität von 0,331 Amph/cm². Eine Zelle von

28 g, einem Durchmesser von 3,17 cm u. einer Höhe von 0,95 cm hat demnach eine Kapazität von 2,5 Amph. Die Lagerfähigkeit ist bei Raumtemp. einwandfrei. (Trans. electrochem. Soc. 92. Preprint 19. 219—29. 1947. New Rochelle, N. Y., Ruben Labor.) 382.5984

M. Friedman und Ch. E. McGauley, *Die Rubenzelle*. Nach einer Beschreibung der Konstruktion der verschied. Zellentypen (mit gerollter u. mit gepreßter Anode) wird auf die Elektrochemie der Zelle eingegangen. Die wahrscheinlichste Reaktionsgleichung ist $Zn + H_2O + HgO = Zn(OH)_2 + Hg$. Die errechnete EK. (aus ΔG u. aus den Elektropotentialen) von 1,34 V entspricht der gemessenen. Die Entladungskurve ist sehr flach. Die Spannung bleibt bis zum endgültigen Abfall auf über 1 V bei 5 Ω Belastung stehen. Die Kapazität ist 4—7fach größer als die einer Braunsteinzelle. Lagerfähigkeit, bes. bei höheren Temp., ist bedeutend besser als bei der Braunsteinzelle. (Trans. electrochem. Soc. 92. Preprint 6. 81—99. 1947. North Tarrytown, N. Y., P. R. Mallory u. Co., Inc.) 382.5984

G. W. Heise, E. A. Schumacher und C. R. Fisher, *Das Luftsauerstoffprimärelement mit Alkali*. Es wird das Primärelement Zn/Alkali/Kohle beschrieben, dessen EK. 1,46 V ist. Die Depolarisation erfolgt durch Luft-O₂, der von der Aktivkohle aufgenommen worden ist. Eine Zugabe von Kalk, der mit Spreizstoffen zu Briketts gepreßt worden ist, verringert den Elektrolytbedarf von 7—8 ml/Amph auf 3 ml/Amph. Das entspricht einer Vol.-Ersparnis von 30%. Anwendung dieser Elemente für Radio u. Eisenbahnsignalanlagen. (Trans. electrochem. Soc. 92. Preprint 21. 241—49. 1947. Cleveland, O., Nat. Carbon Co.) 382.5984

N. C. Cahoon, *Die Leistung von Trockenbatterien als Folge von Elektrolytgleichgewichten*. Es werden die Löslichkeitsverhältnisse der Systeme $ZnCl_2-NH_4Cl-H_2O$ u. $ZnCl_2-NH_4Cl-H_2O-NH_3$ besprochen. Bei der Entladung der Zellen steigt der pH -Wert von 5,75 bis auf 7,50, wobei sich $ZnCl_2-2NH_3$ bildet u. die Bldg. von $ZnCl_2-4NH_3$ vorbereitet wird. Bei weiterer Entladung steigt der pH -Wert auf 8. Es bilden sich harte Krusten von $ZnCl_2-4NH_3$, wobei die Spannung der Zelle schnell abnimmt. (Trans. electrochem. Soc. 92. Preprint 17. 203—16. 1947. Cleveland, O., Nat. Carbon Co.) 382.5984

L. C. Copeland, F. S. Griffith und C. B. Schertzing, *Herstellung eines Kunstbraunsteins für Trockenbatterien durch Luftsäureoxydation von $Mn(OH)_2$* . Für die Herst. von Kunstbraunstein ist es wichtig, daß die Oxydation von $Mn(OH)_2$ vorgenommen wird, ehe das Hydroxyd altern kann. Eine $MnSO_4$ -Lsg. wird bei Raumtemp. mit stark durchlüfteter NaOH (0,03—3n) versetzt. Die Oxydation ist 70—75%ig. Bei Oxydation von gealtertem $Mn(OH)_2$ ist sie nur 36%ig. Die Zus. des Fällungsprod. entspricht $MnO_{1,85}-MnO_{1,90}$. Beim Trocknen findet, abhängig von der Trockentemp., eine Nachoxydation statt, die z. B. bei 155° eine 90,5%ig. Oxydation ergibt. (Trans. electrochem. Soc. 92. Preprint 8. 109—13. 1947. Palmerton, Pa., New Jersey Zinc Co.) 382.5984

U. B. Thomas, F. T. Forster und H. E. Haring, *Korrosionsverhalten und Wachsen von Ca-Akkugittern in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt*. Der Ersatz von Sb in Pb durch 0,1% Ca setzt die Selbstentladung von Akkus wesentlich herab. Eine zuweilen auftretende verstärkte Korrosion macht es notwendig, den Ca-Geh. der Legierung genau zu kontrollieren. Um das Wachsen der Platten zu verhindern, ist ein Geh. von 0,065 bis 0,09% Ca zu empfehlen. Die Beobachtung erstreckt sich auf einen Zeitraum von 9 Jahren. Die Zellen ergaben für diesen Zeitraum 117,5% der Sollkapazität, während die PbSb-Zellen nur 75% gaben. Die Wachstumsrate ist bei Ca-Geh. 0,063 cm/a bei Sb-Geh. 0,14 cm/a. Die Haltbarkeit der Ca-haltigen Platten ist 20—30 Jahre, die der Sb-Platten 9—10 Jahre. (Trans. electrochem. Soc. 92. Preprint 12. 145—57. 1947. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labor.) 382.5984

Karl Bauer, ABC der Röntgentechnik. Leipzig: Georg Thieme. 1948. (707 S. m. 159 Abb. 1. Text u. 27 Bildtaf.) DM 84,—.

L. Marton, Advances in Electronics. Vol. I. New York: Academic Press Inc. 1948. (XII + 475 S. m. Abb.) \$ 9,—.

Erhard Zinke, Elektronenröhren. Berlin: Siemens. 1948. (45 S. m. 21 Abb.) 8° = Fernmeldetechnische Lehrhefte. 5. DM 6,—.

IV. Wasser. Abwasser.

John R. Baylis, *Chemische Kontrolle in der Südfilteranlage Chicago*. In dem 1947 voll in Betrieb genommenen Trinkwasserwerk werden durchschnittlich 51700 m³/h Michiganseewasser mit 2,0 mg/l Cl gechlort, mit 13,6 mg/l Aluminiumsulfat u. 7,0 mg/l Pulverkohle 5 Min. gemischt, 48 Min. geflockt, nach halber Flockungszeit mit 3,6 mg/l CaO neutralisiert, 3,6 Stdn. geklärt, mit 4,9 m/h gefiltert u. mit mindestens 0,6 mg/l

Rest-Cl in das Netz abgegeben. Bei schlechter Flockung (Winter) wird vor dem Alaunzusatz ein Anteil von 10—20% an SiO_2 in Form einer neutralisierten 1,5% SiO_2 enthaltenden Natriumsilicatlg. zugegeben. Zur laufenden Anpassung der Zusatzmengen an Förderung u. wechselnde Wasserbeschaffenheit ist eine ständige Überwachung durch chem. Fachkräfte bei teilweise stündlicher Unters. eingerichtet, die sich gut bewährt hat. (Ind. Engng. Chem., 40, 1379—84. Aug. 1948. Chicago, Ill., Dep. of Public Works.) 230.6014

Arthur L. Jacoby und Lawrence C. Bischmann, *Dampfblasenbildung, Wirkungen der Heizfläche und Verwendung von Antischaummitteln*. An Zeitlupenaufnahmen werden die kennzeichnenden Unterschiede der Dampfblasenbildung, zunächst bei Atmosphärendruck aus dest. W.: 1. bei freier Heizfläche mit Blasenentw. an wenigen isolierten Punkten u. glatter Vereinigung der in der Fl. aufsteigenden Dampfblasen, 2. an einer mit CaCO_3 versteinerten Heizfläche mit gleichmäßiger Verteilung kleinerer Siedekörner u. kleineren z. T. schon vor der Ablösung zusammenfließenden Blasen u. 3. an einer reinen durch Zusatz von 5 mg/l Ölsäure unbenetzbar gemachten Heizfläche mit typ. Filmsieden gezeigt. In salzhaltigem W. (2560 mg/l) erfolgt die Blasenbildung wie in dest. W. an reiner Heizfläche, die aufsteigenden Dampfblasen vereinigen sich aber nicht, u. es werden Schaumschichten von 200—400 mm Höhe gebildet. Zusatz kleiner Mengen wirksamer Polyamide (1 mg/l Dioleypiperazin, in gleicher Weise wirksam Dipalmitylpiperazin, N,N'-Dihexadecyladipamid, N,N'-Dioctadecylsebacamid) bewirkt augenblicklichen Zusammenfall der Schaumschicht u. Koaleszenz der Dampfblasen in der Fl. u. schon an der Heizfläche. Mit Polyamidzusatz kann auch bei stark schäumendem W. (8550 mg/l $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8550 \text{ mg/l NaOH} + 85 \text{ mg/l Na-Ligninsulfonat}$) schaumfreies Sieden erzielt werden. In Verss. mit 4,9 u. 17,6 at Druck konnte 1—2° Bé erreicht werden, ehe merkliche Salzmengen in den Dampf übergangen. (Ind. Engng. Chem., 40, 1360—63. Aug. 1948. Chicago, Ill., Nat. Aluminate Corp.) 230.6020

L. O. Gunderson und W. L. Denman, *Polyamidantischaummittel. Mechanismus der Schaumverhütung in Dampferzeugern*. Nach Zeitlupenaufnahmen kennzeichnet sich die Dampfentwicklung aus Kesselwasser ohne/mit Zusatz von Antischaumstoffen durch den Unterschied der Zahl der Dampfkerne; im ersten Falle entstehen aus zahlreichen Kernen unzählige kleine Blasen u. eine Schaummasse, im zweiten Falle aus einer begrenzten Zahl aktivierter Kerne wenige, aber große Blasen ohne Schaumbildung. Ansteigen von Elektrolytkonz., Alkalität, Geh. an hydrophilen Kolloiden, organ. oberflächenakt. Stoffen, Bldg. von Adsorptionsschichten steigern die Benetzbarkeit der Heizfläche, mindern die Aktivität der Dampfkerne u. bewirken die Bldg. kleiner, sich leicht ablösender Blasen, die infolge der stat. Natur ihres Wasserfilms nicht zu größeren zusammenfließen. Die Größe der Dampfblasen steht offenbar auch in Beziehung zu der Stärke u. der Verteilung der Überhitzung im Kesselwasser. Einführung kleinster Mengen von Alkylpolyamiden (z. B. 1 mg/l Distearoyläthylendiamin $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NHCO}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{35}$) reduziert schlagartig die Zahl der Dampfkerne u. bewirkt Koaleszenz. Die schaumvermindernde Wrkg. wird auf die Struktur dieser Stoffe mit mindestens 2 polaren Radikalen mit langer KW-stoff-Kette, die durch mindestens 2 C-Atome getrennt sind, zurückgeführt, wobei durch die Länge der Seitenketten u. deren Abstand ein Ausgleich zwischen der hydrophilen u. hydrophoben Natur des Mol. geschaffen wird. Es ist anzunehmen, daß die Polyamide gerichtet an die Heizfläche adsorbiert werden, wobei die polaren Gruppen der Heizfläche, die Seitenketten dem W. zugekehrt sind. Die bei verkrusteten Heizflächen gehemmte Wrkg. der Polyamide wird durch Tanninzusatz verstärkt, was auf die dehydrierende Wrkg. der Tannine auf stark benetzbare Flächen zurückgeführt wird. (Ind. Engng. Chem., 40, 1363—70. Aug. 1948. Chicago, Ill. Dearborn Chem. Co.) 230.6020

Reynold C. Merrill, *Aktiviertes Kieselsäuresole in der Wasserreinigung*. Durch Umsetzung verd. (1,2—2,0% SiO_2) Wasserglaslgg. mit Säure, Aluminiumsulfat, Ammoniumsulfat, NaHCO_3 u. Cl, viertel- bis zweist. Alternlassen zur Ausbildg. von SiO_2 -Micellen u. Verdünnung auf meist 0,6% SiO_2 zur Stabilisierung werden aktivierte Sole hergestellt, die zur Steigerung der Wrkg. von Flockungsmitteln oder in Verb. mit Kalkung selbst als Flockungsmittel verwendet werden. Auch durch Umsetzung mit Salzen, die kein ersetzbares H-Atom enthalten, wie Borax, Natriumaluminat u. Polyphosphate, werden wirksame, aber bisher kaum techn. verwendete Flockungshilfsmittel gewonnen. Die Sole sind je nach Herst. hinsichtlich Rk., Haltbarkeit, bzw. Gelierzeit u. Wrkg. verschieden; die Verwendung muß im Einzelfall hinsichtlich Wahl, Zusatzmenge u. Zusatzstelle ausprobiert werden. (Ind. Engng. Chem., 40, 1355—59. Aug. 1948. Philadelphia, Pa., Quartz Co.) 230.6024

W. C. Baumann, J. R. Skidmore und R. H. Osmun, *Dowex 50, ein neues Hochleistungskationenaustauschharz*. *Dowex 50* bezeichnet ein neues Austauschharz auf arom. KW-stoff-Basis mit Kernsulfonsäuregruppen als alleinigen kationenaustauschaktiven Gruppen. Durch Vermeidung von Phenolgruppen in der Harzstruktur wurde Erhöhung der Kapazität bis zu 2,4 Äquivalenten je Liter oder 67,7 g/l CaO im Kleinversuch u. erhöhte chem. Stabilität hinsichtlich Beständigkeit gegen W. bis zu 100°, Einwirkung von O₂ u. Cl₂ in einem breiten p_H-Bereich erzielt. Kleine Mengen freien Restchlors werden bei Enthärtung über *Dowex 50* nicht verändert, große Überschüsse beeinflussen Wasseraufnahme u. Austauschleistung nicht. Das Harz wird in Kugelform verwendet, was gegenüber der unregelmäßigen Körnung zwar etwas höheren u. schneller ansteigenden Druckverlust, sowie geringere Austauschgeschwindigkeit, aber die Vorteile dichter gleichmäßiger Packung u. Beaufschlagung, größerer Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb, schnelleren Absetzens u. geringerer Expansion bietet. Im Großbetriebe wurde mit vorenthärtetem W. infolge Störung durch Fe(OH)₃-Einlagerung eine Austauschleistung von 25,6 g/l CaO bei 17—19,5 m/h Beaufschlagung u. einem Salzverbrauch von 10,0 g NaCl je g CaO erreicht. (Ind. Engng. Chem., 40, 1350—55. Aug. 1948. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) 230.6024

H.-J. Bandt, *Abwasser von Kartoffeldämpfern*. Das in kleineren Mengen anfallende Kondens- u. Kochwasser von Kartoffeldämpfern (KMnO₄-Verbrauch bis 21490 mg/l) wird zweckmäßig in einer Klärgrube gesammelt, als Dünger oder in frischem Zustande mit Molkeabfall gemischt als Futter verwendet; Einleitung in Vorfluter darf notfalls nur langsam erfolgen. (Beitr. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichem. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg Heft 3. 50—51. 1948.) 230.6042

Heinz Hoek, *Bestimmung des Gesamtkationengehalts von Wässern*. Die Gesamtkationen eines W. ermittelt man, indem man mit 0,1nHCl gegen Methylorange die Bicarbonate u. mit Palmitatlg. oder nach dem Komplexonverf. die Erdalkalien ermittelt. Sobald aber ein W. Alkaliionen oder andere Kationen außer den Erdalkalien enthält, läßt sich dieses Verf. nicht anwenden, weil die Härtebest. nicht die Summe aller Kationen ergibt. Mit Hilfe von Ionenaustauschern lassen sich nun sämtliche Kationen in Wasserstoffionen überführen. Vf. benutzt hierzu 50 cm³ des Austauschers „Amberlite IR-100 H“, der in einer Schicht von 270 mm Höhe in einem Glasrohr von 15 mm Durchmesser auf einer Glasfritte oder Glaswolle liegt. Von 300 cm³ mit einer Geschwindigkeit von 20 cm³/min aufgegebenem W. werden nach dem Austritt aus dem Austauscher 200 cm³ verworfen u. die folgenden 100 cm³ mit 0,1nNaOH u. Methylorange bis zum Umschlag nach Gelb titriert. Die erhaltenen cm³ gebende in 1 Liter enthaltenen mÄquivalente Mineralsäure u. damit auch die entsprechenden Mengen mineralaurer Salze (Cl', SO₄'', NO₃', NO₂') an, die im W. enthalten waren u. Mineralsäure gebildet haben. Fügt man zu diesem Wert die Anzahl cm³ 0,1nHCl, die zur Best. der Bicarbonate in 100 cm³ W. bei Verwendung von Methylorange verbraucht werden, so erhält man die Summe der Gesamtanionen u. damit auch die der Gesamtkationen. Durch Abzug von Ca⁺⁺ u. Mg⁺⁺ von diesem Wert ergeben sich die übrigen Kationen; das sind fast stets die Alkaliionen. Die auf diese Weise gefundenen Werte für die Alkalisalze stimmen mit den durch unmittelbare Best. ermittelten Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Zeitersparnis gegenüber den alten Verff. ist beträchtlich; die Genauigkeit des neuen Verf. ist größer. Der Austauscher wird nach 5 Bestimmungen mit Säure wiederbelebt oder durch neuen ersetzt. (Chimia [Zürich] 2. 227—28. 15/10. 1948.) 397.6050

Erwin Marquardt, *Die Behandlung von Industrieabwässern*. Berlin-Charlottenburg: Verl. f. Technik u. Kultur. 1948. (10 S.) 4°. DM 4,—.

V. Anorganische Industrie.

Chemical Construction Corp., New York, N. Y., übert. von: Louis N. Allen jr., Short Hills, N. J., und Walter K. Zahray, Bronx, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Eisensulfatlösungen*. 40 bis ca. 100% des in verbrauchten Eisensulfatlgg. (wie die in Walzwerken anfallenden verbrauchten Beizfl. oder sauren Eisensulfatlgg., die bei der Herst. von TiO₂-Pigmenten aus Ilmenit erhalten werden) enthaltenen Fe können in Form eines konz. Ferrosulfathydratschlammes zurückerhalten werden, wenn man die Fl. bei 125—175° einem Absitzverf. unterwirft, wobei man die Acidität auf p_H-Werte von 2—4,3 einstellt u. alles Ferrisen mit einem Metall, das in der Spannungsreihe höher steht als H, vorteilhaft Eisen selbst, reduziert. Werden diese Bedingungen innegehalten, so setzt sich im Verlauf von 10—20 Min. aus 10—15%ig. FeSO₄-Lsgg. ein 25—35% FeSO₄ enthaltender Schlamm ab, der beim Abkühlen zum FeSO₄-Heptahydrat (I)

erstarret. I kann mit einem heißen Gasstrom getrocknet u. zur Wasserreinigung verwendet werden. Durch vollständige Entwässerung des FeSO_4 -Schlammes u. Durchführung eines Röstprozesses im Gemisch mit 10—14% Kohle erhält man neben 5—7% SO_2 ein Eisenoxyd zur Verwertung in Hochöfen. (A. P. 2 440 215 vom 21/3. 1946, ausg. 20/4. 1948.) 813.6141

Charles B. Francis, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von Eisenammoniakalaun*. Als Ausgangsmaterial werden verbrauchte Beizbäder benutzt, die etwa 10—30% *Ferrosulfat* u. 2—7% freie H_2SO_4 enthalten u. andererseits *Ammoniakwasser* aus Kokereien, dessen NH_3 durch Behandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf 15—25% gebracht worden ist. Aus Fe^{++} in den Beizbädern entsteht unter Einw. von SO_2 oder Ammonsulfid oder Ammonbisulfid in Form von konz. Lsg. bei 45—70° Fe^{+++} . Das Gemisch der genannten Lsgg. wird durch Eindampfen etwas konz., dann kryst. beim Abkühlen techn. reines *Ferriammoniumsulfat* aus. An Stelle von NH_3 können auch die Hydroxyde von Na, K, Li, Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Co u. Ni verwendet u. die entsprechenden Alaune hergestellt werden. (A. P. 2 448 425 vom 30/1. 1947, ausg. 31/8. 1948.) 805.6141

Imperial Paper & Color Corp., übert. von: Harry S. Davidson und Louis J. Gagliano, Glenn Falls, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Bleihalogeniden, besonders von Bleichlorid* aus metall. Blei u. Cl_2 ist ohne Bldg. von bas. Chloriden nur durchführbar, wenn man das Cl_2 in einer heißen, angesäuerten PbCl_2 -Lsg. löst u. über Pb-Schrot leitet. Die Lsg. wird dazu auf 85° erwärmt, mit Cl_2 gesättigt u. mit so viel HCl angesäuert, daß ihr pH -Wert unter 4, vorzugsweise bei 1,5 liegt u. sie nicht mehr als 1% Säure enthält. Wenn die Lsg. mit PbCl_2 gesättigt ist, wird sie auf 40° abgekühlt u. das auskristallisierende PbCl_2 abfiltriert. Die Lsg. wird dann wieder erhitzt u. über das Pb geleitet, ein Ersatz von HCl ist nicht notwendig, da kein Verbrauch stattfindet. Zur Erhöhung der Löslichkeit von PbCl_2 können NaCl oder andere, nicht mit PbCl_2 komplexbildende Chloride zugesetzt werden, u. zwar 20—27% NaCl. (A. P. 2 447 742 vom 3/8. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 805.6141

Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargues, Frankreich, *Herstellung von Cuproxyd*. Cu wird bei Temp. über dem F. von CuCl (425°) nach einem der bekannten Verff. chloriert u. das fl. CuCl in W. gegossen, wo es sich in feinkörniger Form abscheidet, oder in eine Lsg. von NaCl oder CaCl_2 , in der es sich löst. Zu einer solchen Suspension gibt man zur Ausfällung von Cu_2O , bzw. des Hydrats davon NaOH, Na_2CO_3 oder Kalkmilch, filtriert den Nd. ab u. verwendet die verbleibende NaCl- oder CaCl_2 -Lsg. zur Auflösung von frischem CuCl . (F. P. 929 960 vom 4/7. 1946, ausg. 13/1. 1948.) 805.6141

* La Metallo-Chimie, S. A., *Kupferphosphid*. P_2Cu_3 kann durch Mischen von Cu_2O mit H_3PO_4 u. gepulverter Holzkohle zu einer homogenen Paste u. Erhitzen in einem Graphittiegel auf 1100—1200°, entsprechend der Gleichung $3\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 7\text{C} \rightarrow 2\text{P}_2\text{Cu}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 + \text{CO}$, erhalten werden. Aus 85 (kg) Cu_2O , 100 H_3PO_4 u. 30 C erhält man so 100 P_2Cu_3 von hoher Reinheit mit einem Geh. von 15% P u. 85% Cu. (E. P. 602 814, ausg. 3/6. 1948.) 813.6141

Kenneth A. Kobe, Inorganic Process Industries. New York: Macmillan Co. 1948. (371 S. m. Abb.) \$ 6,—.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Pierre Tyvaert, *Vorbereitung der Oberfläche für die Emaillierung*. Das Entfetten wird durch Glühen bei 650—700° (einige Min.) oder durch Eintauchen in eine kochende, wss. Lsg. von Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 u. Na_2PO_4 durchgeführt. Das gewässerte Stück wird zum Entfernen von Oxiden in einer Lsg. von 4 (Liter) H_2SO_4 66° Bé in 100 W. bei 60—70° 10—20 Min. gebeizt. Bei einer Lsg. von 1 HCl 20—22° Bé in 2 W. dauert das Beizen bei 15—20° 20—30 Minuten. Nach dem Beizen wird mehrmals gewässert. Anschließend erfolgt Neutralisation letzter Säurespuren in einer kochenden Lsg. von 0,5% Na_2CO_3 in W. u. dann Warmlufttrocknung. Behälter für das Entfetten u. Reinigen bestehen aus Bloch bzw. Holz (nach dem Säurebad), für die H_2SO_4 -Beizung aus Pitchpine, für die HCl-Beizung aus Sequoia oder säurefesten Steinen. Das H_2SO_4 -Bad wird durch dampfbeheizte Schlangen aus Pb erwärmt. Die Körbe der Hängebahn sind aus Monelmetall. (Fonderie 1948. 1133—34. April.) 466.6174

Alfred Thürmer, *Der Ausdehnungskoeffizient von Emaille*. Vf. gibt Hinweise aus der Praxis des Emaillierens über den Begriff „Ausdehnung“ (linear u. kub.) u. die rechner. Behandlung desselben. Er gibt weiter eine kurze Übersicht über den Vorgang der Ausdehnung beim Erwärmen des Eisens u. Hinweis auf die Bedeutung verschied. Ausdrücke, die in der Emaillefabrikation üblich sind. An einer Tabelle werden die Zusam-

menhänge zwischen den „Ausdehnungszahlen“ der Rohstoffe u. der fertigen Emaille aufgezeigt, wobei bes. darauf hingewiesen wird, daß beobachtete u. berechnete Angaben meist nicht genau übereinstimmen. Entgegen früheren Annahmen, daß Abplatzen u. Haarrisse auf Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten von Unterlage u. aufgebrachtener Emaille ihren Grund haben, weist der Vf. auf andere Ursachen dieser Erscheinung hin. Emailleherstellung u. -verarbeitung sind zwei grundsätzlich verschied. Arbeitsgänge, jedoch liegt es in der Hand des Emaillierers, mit einer gegebenen Emaille, ungeachtet ihrer Grundeigenschaften, einen haltbaren Überzug zu schaffen. (Glashütte 75. 30—31. Mai 1948., erschienen 25/7.) 330.6174

A. K. Karklit und A. I. Gawrilow, *Schutzanstrichglasuren*. Es werden 5 Rezepte zur Herst. von Schutzanstrichglasuren für Temp. von 1300—1500° gegeben, die bei Kesselfeuerung u. sonstigen mit Erdöl u. Erdölrückständen betriebenen Feuerungen Anwendung finden. Im Vgl. mit amerikan. Glasur zeigt die eine der angeführten Glasuren keinen Unterschied. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 413—15. Sept. 1948.) 288.6174

L. Springer, *Ersatz von Borax in der Glasindustrie*. Borax u. Borsäure sind in Deutschland nach wie vor sehr knapp. 1. Ersatz bei Hohl- u. Tafelgläsern: Borax dient als Flußmittel. 0,5—0,7% sind mindestens nötig, das erfordert 2% Boraxzusatz zum Gemenge. Das Natrium aus 2 kg Borax je 100 kg Gemenge kann durch 0,5 kg Soda ersetzt werden, dazu sind einige kg Flußspat zur Läuterung nötig. Für bessere Gläser Teilersatz der Soda durch Pottasche, Teil des Kalkes durch magnesiahaltigen Dolomit oder kohlen-sauren Baryt oder Zinkoxyd. 2. Ersatz bei techn. Spezialgläsern ist schwieriger, weil hier die Borsäure zur Erzielung besonderer Eigg. (Ausdehnung, chem. Widerstandsfähigkeit, Entglasung, elektr. Eigg., Zähigkeit beim Verarbeiten) nötig ist. Hingewiesen wird auf eine Vorschrift der OSRAMWERKE, ein Spezialglas [55 (Teile) Kieselsäure, 22 Tonerde, 7 Borsäure, 15 Kalk, 1 Alkalien] zu ersetzen durch ein Glas aus 62 Kieselsäure, 18,5 Tonerde, 9,5 Magnesia u. 10 Kalk. Die chem. u. therm. Widerstandsfähigkeit u. das elektr. Isolationsvermögen dieses Glases erwiesen sich als sehr günstig. Das Beispiel zeigt, daß man zweiseitige Oxyde als Flußmittel an Stelle der Borsäure treten lassen kann. Kalk, Magnesia, Baryt u. Zinkoxyd kommen dafür in Frage, wobei die letzteren das Glas bes. weich u. geschmeidig machen. 3. In Farb- u. Überfanggläsern wirkt der Borax vor allem als Lösungsm. für die Farboxyde. Bei seinem Fehlen ist bes. für gute Verteilung der schwer löslichen Farbstoffe zu sorgen. Chromoxyd ist am besten durch die leichter schm. Chromate, Kobaltoxyd durch Smalte zu ersetzen. Schwefelcadmium u. Selen (gelbe u. rote Gläser) können mit Fluoriden (Kryolith, Flußspat, Kieselfluornatrium) erschmolzen werden, wobei 4 kg dieser Stoffe auf 100 kg Sand noch keine Trübung des Glases bewirken. (Glashütte 75. 35—36. Mai 1948.), erschienen 25/7.) 330.6182

H. Ebert, *Vom glasigen Zustand*. Thermodynam. als Kontinuum betrachtet, ist Glas eine aus einer unterkühlbaren Fl. entstandene amorphe Zustandsform. Der Transformationspunkt (Tf.) liegt für Glas 16 III bei 560—600°, für polymerisiertes Plexiglas bei 52°, für kondensiertes Preßharz bei 59° u. für koll. Tischlerleim bei 14°; für alle Stoffe gilt die empir. Regel Tf. ($\alpha_n - \alpha_v$) = 600; α_v bedeutet den linearen Wärmeausdehnungskoeff. bei niedriger Temp., α_n den bei höherer Temp.; ersterer ist von der therm. Vorbehandlung abhängig. — Strukturell erkannte man bei Unters. mit Röntgen- u. Elektronenstrahlen räumliche Netzwerke (Oxydgläser, Sb, Harze); jedes Si-Atom ist tetraedr. an 4 O-Atome u. jedes O-Atom wieder an 2 Si-Atome gebunden, flächenhafte Struktur (Graphit) u. verfilzte lange Fäden — Kettenmoll. (Se, Polystyrol, Kettenpolymere); die Bausteine bei allen Gruppen sind atomarer Größenordnung (10^{-8} cm). Nach physikal.-chem. Verss. sind Stoffe mit einfacher Bindung keine Glasbildner, im amorphen Zustand des Glasbildners bleiben die Bindungskräfte vieler Atome unbesättigt u. nach außen wirksam. (Glashütte 75. 105—06. Nov. 1948, erschienen 3/1. 1949. Berlin.) 354.6210

A. Dietzel, *Gase im Glas*. Mittels elektrochem. Messungen konnten die bei der Läuterung in der Glasschmelze entstehenden hohen Gasdrucke unmittelbar nachgewiesen werden. Bei langsam verlaufender Läuterung diffundieren die Gase in vorhandene Blasen, vergrößern diese u. bringen sie zum Aufsteigen. Erreicht der Gasdruck bei rascher Temp.-Steigerung die Größe der Bindungsfestigkeit der Glasstruktur (10^4 — 10^5 at), so entstehen neue Blasen; bei Sulfatläuterung ist dies notwendig, da bei langen Diffusionswegen die entstehenden Gase SO₂ u. O₂ wegen verschied. Mol.-Größe u. wegen des Dipolmoments von SO₂ sich entmischen; durch Bldg. möglichst vieler neuer Blasen werden die Diffusionswege verkürzt u. die Resorption von Gasresten bei der Abkühlung erreicht. — 3 Zeichnungen. (Glashütte 75. 125—27. Dez. 1948, erschienen 26/1. 1949. Ostheim v. d. Rhön.) 354.6210

P. Beyersdorfer und F. Jochmann, *Eine bisher nicht bekannte Ursache blasigen Glases*. Erfahrungen aus der Praxis ließen die Vff. vermuten, daß bei der Einw. von Arsenik (As_2O_3) auf Schwefelsäure diese zu schwefliger Säure (SO_2) reduziert wird. Eingehende Verss. bestätigten diese Vermutung. Die Rk. findet allerdings erst bei Temp. (um 1300°) statt, bei denen das Glas dünnflüssig genug geworden ist. Für die Praxis ergibt sich die Notwendigkeit, den Scherbenzusatz zum Gemenge darauf zu prüfen, ob es sich um Sulfat- oder Arsensulfid handelt, da bei der Mischung beider das Glas durch das entstehende SO_2 blasig wird. (Glashütte 75. 5—7. April 1948.)

330.6210

K. Endell und U. Hofmann, *Über das Kleben anorganischer Bindemittel und die Plastizität des Tons*. Feste Körper kleben zusammen, wenn ihre Oberflächen sich bis auf mol. oder atomare Abstände nähern können. Die hierbei wirkenden Anziehungskräfte sind mit zwischenmol. Kräften identisch. Bei Tonen u. keram. MM. hat man zwischen der Festigkeit der feuchten (Grünfestigkeit) u. der trockenen M. zu unterscheiden. In beiden Fällen liegt elektrostat. Anziehung vor, deren Größe vom Betrag der austauschfähigen Kationen (S-Wert) abhängig ist. Klebevorgänge bei anorgan. u. organ. Bindern werden miteinander verglichen. (Mh. Chem. 78. 258—72. März 1948.)

407.6220

Leon Schätzer, *Grundsätzliches über feuerfeste Erzeugnisse*. Vff. gibt einen tabellär. Überblick über alle feuerfesten Erzeugnisse, in dem Bezeichnung, Rohstoffe, Brenntemp., äußere Kennzeichen u. Verwendung übersichtlich zusammengestellt sind, weiter eine genauere Aufstellung über chem. Zus., physikal. u. technolog. Eigg. u. chem. Verhalten. Bezüglich der Formgebung werden die älteren Verf. der Verarbeitung von Hand u. vermittelt Strangpresser, dann das Hochdruckverf. u. schließlich das Gießverf. behandelt. Ofenbaumaterial, Feuerführung u. Brenntemp. werden kurz abgehandelt. Zum Schluß wird noch eine Tabelle über hochfeuerfeste Materialien gegeben, auch hierbei Zus., F. u. Verwendungsmöglichkeit. (Glashütte 75. 11—14. April 1948.)

330.6222

A. F. Koletschkowa und W. W. Gontscharow, *Wärmeeigenschaften der leichten feuerfesten Massen der Podolsk-Fabrik*. Für mehrere Proben der leichten feuerfesten MM. der Podolsk-Fabrik werden die chem. Zus., D., Porosität, Gasdurchlässigkeit u. Temp.-Beständigkeit angegeben u. die Best. der Wärmeleitfähigkeit, der spezif. Wärme u. der therm. Ausdehnung beschrieben. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 401—07. Sept. 1948.)

288.6222

K. F. Leonow, *Über die Standardvorschriften für feuerfeste Materialien zum Auslegen von Hochöfen*. Die Vorteile der 1947 neu genehmigten Standardvorschriften gegenüber den alten Vorschriften u. den ausländ. Normen werden besprochen. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 33—35. Jan. 1948.)

288.6222

G. W. Kukolew und G. S. Dolgina, *Über die Ausnutzung von Dolomiten mit Calciteinschlüssen*. Neben dem konditionellen Dolomit verfügt das Vorkommen von Nowo-Troitskoje über reiche Vorräte an Dolomiten mit großen Einschlüssen von Calcit sowie über feinkörnigen Dolomit, welche bis jetzt nicht zur Herst. von metallurg. Dolomit benutzt wurden. Nach dem nassen oder trockenen Mahlen u. der evtl. Zugabe von Zusätzen liefert der calciehaltige Dolomit nach dem Brennen bei 1550° bei guter Backfähigkeit gegen Hydratation sehr beständige Produkte. Das Brennen wird am besten in Drehöfen durchgeführt. Auch zum Brennen von feinkörnigem Dolomit ist der Drehofen am besten geeignet. Der konditionelle stabile grobkörnige Dolomit wird zweckmäßig in automat. Schachtöfen gebrannt. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 173—77. April 1948.)

288.6234

G. W. Kukolew und G. S. Dolgina, *Untersuchung der Eigenschaften von schwerbackenden Dolomiten des Abanovorkommens*. Das Abanovorkommen liegt in der Nähe der Station Agar der Transkaukas. Eisenbahn am Flusse Lopaniss-Zehali. Obere u. untere Schichten bestehen vorwiegend aus Dolomiten, die mittleren aus Kalkstein. Die Dolomite sind rosa- oder cremefarbig u. meistens grobkristallin. Die an 7 Proben durchgeführten Unterss. ergaben, daß beim Brennen (1700°) des Dolomits (I) in Stücken ein sehr unbeständiges Prod. entsteht. Wird I naß gemahlen, in Stücke gepreßt u. dann gebrannt (1500°), so entstehen genügend beständige Steine; die beim trockenen Mahlen resultierenden Proben zeigen trotz der um 50° höheren Brenntemp. schlechtere Beständigkeit gegenüber der Luftfeuchtigkeit. Bei nasser Mahlung mit Zusätzen (Ton, Glühspan, Sand) erzeugte Proben zeigten bei der Brenntemp. von nur 1400° sehr hohe Beständigkeit. Die untersuchten Dolomitsorten können bei nasser Mahlung gute Dolomitsteine für die metallurg. Industrie des Transkaukasus liefern. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 17—21. Jan. 1948.)

288.6234

G. W. Kukolew und G. S. Dolgina, *Über die Technologie der Verarbeitung von Dolomiten der Lissja Gora*. Die Unters. von 10 technol. u. 7 geol. Proben des Dolomits der Lissja Gora zeigte: 1. die Stückproben sind sogar beim Brennen bei 1700° u. 2 Stdn. Dauer sehr wenig beständig beim Lagern an der Luft; 2. das Gut der nassen Mahlung gibt auch ohne Zusätze bei 1550° Brenntemp. u. 2 Stdn. Dauer ein Prod. mit vollständig genügender Beständigkeit; 3. alle mit Zusätzen (Al₂O₃, Fe₂O₃ u. SiO₂) u. Brenntemp. von 1600, 1450 u. 1400° mit den Prodd. der nassen Mahlung erzeugten Proben zeigen eine sehr hohe Beständigkeit. Auf Grund der Ergebnisse werden die zweckmäßigsten Verarbeitungsverff. zur Herst. von metallurg. Dolomiten aus den Dolomiten der Lissja Gora besprochen. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 273—79. Juni 1948.) 288.6234

Leon Schätzer, *Gips*. Gips als Material von Formen für keram. Zwecke, seit Anfang vorigen Jahrhunderts an Stelle von gebranntem Ton verwendet. Natürliche Vorkommen (Deutschland: Südharz am wichtigsten), Art der Aufbereitung u. Verwendung. Entgegen theoret. notwendigem Wasserzusatz von 18% sollen 55% für die Herstellung von Formen verwendet werden, weil dadurch später die notwendige Saugfähigkeit derselben verbessert wird. Für erreichbare Härtegrade der Formen wird eine Tabelle gegeben; danach 65% Gips = harte Form, 46% Gips = sehr weiche Form. Die Vorbehandlungstemp. bestimmen die Möglichkeiten der Verwendung (Baugips = 500°, Estrichgips = 900°). Marmorzement durch Tränken von gebrannten Gipssteinen mit Alaun u. nochmaliges Brennen: Die Gipsbehandlung (sog. „Kochen“) wird in Deutschland nicht mehr im Brennofen, sondern in besonderen Kesselkonstruktionen („Kochern“) vorgenommen. Brennstoffverbrauch hierbei 7 kg Steinkohle bzw. 16—18 kWh je 100 kg Gips. Qualität der Gipsform, sowie der daraus gegossenen Gegenstände von bestimmten Voraussetzungen abhängig. 1. Schutz des Rohmaterials gegen Feuchtigkeit u. Staub durch geschlossenen Behälter. 2. Aufbereitung des Gipsbreies außerhalb des Lagerraumes. 3. Verwendung reinen u. kalten Wassers in sauberen Gefäßen. 4. Gips gesiebt in W. bringen. 5. Gutes Verrühren zwecks Vermeiden von Klumpenbildung. 6. Vermeiden von Wasserzusatz zum fertigen Gipsbrei. (Glashütte 75. 32—33. Mai 1948, erschienen 25/7.) 330.6234

L. Groehl, *Traß, seine Eigenschaften und seine Bedeutung für Mörtel und Beton*. Durch kalkhaltige Bindemittel erhält Traß hydraulische Eigenschaften; quellende Kalkhydrosilicate wirken auf Beton u. Mörtel porenfüllend u. erhöhen Plastizität, Geschmeidigkeit, Haftfestigkeit, Elastizität (Rißgefahrherabsetzung), chem. Widerstandsfähigkeit u. Biegezugfestigkeit, wenn durch Traß der ungenügende Feinanteil des Mörtelsandes in seiner Kornzus. berichtigt wird. Traßzusätze zu Bindemitteln für Betonausführungen im Wasser- u. Tiefbau, aber auch im Hochbau sind durch besondere Anforderungen an die Qualität eines erhärtenden Betons gegeben. (Betonstein-Ztg. 1948. 207—08. Dez.) 354.6234

Raybestos-Manhattan Inc., Passaic, übers. von: Joseph N. Kuzmick, Clifton, und De Witt Bell, Fair Lawn, N. J., V. St. A., *Herstellung von Schleifprodukten*. Man löst 5—50% *Kunstkautschuk* wie Neopren oder Hycar OR (Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat) in fl. *Phenolaldehydharzen*, die auch feste Phenolaldehydharze im A-Zustand u. auch Teer oder pechartiges Material enthalten können, u. mischt den Teig mit Schleifkörnern, worauf die M. z. B. auf kon. Walzen zu Schleifkörpern geformt wird. — Man löst 230 g Hexamethylentetramin in 1100 g m.p.-Kresol u. erhitzt vorzugsweise noch kurze Zeit auf 90—100°. 100 Gew.-Teile Hycar OR werden 5 Min. auf der Walze gebrochen u. langsam 75 Teile des m.p.-Kresolharzes zugegeben. Der Batch wird im Werner & Pfleiderer langsam mit 175 weiteren Teilen Harz vermischt. Dieser Batch wird nun in einem Teigtymischer mit 4400 (Teilen) Schleifkorn versetzt u. dabei 200 Phenol-HCHO-Harzpulver im A-Zustand, 200 Kryolithpulver, 20 gelöschter Kalk, 35 S u. 1 Aldehydaminbeschleuniger zugemischt, die M. in Formen gepreßt u. vulkanisiert. Die Schneidvrkg. entspricht der von kautschukgebundenem Schleifmaterial, die Bindung ist weniger starr u. hitzefest als die mit dem Harz allein. (A. P. 2 448 985 vom 7/8. 1943, ausg. 7/9. 1948.) 811.6191

United States Gypsum Co., übers. von: Joseph R. Parsons, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von sehr dichten Formlingen aus anorganischen Bindemitteln (Ton, Gips, Zement)*. Das feinst zerkleinerte trockene Material wird mit möglichst wenig W. angemacht. Mittels eines Schaummittels wird aus der geringen Wassermenge ein voluminöser Schaum hergestellt. Kleine Mengen Farbstoffe, Binde- u. Fluxmittel können zugefügt werden. Zum Anmachen eines Gipsmörtels (Calciumsulfathemihydrat), wozu sonst für 100 g Gips 63 cm³ W. erforderlich sind, werden nur 20 cm³ W. benötigt. Zum W. wird

Saponin gegeben u. durch Einblasen von Luft ein Schaum hergestellt, wodurch das Vol. der M. etwa auf das Fünffache vergrößert wird. Beim innigen Vermischen des Schaumes mit dem trockenen Gips entsteht eine feuchte Mörtelmasse, die gut geformt werden kann. Durch Preßdruck wird nach dem Abbinden ein äußerst schweres u. dichtes Prod. erhalten. Auch ohne Anwendung von Preßdruck wird nach dem Abbinden ein bedeutend dichteres Prod. erhalten als beim Anmachen mit reinem Wasser. Für Zement genügt ein Schaum aus dem dritten Teil der Wassermenge, die sonst zur Herst. eines formbaren Mörtels erforderlich ist. Die entstandenen Formlinge sind nicht porös, sondern sehr dicht u. weisen nach dem Abbinden u. Erhärten eine äußerst große Festigkeit auf. Ebenfalls eignen feuerfeste Körper aus Kaolin nach der Verdichtung durch Pressung u. nach dem Brennen, wenn sie mit Schaum plast. gemacht u. geformt sind, eine wesentlich höhere Dichte. (A. P. 2 451 445 vom 6/9. 1943, ausg. 12/10. 1948.) 800.6235

Eugen Ryschkewitsch, Oxydkeramik der Einstoffsysteme vom Standpunkt der physikalischen Chemie. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1948. (VI + 280 S. m. 132 Abb.) DM 36,—.
—, German porcelain. New York: Van Nostrand. (167 S.) \$ 7,50.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

A. C. Schuffelen, *Neue Phosphatdüngemittel*. Auf Grund amerikan. Erfahrungen wird über die Eigg. von geschmolzenen Rohphosphaten u. von Metaphosphat $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ berichtet. (Chem. Weekbl. 44, 238—40. 24/4. 1948.) 185.6282

W. Laatsch, *Untersuchungen über die Bildung und Anreicherung von Humusstoffen*. Vf. erhielt Humusmodelle aus wss. Benzochinonaufschlammung, der er täglich nur soviel $0,2n \text{ NH}_3$ zusetzte, daß die gebildete Humussäure bis zum pH 8,5 neutralisiert wurde. Zugabe von *Ca-Montmorillonit* wirkte durch Komplexbldg. stabilisierend. Durch Beimpfen von *Glucose-Pepton-Nährsg.* u. von *Glycerin-Pepton-Nährsg.* mit chromogenen Actinomyceten aus Farn- u. Buchenwurzelrinde u. aus Gartenerde (*Actinomyces flavochromogenes*) wurde nach 30 Tagen bei Zimmertemp. eine durch HCl fällbare *Actinomycceten-Humussäure* erhalten (durchschnittlich 1% vom Gewicht der organ. Nährstoffe). Beim Beimpfen einer *Glucose-Glykokoll-Nährsg.* mit den Sporen des Schimmelpilzes *Stachybotrys alternans*, die aus Erdkrumen durch Einsporenkulturen rein erhalten wurden, wurde nach $2\frac{1}{2}$ Monaten durch Einengen des Kulturfiltrates im Vakuum eine durch HCl fällbare *Hymatomelansäure* (9% vom Gewicht der organ. Nährstoffe) gewonnen. Aus gelben Blättern der kanad. Pappel, auf denen der Schimmelpilz *Cladosporium herbarum* wuchs, wurde eine der Actinomycceten-Humussäure ähnliche Huminsäure isoliert. Sie konnte ebenfalls durch *Ca-Montmorillonit* stabilisiert werden. (Beitr. Agrarwiss. Nr. 3, 3—23. 1948. Halle, Univ., Bodenkundl. Labor.; Hamburg, Labor. für Erdbereitung.) 362.6302

P. H. Dal, *Methoden der Bodenuntersuchung*. I. Mitt. *Das Entfernen von Humus aus Bodenproben durch elektrolytische Oxydation*. Nach Besprechung der brauchbaren Oxydationsmittel zur Entfernung von Humus aus Bodenproben wird eine neue Meth. empfohlen. Sie beruht auf Anwendung von NaClO in statu nascendi bei Elektrolyse einer Bodenprobe in konz. NaCl -Lsg., wobei Humus in neutralem Medium oxydativ entfernt wird. Als Vorteile dieser Meth. vor den bisher üblichen sind zu erwähnen: Die Reduktionsprodd. können leicht entfernt werden, die mineral. Grundsubstanz wird nicht angegriffen, selbst Pflanzenwurzeln, als bes. resistente Stoffe, werden oxydiert, das Verf. ist billig. Gegen das bisher meist verwendete H_2O_2 ist einzuwenden: 0,1 bis 0,3% Humus bleiben erhalten, H_3PO_4 oder Salicylsäure als techn. Stabilisatoren stören die Analyse der anorgan. Substanz. Die elektrolyt. Bildung von NaClO wird beschrieben, eine App. empfohlen, u. Humusbestimmungen durch Oxydation mit neutralem NaClO u. H_2O_2 werden tabellar. verglichen. (Chem. Weekbl. 44, 108—12. 21/2. 1948. Wageningen, Landwirtschafts-Hochschule, Labor.) 381.6320

P. H. Dal, *Methoden der Bodenuntersuchung*. II. Mitt. *Das Entfernen von freiem Eisenoxyd aus Bodenproben durch elektrolytische Reduktion*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach Besprechung der möglichen Reduktionsmittel zur Entfernung von freiem Eisenoxyd aus Bodenproben wird eine neue Meth. vorgeschlagen, die darin besteht, daß eine Fe_2O_3 (auch als Goethit zugesetzt) enthaltende Bodensuspension in 10%ig. Ammontartratlg. als Puffer vom pH 6,5 an einer Hg-Kathode reduziert wird. Die entstandenen $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen werden an der Anode wieder oxydiert u. bleiben dann als Tartratkomplex homogen in Lsg., wodurch Trennung von der Bodensuspension erreicht ist. (Chem. Weekbl. 44, 123—27. 28/2. 1948. Wageningen, Landwirtschafts-Hochschule, Labor.) 381.6320

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Paul I. Carlisle, Wilmington, Del., und Wilbie S. Hinegardner, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Formaldehyddämpfe abgebendes Fungicid*, bestehend aus 50—90% Paraformaldehyd u. 10—50% Dichlortrimethylacetnitril. Bes. geeignet zur Behandlung von Verpackungsmaterial zur Lagerung von Lederwaren unter Verhütung einer Schimmelbildung. (A. P. 2 452 429 vom 2/5. 1945, ausg. 26/10. 1948.) 823.6313

* Dominion Rubber Co., übert. von: Charles W. Gates und Wm. P. Woods, *Wiedergewinnung von Fluorsulfonsäure bei der Herstellung von DDT*. Die bei der Darst. von DDT als Kondensierungsmittel verwendete HFSO_3 kann aus der wss. Phase des Reaktionsgemisches wiedergewonnen werden, wenn man derselben ein Gemisch von 0,9—1,1 Mol SO_3 + 1 Mol HF zusetzt u. das Ganze destilliert. (Can. P. 449 650, ausg. 6/7. 1948.) 805.6313

* Dominion Rubber Co., übert. von: Marshall Kulka, *Wiedergewinnung von Fluorsulfonsäure bei der Herstellung von DDT*. Die als Kondensierungsmittel bei der Darst. von DDT verwendete HFSO_3 kann aus der wss. Phase, die HFSO_3 , H_2SO_4 u. HF enthält, wiedergewonnen werden, wenn man SO_3 zusetzt u. dann destilliert. Dabei geht eine wss. Lsg. von reiner HFSO_3 über. (Can. P. 449 651, ausg. 6/7. 1948.) 805.6313

* Dominion Rubber Co., übert. von: Charles W. Gates, *DDT-Präparate*. In einem kontinuierlichen Verf. läßt man bei —10 bis 0° $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, CCl_3CHO u. HFSO_3 in mol. Mengen von 8—9 : 1 ; 4—5 20—40 Min. lang miteinander reagieren u. entfernt das Reaktionsgemisch in dem Maße, wie die Rk. fortschreitet. Man läßt es dann ohne weitere Einw. stehen, wobei es sich in 2 Schichten trennt, von denen die untere eine wss. Säurelsg. darstellt, während die obere aus einer DDT-Lsg. besteht. Diese wird in der üblichen Weise weiterverarbeitet. (Can. P. 449 652, ausg. 2/6. 1948.) 805.6313

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Samuel I. Gertler und Herbert L. J. Haller, Washington, D. C., V. St. A., *Fliegenbekämpfungsmittel* stellen Gemische von *N.N.-Dipropylcinnamamid* (I) oder *N.N.-Diisopropylcinnamamid* mit DDT oder Pyrethrumextrakten oder ähnlichen Pflanzenpräpp. dar. Die genannten Cinnamamide besitzen zwar nur eine geringe Giftigkeit, lähmen die Tiere aber sehr stark u. schwächen ihre Widerstandskraft gegen die insekticide Komponente stark ab, so daß diese in geringerer Konz. angewandt werden kann als ohne diese Zusätze. Eine Kombination besteht z. B. aus einer 5%ig. Kerosinlsg. von I, die auf 1 cm^3 1 mg DDT enthält, oder aus einem Derrisextrakt, der 5% I enthält. Die Zusätze haben ferner den Vorteil, daß auch schwach giftige Pflanzenprodd. wie *Rotenoid* in den Mischungen verwendet werden können. (A. P. 2 436 920 vom 9/10. 1944, ausg. 2/3. 1948.) 805.6313

Oscar F. Hedenburg, Pittsburgh, Pa., und Harold W. Moburg, Toledo, O., V. St. A., *Insekticid und Ersatz für Pyrethrin*. Die Reaktionsprodd. von Piperonal mit Methylheptenon, Methylisobutylketon u. Methylhexylketon bei niedrigen Temp. in Ggw. von NaOH sind die Grundstoffe. Sie sind geruch- u. geschmacklos, reizen weder Augen noch Nase, besitzen aber eine hohe Wirksamkeit, wie aus Tabellen hervorgeht. (A. P. 2 452 188 vom 27/2. 1943, ausg. 26/10. 1948.) 823.6313

Hans-Heinrich Greve, Düngemittel und Düngung. Leitf. d. landwirtschaftl. Düngerlehre mit e. kurzen Elnf. in d. Pflanzenernährungslehre. Hannover: Landbuch-Verl. 1948. (172 S. m. Abb.) DM 7,20.

Kurt Opitz, Probleme der Bodenbearbeitung und Probleme der Humuswirtschaft v. Siegfried Gericke. Berlin: Wissenschaftliche EDITIONSges. 1948. (192 S.) 8°. = Probleme der Wissenschaft in Vergangenheit und Gegenwart. 6. DM 10,50.

—, Beiträge zur Agrarwissenschaft. Hannover: Landbuch-Verlag G. m. b. H. 1947. (80 S.) DM 6,50.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Olav Øverlie, *Eindrücke von einer Studienreise in USA. und Canada*. Zusammenfassender Vortrag über Magnetitgruben u. andere Eisenerzgruben in den Vereinigten Staaten u. Kiesgruben (u. a. die der INTERNATIONAL NICKEL CO.) in Canada u. die dort angewandten Aufbereitungsverfahren. (Tidsskr. Kjömi, Bergves. Metallurgi 8. 85—90. Juni 1948.) 135.6360

—, *Versuchsanstalt für Erzaufbereitung bei der United Steel Co., Ltd.* Beschreibung einer neuen Anlage. (J. Iron Steel Inst. 160. 310—14. Nov. 1948.) 112.6360

Gotthold Qittkat, *Grundlegende und neuere Erkenntnisse bei der Feinmahlung von mineralischen Rohstoffen in Napstrommelmühlen und ihre Anwendung in der Erzaufbereitung*. Die Abhängigkeit der Mahlkörperbewegung von Drehzahl u. Mahlkörperfüllung wird erörtert u. dabei festgestellt, daß die Zerkleinerung bei niedriger Drehzahl

hauptsächlich durch die abschorende u. quetschende Wrkg. der aufeinander abrollenden Mahlkörper hervorgerufen wird, u. daß sich diese Zerkleinerungsart hauptsächlich für die Feinmahlung eignet, während der Kugelfall bei höherer Drehzahl für die rösche Zerkleinerung auch bei grobstückigem Gut geeignet ist. Auf die Bedeutung der Kugelgröße, die schnelle Entfernung des Mahlgutes für die Aufmahlung zu Flotationszwecken u. den Einfl. der Panzerung auf die Mahlkörperbewegung wird hingewiesen. Die Anwendungsmöglichkeiten u. Arbeitsbedingungen der verschied. Mühltentypen werden im einzelnen besprochen. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 6—14. Jan. 1949. Magdeburg.) 271.6360

A. H. Leckie, *Neuere Entwicklung im Herdofenbau*. Allg. Ausführungen über die Gasführung, die Ofenanlage u. die Betriebsüberwachung durch Meßinstrumente. (Iron Coal Trades Rev. 158. 465—67. 4/3. 1949.) 156.6370

M. W. Thring, *Einige Beispiele für die Ausführung von Messungen an Öfen*. Schemat. Darst. der Meßstellenanordnung für wissenschaftliche Unterss. oder die Betriebsüberwachung bei Hochöfen, MARTIN-Öfen, Tiegel- u. Brammen-Tieföfen. (Iron Coal Trades Rev. 158. 403—06. 25/2. 1949.) 118.6370

Charles R. Fondersmith, *Entwicklungen beim Stahlschmelzen im Martinofen*. Überblick über die Entw. der amerikan. Stahlindustrie im Jahre 1948 unter besonderer Berücksichtigung des eingetretenen Mangels an Schrott u. feuerfesten Stoffen u. des steigenden S-Geh. im Brennöl. Hervorgehoben werden die Verwendung von O₂ beim Schmelzen, neuere Bauarten von bas. Herdöfen u. die Herabsetzung des S- u. Si-Geh. im Stahl beim Schmelzen mit fl. Einsatz. (Blast Furnace Steel Plant 37. 71—73. Jan. 1949.) 271.6408

—, *Herstellung von Elektrostahtgüß*. Nach einem Vortrag von L. Johnson wird in einem bas. 3-t-Ofen die Charge zuerst mit einer oxydierenden, bas. Schlacke gefrischt u. nach deren Entfornung eine desoxydierende, entschwefelnd wirkende Schlacke aufgebracht, unter der die Charge fertig gemacht wird. Alle Schlackenbildner u. Legierungszusätze sollen trocken, der Kalk gebrannt aufgegeben werden, um H₂-Bldg. u. -Aufnahme durch den Stahl zu verhüten. Die Charge wird so eingestellt, daß ein unlegierter Kohlenstoffstahl mit 0,2—0,3% C u. höchstens 0,07% P erhalten wird. (Iron Coal Trades Rev. 158. 473. 4/3. 1949. Thornaby-on-Tees, Wrightson & Co., Ltd.) 156.6408

N. P. Tschuprakowa und W. D. Sadowski, *Der Einfluß der Blockungleichförmigkeit auf die Kinetik des Austenitersfalls*. Zonen- u. Dendriteungleichmäßigkeiten von Stahlblöcken zeigen einen wesentlichen Einfl. auf die Geschwindigkeit des Perlit-Troostit-Zerfalls von unterkühltem Austenit. Auch bei gleicher mittlerer chem. Zus. ändert sich die Zerfallskinetik von unterkühltem Austenit innerhalb der Blockhöhe. Am schnellsten verläuft der Perlit-Troostit-Zerfall im Blockoberteil. Hierbei wird im ganzen Block die Tendenz zu einem schnelleren Zerfall in der Achsenzone im Vgl. mit der äußeren Zone festgestellt. Die Kinetik der Bainitumwandlung ist in den verschied. Blockzonen prakt. gleichmäßig. Die Lage des Martensitpunktes u. die Menge von Restaustenit ändern sich auch in der Höhe u. dem Durchmesser des Blockes fast nicht. Die Ausscheidung von überschüssigem Perlit beginnt vorwiegend in den Achsenstellen der Dendrite, die Bldg. von Perlit-Troostit aber in den Zwischenachsenflächen, wo sich auch die nichtmetall. Einschlüsse konzentrieren. Nichtmetall. Einschlüsse zeigen keinen Einfl. auf die Bainitumwandlung, die sich vorwiegend in den Achsenteilen der Dendrite befindet, was durch den starken Einfl. des C auf die Kinetik dieser Umwandlung erklärt wird. (Сталь [Stahl] 8. 262—63. März 1948. Inst. für Metallphysik „UFAN“.) 310.6408

P. M. Macnair, *Strukturen an einer Reihe von unberuhigten und beruhigten Stahlblöcken, die aus demselben Guß stammen*. Durch Zugabe von Fe-Oxyd bzw. Al in die Kokille wurden unberuhigte, halbberuhigte u. beruhigte Stahlblöcke aus demselben Guß hergestellt. Diese Blöcke wurden senkrecht halbiert u. auf Blasen sowie Seigerungen der wesentlichen Elemente wie C, S, P u. Mn untersucht. Zur Erklärung der Unterschiede in den verschied. Stählen wird eine Theorie aufgestellt, die im wesentlichen auf den beiden bekannten Prinzipien der selektiven Abkühlung sowie der Umsetzung der freien Oxyde mit dem C beruht. Grundlegend neue Gesichtspunkte werden nicht herausgestellt, wohl aber konnten die im Schrifttum gemachten Angaben u. Beobachtungen im wesentlichen bestätigt werden. (J. Iron Steel Inst. 160. 151—63. Okt. 1948.) 326.6408

D. F. Toot, *Vergleich der Eignung von Stahl und Aluminium für Automobileile*. Verglichen werden Festigkeitseigg., Dauereigg., Elastizitätsmodul, Wärmeausdehnung,

galvan. Korrosion, Härte u. Löt- bzw. Schweißbarkeit. Für viele Teile ist Stahl durch Al ersetzbar. (Materials and Methods 28. Nr. 4. 69—73. Okt. 1948. Chrysler Corp.) 112.6408

U. Wyss, *Einfluß des bainitischen Gefüges auf die mechanischen Eigenschaften eines warmfesten Cr-Mo-Vergütungsstahles*. Nach der Umwandlung in der Bainitstufe verbleiben Restaustenitpartikeln im Gefüge, die auch bei Raumtemp. u. beim Tiefkühlen nicht zerfallen. Bes. bei langsamer Abkühlung durch den Bainitbereich bleibt die Umwandlung unvollständig, womit gleichzeitig eine stärkere Entmischung u. eine größere Aufteilung von Ferrit u. Austenit verbunden ist. Beim Anlassen des Martensits u. Bainits auf höhere Temp. bilden sich Sondercarbide, die im Bereich von 500—600° eine sek. Härtung bewirken. Diese Rk. erfolgt beim Anlassen des reinen Martensits leicht, so daß bei genügend hohen Temp. die Bldg. der dem Phasengleichgewicht entsprechenden Sondercarbide in kurzer Zeit vollständig ist, während beim Anlassen von bainit. Gefüge der Gleichgewichtszustand zwischen den Carbiden u. der ferrit. Grundmasse um so langsamer erreicht wird, je stärker die Entmischung u. je größer die Aufteilung von Austenit u. Ferrit während des vorangegangenen Austenitzerfalls ist. Es können folglich auch nach dem Anlassen noch Sondercarbide ausgeschieden werden. Hierauf beruht die hohe Standkriechgrenze bei 500°. (Mitt. Ges. Ludw. von Roll'schen Eisenwerke A. G., Gerlafingen 7. 51—70. Dez. 1948.) 394.6410

G. Wood und J. R. Rait, *Ferritische Stähle für Gasturbinenteile*. Nach einem Überblick über die für Scheiben von Gasturbinenläufern benutzten ferrit. Stähle wird auf das Verh. eines der besten zur Zeit in Gebrauch befindlichen ferrit. Stahles berichtet. Es handelt sich um den Cr-Mo-W-V-Stahl „Hecla 153 B“ mit 3(%) Cr, 0,4 Mn, 0,5 Mo, 0,4 Si, 0,75 V, 0,5 W u. 0,25 C, der nach den im Hadfield-Forschungslaboratorium ausgeführten Verss. eine weit höhere Kriech- u. Zugfestigkeit aufweist als ein V-freier Stahl ähnlicher Zusammensetzung. Die Unterss. zeigen an geschmiedeten Stäben aus einer 100-kg-Charge eines Hochfrequenzofens den Einfl. des Glühens, der Lufthärtung u. einer Hochtemp.-Behandlung (1150°) auf das Gefüge u. die Festigkeitseigg., bes. das Kriechverh., bei n. u. höherer Temp. (600°). Weitere Unterss. befassen sich mit Proben, die aus einer 10-t-Charge in einem bas. Lichtbogenofen erhalten wurden. Zum Schluß wird auf die Entwicklungsmöglichkeiten der ferrit. Stähle eingegangen. (Iron Coal Trades Rev. 158. 221—28. 4/2. 281—88. 11/2. 1949.) 271.6410

F. C. Braun, *Stahllegierungen in Ölraffinerien*. Allg. Überblick. Bes. hervorgehoben werden Stähle mit 5(%) Cr u. 1 W, mit 5 Cr u. 0,5 Mo, mit bis 0,15 C, 1,25—3 Cr u. 0,5—1 Mo sowie Mo-legierte Stähle mit 7 u. mit 9 Cr. (Metal Progr. 54. 471—73. Okt. 1948. Pittsburgh, Gulf Oil Corp.) 112.6410

R. C. Trumbull, H. W. Hardie und E. G. Lawford, *Chlorierende Röstung und Laugung von Kiesabbränden*. Es handelt sich um eine eingehende Schilderung der Behandlung von Rio-Tinto-Kiesabbränden einschließlich der Gewinnung von Cu, Edelmetallen, Pb, Zn-Lauge u. Na_2SO_4 , wie sie auf der Anlage der PYRITES CO. in Wilming-ton, Del., V. St. A., bis 1940 durchgeführt wurde. Die Arbeitsgänge unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den in Europa üblichen. Für die Verarbeitung von 220 000 t im Jahr sind die Betriebsdaten aufgeführt. (Bull. Instn. Min. Metallurgy 1948. 1—32. Dez. — Ref. nach Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 22—23. Jan. 1949.) 271.6420

M. Schmidt, *Über die Raffination von Zink und Zink-Legierungen*. Nach einem Überblick über den Einfl. von Verunreinigungen auf die Eigg. des Zn u. die Raffination von Zn wird ein neues Verf. beschrieben, das eine Al-Entfernung (bis auf etwa 0,01%) aus Zn u. seinen Legierungen ermöglicht, indem man die Verbindungsfähigkeit des Al mit Fe ausnutzt. Die Höhe des Fe-Zusatzes (Hartzink und andere Fe-haltige Zn-Abfälle) wird so bemessen, daß Fe u. Al zur Verb. FeAl_3 zusammentreten. Ein etwaiger Fe-Überschuß ist unschädlich, da er sich durch Absitzenlassen trennen läßt. In analoger Weise läßt sich Fe durch Al-Zusätze aus Fe-haltigen Zn-Legierungen abscheiden. (Arch. Metallkunde 2. 193—94. 1948. [ausg. 15/11]) 271.6426

F. Richter und W. Hartl, *Lagermetalle, unter Berücksichtigung einer besonderen Blei-Lagerlegierung*. Die Eigg. der beiden Hauptgruppen von Lagermetallen werden erörtert. Die eine Gruppe umfaßt die Cu-Legierungen (Bronzen, Rotguß u. Sondermessinge), zu denen vom technolog. Standpunkt noch die Zn- u. Al-Legierungen u. im weiteren Sinne Gußeisen u. Sinter Eisen zählen. Zur anderen Gruppe gehören die als Weichlagermetalle anzusprechenden Sn- bzw. Pb-Legierungen. Eine besondere Bedeutung hat unter den Weichlagermetallen das *Bn-Metall* erlangt, das eine Sn-freie, durch Ba, Na, Li bzw. Mg gehärtete Pb-Legierung darstellt. Aus dieser Legierung wurde von der METALLGESELLSCHAFT A. G. das „MGS“-Lagermetall, eine Sn- u. Sb-

freie Pb-Legierung, entwickelt, das hinsichtlich der technolog. u. Laufeigg. nicht so große Schwankungen aufweist wie das *Bn-Metall*. Die Vorteile dieses neuen Lagermetalls werden erläutert. In einer Tabelle sind Anwendungsbeispiele für das „*MGS*“-Lagermetall aufgeführt. (Werkstatt u. Betrieb 82. 120—21. April 1949.) 118.6430

Werner Heiling und Hans Lay, *Entwicklung der Aluminiumschrottraffination in der Dreischichtenelektrolyse*. Berichtet wird über die im ERFTWERK durchgeführte Betriebsweise zur Herst. von Raffinade-Al (99,99%) aus Hütten-Al u. Al-Schrott durch Dreischichtenelektrolyse. Der Elektrolyt besteht aus reinen Fluoriden mit einem F. von 680°. Um Störungen der Elektrolyse durch Mg-Geh. zu vermeiden, werden hoch Mg-haltige Schrotte vorher in einem Salzbad aus NaCl, KCl u. $AlF_3 \cdot 3 NaF$ eingeschmolzen, mit dem das Mg unter Bldg. von MgF_2 u. $MgCl_2$ reagiert. Die Entwicklungsmöglichkeiten für die Ausrüstung der anfallenden Seigerstände werden erörtert. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 65—70. März 1949. Grevenbroich.) 118.6442

A. von Zeerleder, *Die neuere Entwicklung der Aluminium-Knetlegierungen*. Es wird ein Überblick gegeben über die Entw. der Al-Legierungen vom *Magnalium* über *Duralumin*, die *Y-Legierung*, *Anticozodal* u. *Superduralumin* zu den *Peralumanlegierungen* mit bis etwa 9% Mg hoher Reinheit. Diese nicht aushärtbaren Legierungen zeichnen sich durch hohe Korrosionsbeständigkeit, bes. gegen Seewasser, aus. Auf die von Japan (*Thom*), USA. (*75S*), Frankreich (*Zical*) u. Italien (*Ergal*) herausgebrachten Al-Legierungen wird kurz eingegangen. Zum Schluß wird auf die von der ALUMINIUM-INDUSTRIE AKT.-GES., Neuhausen, im Jahre 1946 entwickelte Legierung *Unidal* mit 5% Zn u. 1% Mg hingewiesen, die sich bes. leicht verarbeiten läßt u. die nach einer Warmverformung durch Pressen oder Walzen oder nach einer Schweißbehandlung in etwa 30 Tagen auf mittlere Festigkeiten selbsttätig aushärtet. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 33—36. Febr. 1949.) 271.6442

Hugo Joachim Seemann und Maria Dudek, *Zur Kenntnis des manganhaltigen Gefügebestandteils in technischen Aluminium-Legierungen*. Durch Vgl. der Schlißbilder von Mn-haltigen Al-Cu-Mg-Legierungen wird festgestellt, daß sich beim Anwärmen des schnell gekühlten Gußgefüges zur Warmverformung eine stark Mn-haltige Phase („U-Phase“) peritekt. an den eutekt. angeschmolzenen Korngrenzen feindispers (unschädlich) bzw. nach langsamem Erstarren grobkristallin (verspröden) ausscheidet. (Z. Metallkunde 39. 319—20. Okt. 1948.) 305.6442

P. H. Jennings und W. I. Pumphrey, *Eine Betrachtung der Konstitution von Aluminium-Eisen-Silicium-Legierungen und ihre Beziehung zur Ribßbildung oberhalb der Soliduslinie*. Zwecks Feststellung einer Abhängigkeit zwischen der Ribßbildg. u. der Konst. wurde über die Konst. von Al-reichen Legierungen im Al-Fe-Si-System eine Literaturübersicht gemacht. Hierbei wurde offensichtlich, daß in den Legierungen, die mehr Fe als Si enthalten, die theoret. Solidustemp. in der Praxis nicht augenscheinlich ist, wodurch eine Vollendung der Erstarrung bei einer viel höheren Temp. eintritt. Die geringe Neigung zur Ribßbildg. von Legierungen, in denen der Fe-Geh. Si überwiegt, beruht offenbar auf der Tatsache, daß mit steigendem Fe-Geh. das tern. Eutektikum bei 577° stehen bleibt, in seiner Größe abnimmt u. bei einem Fe : Si-Verhältnis von ca. 1 : 1 nicht mehr zu beobachten ist. Der größere Teil der Erstarrung ist bei ca. 615° beendet, u. es besteht somit eine wirkungsvolle Abkürzung des Liquidus-Solidus-Intervalls. (J. Inst. Metals 74. 249—58. 1948. Birmingham, Univ.) 310.6442₂₅

Gustave Caminade, *Warmbehandlung Aluminium-Legierung A-U5GT (APM)*. Die Al-Legierung enthält 4,2—5,0(%) Cu, 0,18—0,4 Mg, 0,17—0,35 Ti u. bis 0,35 Fe, 0,4 Si, 0,1 Zn, 0,1 Mn, 0,03 Ni, 0,03 Sn u. 0,2 Verunreinigungen. Strenge Einhaltung der Zus. wird für optimale Eigg. verlangt. Die gefährlichste Verunreinigung ist Si über 0,4%, weil der F. unter Warmbehandlungstemp. sinkt. Bei 720° wird abgeschlackt, 0,5% Ca-Fluoritanat mit dem Graphitstab eingeührt, die Temp. auf 760° erhöht, abgeschlackt u. bei 720° vergossen. Unterhalb 680° scheiden sich spezif. schwerere, Ti-reiche Krystalle ab, wodurch Sprödigkeit auftritt. Die Legierung neigt im Erstarrungsintervall von 540—650° zu Warmrissen. Die Warmbehandlung besteht aus Wasserabschrecken nach 4std. Glühen bei 525—530° u. natürlichem Altern von 4 Tagen. Mindestwerte der Festigkeitseigg. liegen für Sandguß (Kokillenguß) bei 30 (33) kg/mm² Zugfestigkeit, 4 (7)% Dehnung u. 85 (85) BRINELL-Härte. Sandform u. Kokille für Probestäbe mit bestem Anschnitt sind dargestellt. Prakt. Vers. ergaben 30—40 (35—42) kg/mm² Zugfestigkeit, 22—26 (22—26) kg/mm² Elastizitätsgrenze, 6—10 (17—18)% Dehnung u. 90—100 (95—115) BRINELL-Härte. (Fonderie 1948. 1242—44. Juli.) 466.6442

A. J. Zuthoff, *Titan in der Metallurgie*. Kurzer Überblick. (Chem. Weekbl. 44. 611. 23/10. 1948.) 270.6448

Ivan Th. Rosenqvist, *Die Uranvorkommen in Norwegen.* (Vorläufige Mitt.) Der U-Geh. der norweg. Alaunschiefer beträgt nur ca. 0,01%. In benachbarten Schichten kommen Schwankungen von 50—150 g/t vor. Mechan. Anreicherung ist nicht möglich; auch ein rationelles chem.-metallurg. Verf. (z. B. Schmelzen mit Reduktionsmitteln + Fe-Erz mit U-Anreicherung in der Schlacke) liegt nicht vor. Aussichtsreicher ist die U-Gewinnung aus Pegmatitvork. von Vats, Ryfylke u. Einerkil, die U-Pecherz mit 0,28—0,30% U enthalten. Dagegen ist der U-Geh. der Nb-Ta-Erze (Luxenit, Fergusonit) des Flättbergs mit ca. 0,8% sehr gering. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 8, 116—19. Sept. 1948.) 185.6448

E. Mohr, *Über die Tiefziehfähigkeit von Blechen und ihre Bestimmung.* Die Tiefungsprobe nach ERICHSEN gibt einen Maßstab für die Tiefziehfähigkeit nur bei den feinkörnigen Blechen wie Stahl, Schwermetalle u. Rein-Al, die sich in einem Zug ziehen lassen. Bei mittelgrobem Korn, z. B. Al-Legierungen, die Mehrfachzüge mit Zwischenglühungen erfordern, versagt die ERICHSEN-Probe. Zur Feststellung der Grobkornanfälligkeit müssen dann andere Verff., z. B. die Keilzugprobe, herangezogen werden. (Metall 1948, 405. Dez.) 393.6480

Anton Pomp und Alfred Krisch, *Das Verhalten dünner Querschnitte bei Schlagbeanspruchung und tiefer Temperatur.* Verss. mit der DVM-Kerbschlagprobe (10 × 10 × 55) u. Proben kleineren Querschnitts mit Spitz- u. Rundkerben an verschied. Stählen im Temp.-Gebiet zwischen —80 u. +160° ergaben, daß die kleineren Proben eine wesentlich geringere Temp.-Abhängigkeit aufwiesen u. auch die einzelnen Stähle nicht im gleichen Maße unterschieden; bes. wurden mit den kleineren Proben keine spröden Brüche oder Temp.-Bereiche mit Steilabfall der Kerbzähigkeit gefunden. Weitere Unterss. über den Einfl. der Probenbreite auf die Temp.-Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit bei +20 bis —183° mit 10—1 mm breiten Proben ergaben, daß mit abnehmender Probenbreite die Temp. für den Übergang vom Verformungs- zum Trennungsbruch nach unten verschoben wird, so daß bei den schmalsten Proben zwar noch immer ein Kerbschlagzähigkeitsabfall mit sinkender Temp. ersichtlich ist, aber bei —183° kein spröder Bruch auftritt. Bei tiefer Temp. erfordert die schmale Probe vielfach sogar eine größere Schlagarbeit zum Zerbrechen als die breite. — Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 20, 19—25. 29. Jan./Febr. 1949. Düsseldorf.) 112.6480

Nikolaus Ludwig, *Beitrag zur Entwicklung einer kleinen Kerbschlagprobe.* Die Temp.-Kerbschlagzähigkeitskurven bei —80 bis +200° der DVM-Probe u. die einer kleineren Probe aus einem alterungsempfindlichen u. einem wenig alterungsempfindlichen Stahl mit je etwa 0,1% C in verschied. Gefügeständen ergaben befriedigende Ähnlichkeit. Die verschied. Gefügestände konnten mit beiden Proben in gleicher Weise unterschieden werden. Mit der kleinen Probe können mittlere Bleche, Rohrwandungen bis herab zu 6 mm u. Stangen bis 8 mm geprüft werden. — Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 20, 27—29. Jan./Febr. 1949. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) 112.6480

Carl Bihlmaier, *Das Verhältnis der Kerbschlagzähigkeit bei Verwendung verschiedener Probenformen.* Unterss. über den Zusammenhang zwischen der Kerbschlagzähigkeit nach der CHARPY-, VGB-, DVM-, ISA- u. MESNAGER-Probe. — Schaubilder. Umrechnungsbeiwerte. Geltungsbereiche. Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 20, 31—35. Jan./Febr. 1949. Ilmenau.) 112.6480

R. A. Smith, *Wärmebehandlung von Formwerkzeugen.* Warmschlagmatrizen aus Stählen mit 0,3 (%) C, 3 Cr u. 10 W werden entweder im Salzbad bis auf 800° oder im Ofen bis auf 700° vorgewärmt, dann auf Härtetemp. gebracht u. von 1100—1150° in Öl abgeschreckt; vor Erreichen der Raumtemp. werden die Werkzeuge bei 550—590° angelassen. Spritzgußmatrizen können aus demselben Stahl hergestellt u. ebenso behandelt werden; für kleine Matrizen u. für geringe Beanspruchung genügt ein Stahl mit 0,45 (%) C, 12 Cr u. 0,17 V, der von 840—860° in Öl abgeschreckt u. bei 400—420° angelassen wird. Strangpresswerkzeuge werden aus denselben Stählen wie die Warmschlagmatrizen hergestellt; ihre Wärmebehandlung ist ebenfalls dieselbe, jedoch wird bei etwas höheren Temp. angelassen, um höhere Zähigkeit zu erhalten. Scherstempel u. Stanzwerkzeuge aus Stählen mit 2 (%) C, 10—12 Cr u. 1 Mo werden auf 700—750° vorgewärmt, dann auf Härtetemp. (930°) gebracht, dort so lange gehalten, bis die Carbide in Lsg. gegangen sind (etwa 35 Min. je 1 in. [25,4 mm]), u. dann in Öl abgeschreckt u. bei 200—650° angelassen. Gußformen für plast. MM. werden entweder aus einem Einsatzstahl mit 3% Ni hergestellt, 3—3,5 Std. bei etwa 880° im Cyanidbad aufgekohlt, in Öl abgeschreckt u. bei 180—220° angelassen, oder aus einem Stahl mit 1% C u. 1% Cr gefertigt, von 830—840° in Öl gehärtet u. bei 180—200° angelassen.

Für Präggestanzen zur Schmuck- u. Abzeichenherst. wird ein Stahl mit 0,75—0,85% C verwendet; die Werkzeuge werden von 830—850° in W. abgeschreckt u. dann etwa 1 Stde. bei 180—200° angelassen. Weitere Ausführungen betreffen die Salzerhitzungs-bäder u. ihre Einrichtungen sowie die Behandlung der Werkzeuge während der Wärmebehandlung. (Machinery [London] 73. 440—43. 16/9. 1948.) 112.6492

W. D. Whalen, *Flammhärten von Werkzeugmaschinen teilen*. Überblick über die verschied. Verf., flammhärtbaren Werkstoffe, benötigten Einrichtungen u. Vorteile des Verfahrens. Erläuterung an Beispielen. (Weld. J. 27. 11—18. Jan. 1948. Cincinnati, O., R. K. LeBlond Machine Tool Co.) 112.6492

Howard L. Miller, *Automatische Lichtbogenschweißung von Blechen aus legiertem Stahl*. An Hand umfangreicher Verss. wird gezeigt, daß es möglich ist, auch hochfeste Stähle einwandfrei zu schweißen, wenn als Legierungskomponenten Ferritbildner wie Ni, Cu, Mo u. in gewissem Maße auch Mn u. V genommen u. die carbidbildenden Elemente wie Cr usw. möglichst vermieden werden u. außerdem mit einem wenig H₂ entwickelnden Flußmittel geschweißt wird. (Weld. J. 27. 916—20. Nov. 1948. Cleveland, O., Republic Steel Corp.) 393.6506

L. Reeve, *Der Einfluß von Phosphor und Schwefel auf die Schweißbarkeit von weichem Stahl*. An Hand mehrerer engl. u. amerikan. Arbeiten wird erläutert, daß die Rißeigung geschweißter Stähle höherer Festigkeit in der Aufhängungszone durch geeignete Stahlzus. u. Benutzung rißfester Elektroden im allg. vermieden werden kann. Das Auftreten von Schweißnahtissen, bes. bei Stumpfnähten, ist zwar auch von der Stahlart u. dem Elektrodentyp abhängig, doch sind hier die Erkenntnisse noch nicht genügend weit fortgeschritten. Bei weichem Stahl treten Risse fast nur in der Schweißnaht selbst („Heißrisse“) auf. Im verschweißten Stahl sind diese Risse auf zu hohe Gehh. an P, S u. C u. ihren Verteilungsgrad im Stahl, auf das Stahlherstellungsverf. (z. B. Desoxydierung) u. auf die „Verunreinigungen“ (Ni, Cu usw.) zurückzuführen. Bei Vergleichsverss. mit gegossenen Stahlblöcken zeigte sich eine besondere Rißeigung bei 0,15—0,25% C. Bei vollberuhigten (killed) Stählen u. mit mehr als 0,1% Si beruhigten Stählen war sie größer als bei nur teilweise beruhigten Stählen. Zunehmender S-Geh. begünstigt die Schweißbrissigkeit, während P wenig Einfl. hat u. steigender Mn-Geh. (bis 0,75%) ihr entgegenwirkt. Überschreitung des „krit.“ S-Geh., der je nach Stahlart u. Elektrode zwischen 0,042 u. 0,13% schwankt, verursacht Schweißbrissigkeit u. Poren. Weitere Verss. betreffen die Beziehung zwischen S- u. Härterissen. P macht sich erst bei mehr als 0,13% bemerkbar. (Trans. Inst. Weld. 8. 80—88. 1945. — Ref. nach Werkstatt u. Betrieb 81. 318—21. Nov. 1948.) 393.6506

W. H. Bruckner und W. E. Ellis, *Alterungen in Schweißungen von Stählen mit niedrigem C-Gehalt*. Zur Feststellung der Alterung wurden Kerbschlagverss. u. Härteprüfungen mit gewalzte nBlechen von 12,5 mm Dicke ausgeführt. Für die Alterungsverss. wurden Zugproben 2% gereckt, während für die Kerbschlagverss. kon. Proben aus dem Grundmaterial u. der Schweißung gefertigt wurden, die durch ein Ziehen mit Reckungen von 0,18—8,3% gezogen u. bei 230° gealtert wurden. Die fortschreitende Alterung wurde durch Härteprüfungen mit dem TUKON-Härteprüfer beobachtet. Unter den gewählten Versuchsbedingungen wurde nur eine geringe Alterungsanfälligkeit bei der Schweißung bes. dann gefunden, wenn die Schweißung vor der Reckung u. Alterung ausgeglüht wurde. (Weld. J. Suppl. 27. 441-s—47-s. Sept. 1948. Urbana, Univ.) 393.6506

T. W. Greene, *Entfernung von Schweißspannungen*. Nach Erörterung der bislang üblichen Verf. wird vorgeschlagen, die Schweißspannungen durch eine Behandlung bei niedriger Temp. zu entfernen. Hierzu wird die geschweißte Platte auf beiden Seiten der Schweißstelle durch Autogenbrennen auf 350—400° F (175—205° C) erhitzt u. durch Besprühen mit W. abgekühlt. Durch dieses Verf. werden große Schweißspannungen entweder völlig oder bis auf einen unwesentlichen Betrag entfernt, ohne daß Verwerfungen oder Verzichungen eintreten. (Steel 123. Nr. 6. 78—82. 9/8. 1948. New York, Linde Air Products Co.) 112.6506

Albert Mangin, *Chemisches Beizen in den Vereinigten Staaten*. Überblick. Beschrieben werden die Beiztechnik, einschließlich der Vor- u. Nachbehandlung, für Anstriche, für das Verzinken, Verzinnen, Emaillieren u. bei der Kaltverformung (Ziehen) von Metallen, die Wrkg. von H₂SO₄ u. HCl-Beizbädern, von Beschleunigern u. Sparbeizstoffen sowie die Aufarbeitung der Beizbäder. Einige typ. Badzuss. werden angegeben. (Chim. et Ind. 60. 331—35. Okt. 1948.) 395.6512

H. Kalpers, *Beizanlagen auf keramischer Grundlage*. Allg. Ausführungen über den Aufbau ortsfester u. umsetzbarer Beizbehälter mit keram. Auskleidung. (Werkstatt u. Betrieb 82. 120—21. April 1949.) 118.6512

F. Rossteutscher, *Die Entwicklung und Anwendung der Atramentverfahren unter den heutigen Wirtschaftsbedingungen.* Die verschied., von der I. G. FARBENINDUSTRIE entwickelten Phosphatierungsverf. werden beschrieben. Bei dem alten *Atrament A*-Verf., einem Langzeitverf., wird eine Mn-Phosphat-Schicht auf der Fe- oder Zn-Oberfläche erzeugt. Das *Atrament Zi*-Verf., ebenfalls ein Langzeitverf., arbeitet mit einer sauren Zn-Phosphat-Lösung. Aus diesem Verf. hat sich durch Zusatz von Chloraten als Oxydationsmittel das *Atrament C*-Verf. entwickelt, das ein ausgesprochenes Kurzzeitverf. ist. Durch Verringerung des Geh. der bei dem *Atrament C*-Verf. verwendeten Bäder an freier Säure ist es möglich, die Phosphatierung bei Raumtemp. durchzuführen. Dieses Kaltatramentverf. trägt die Bezeichnung *Atrament K*-Verfahren. Zum Phosphatieren von Zn u. Zn-Legierungen eignet sich bes. eine Mischung aus Mn-Phosphat-Lsg. (*Atramentol A*) u. Zn-Phosphat-Lsg. (*Atramentol Zi*), wofür die Bezeichnung *Atrament M*-Verf. (Mischung) gewählt wurde. Die Ausbildg. der bei diesen Verff. erhaltenen Phosphat-schichten wird erläutert. Zusammenfassend wird festgestellt, daß die *Atrament C*-, *K*- u. *M*-Verff. allen gestellten Anforderungen genügen. (Arch. Metallkunde 3, 66—71. Febr. 1949.) 118.6532

J. C. Hudson, *Atmosphärische Korrosion von Eisen- und Stahladrähten.* Bericht über Korrosionsprüfungen von Eisendraht, der bis zu 10 Jahren einer Industriemosphäre ausgesetzt war. Die Korrosion schwankte nicht merklich mit der Versuchsdauer, war aber bei dünnem Draht größer als bei dickem. Gewisse Schweißstähle u. niedrig legierte Stähle erwiesen sich als beständiger als niedrig gekohlter Flußstahl. (J. Iron Steel Inst. 160, 276—85. Nov. 1948. Birmingham, British Iron and Steel Res. Assoc. Corrosion Labor.) 310.6538

Armco Steel Corp., übert. von: Donald L. Loveless, Baltimore, Md., V. St. A., *Kohlenstoffarmer rostfreier Stahl* mit bis 0,03% C wird nach A. P. 2 455 073 in einem elektr. Lichtbogen-, zweckmäßig einem HÉROULT-Ofen mit Kohlelektroden erschmolzen aus einer Beschickung, die aus Cr-Erz, rostfreiem Stahlschrott, gewöhnlichem Schrott u. Walzensinter oder Eisenerz besteht. Die Menge des rostfreien Stahlschrotts beträgt 20—70% des fertigen Stahls, die der Fe-Oxyde mindestens 20%. Durch die Verteilung der Beschickung auf dem Herd des Ofens u. die allmähliche Zugabe der Cr-Erze wird die C-Aufnahme aus den Elektroden verhindert u. ein Metallbad mit 0,01—0,02% C erzielt, auf dem eine Cr- u. Fe-reiche Schlacke schwimmt. Aus dieser Schlacke werden durch Zusatz von kleinstückigem, C-armem Ferrosilicium u. Calciumoxyd Fe u. Cr bis auf 2% oder weniger red., dann wird die Schlacke entfernt u. mit Calciumoxyd u. Flußspat eine bas. Endschlacke gebildet. — Nach dem gleichen Verf. werden Cr-Ni-Stähle mit bis 0,03% C, 18 Cr u. 11,5—12,5 Ni gemäß A. P. 2 455 074 hergestellt durch Zusatz von Ni-Oxyden zur Beschickung des Ofens. (A. PP. 2 455 073 vom 14/11. 1945 u. 2 455 074 vom 18/3. 1946, beide ausg. 30/11. 1948.) 802.6411

Armco Steel Corp., übert. von: Donald L. Loveless, Baltimore, Md., V. St. A., *Kohlenstoff- und schwefelarmer rostfester Stahl* wird in einem mit Chromit ausgekleideten elektr. Lichtbogenofen aus S-reichem, rostfreiem Stahlschrott u. C-reichem Ferrochrom hergestellt, indem zunächst ein S-haltiges Metallbad unter einer oxydierenden Schlacke gebildet u. bei hohen Temp. der C entfernt, aber auch ein Teil des Cr verschlackt wird. Durch Zusatz eines Si-haltigen Reduktionsmittels wird dieses Cr wieder aus der Schlacke reduziert. Der Rest der Schlacke wird entfernt, u. schließlich wird mit einer Endschlacke aus CaO u. Ilmenit das Bad entschwefelt. Auf diese Weise kann man in kurzer Zeit S-Geh. von 0,002—0,01% erreichen. (A. P. 2 457 055 vom 21/5. 1945, ausg. 21/12. 1948.) 802.6411

International Nickel Co., Inc., New York, übert. von: John Trimble Each, Westfield, N. J., V. St. A., *Schweißstab* für Gasschmelzschweißung besteht aus 2—4% C, 0,25—2 Si, 0,1—1,5 Mn, bis 0,3 P, bis 0,2 S, 2—7 Ni, 0,25—3 Cr, Rest Fe mit 0,05, bis 1 Ca. Beispiel: 3,7 C, 1,1 Si, 0,6 Mn, 4,5 Ni, 1,6 Cr, bis 0,2 P, bis 0,1 S, 0,3 Ca u. Rest Fe. Die Herst. erfolgt durch Überhitzen der Ca-freien Legierung auf 2850—3000° F. (1566—1649° C), Abkühlenlassen dieser Schmelze auf 2600—2800° F. (1427—1538° C) u. Einführen von Ca-Silicid. Diese Li-freien Schweißstäbe ergeben dichte, harte, gasfreie u. korrosionsbeständige Auftragsschweißungen. (A. P. 2 457 215 vom 20/11. 1945, ausg. 28/12. 1948, Can. Prior. 3/8. 1945.) 802.6411

National Lead Co., New York, N. Y., übert. von: George H. Worrall, Kirkwood, Mo., V. St. A., *Blei-Zinn-Lot* besteht aus bis etwa 20% Sn, 0,005—0,5 Zn, gegebenenfalls 0,5—1,75 Sb, Rest Pb. Der Zn-Geh. erhöht die Dünnfl. der geschmolzenen Legierung. Außerdem tritt diese mit sauren Flußmitteln (ZnCl₂ + HCl) in Rk., wodurch

eine bes. günstige Reinigungswrkg. erzielt wird. (A. P. 2 439 068 vom 15/1. 1944, ausg. 6/4. 1948.) 818.6431

Thomas Brooks Crone, Tacoma, Wash., V. St. A., *Flußmittel zum Löten*, das nicht verdampft, besteht aus einer gesätt. Lsg. von metall. Zn in HCl, die Citronenöl u. eine gesätt. Lsg. von Ammoniaksalz enthält. Die Vol.-Gehh. der beiden gesätt. Lsgg. sollen etwa gleich sein, u. ferner soll etwa 1 oz. Citronenöl auf 1 gal. HCl-Lsg. (0,75%) kommen. (A. P. 2 456 624 vom 15/12. 1944, ausg. 21/12. 1948.) 802.6505

Air Reduction Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Walter Goerg, North Bergen, N. J., V. St. A., *Flußmittelüberzüge für Schweißstäbe* bestehen aus: 67,4—76,4(%) H_3BO_3 , 9—15,7 Borax, 11,2—15,7 Na-Silicat, 1,1—3,4 Alkalibichromat u. 0,9—1,1 Na-Alginat, z. B. 55,5 W., 32 H_3BO_3 , 6 Borax, 5 Na-Silicat, 1 K-Bichromat u. 0,5 Na-Alginat, oder (trocken) 71,9 H_3BO_3 , 13,5 Borax, 11,2 Na-Silicat, 2,3 K-Bichromat u. 1,1 Na-Alginat. — Wird dieses Flußmittel mit dem Schweißstab, z. B. aus Bronze, geschmolzen, so bildet es eine Schutzschicht über der Schweißung. (A. P. 2 456 121 vom 17/4. 1946, ausg. 14/12. 1948.) 802.6507

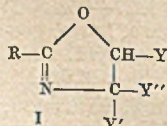
Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, übert. von: George W. Jernstedt, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Elektrolytische Metallabscheidung*. Zwecks Erzeugung homogener, dichter, glänzender Metallüberzüge aus Fe, Pb, In, Pt, Os, Rh, Ir, Pd, Ru oder deren Legierungen auf elektrolyt. Wege aus einer die betreffenden Metalle enthaltenden Lsg. wird der zu metallisierende Gegenstand abwechselnd als Kathode u. als Anode geschaltet, so daß immer ein Teil des abgeschiedenen Metalls wieder aufgelöst wird. Die kathod. Metallabscheidung soll nicht länger als 40 Sek. dauern, während die anod. Behandlung nur $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{2}$ der kathod. Einwirkungszeit beträgt. (A. P. 2 451 340 vom 6/3. 1948, ausg. 12/10. 1948.) 834.6517

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: George W. Jernstedt, Belleville, N. J., V. St. A., *Elektrolytische Metallabscheidung*. Zwecks Erzeugung homogener, dichter, glänzender Metallüberzüge aus Cu, Messing, Ag, Zn, Sn, Cd oder Au auf elektrolyt. Wege aus einer die entsprechenden Metalle enthaltenden Lsg. wird der zu metallisierende Gegenstand abwechselnd als Kathode u. als Anode geschaltet. Die Metallabscheidung soll in einem Zeitraum bis zu 40 Sek. u. der anod. Auflösungs Vorgang in einem solchen bis zu 10 Sek. erfolgen mit der Maßgabe, daß wenigstens 10% der Strommenge, die zur Metallabscheidung dient, zur Durchführung des Auflösungsprozesses angewendet wird. (A. P. 2 451 341 vom 10/8. 1945, ausg. 12/10. 1948.) 834.6517

* Coloron Co., übert. von: Clements Batcheller, *Galvanisches Verkupfern von rostfreiem Stahl*. Stahl mit 7% Cr wird bei 180—220° F (82—104° C) zunächst mit einer Lsg. behandelt, die 35—55 (Gew.-%) W., 15—55 H_2SO_4 (D. 1,84), 2—20 H_2CrO_4 , 0,01—10,0 $FeSO_4$ u. 0,01—10,0 $Cr_2(SO_4)_3$ enthält. Auf der so vorbereiteten Oberfläche wird dann Cu in bekannter Weise aus alkal. Lsg. abgeschieden. (Can. P. 448 564, ausg. 18/5. 1948.) 805.6517

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, übert. von: Paul R. McCarthy, Allison Park, Pa., V. St. A., *Korrosionsschutz*. Um Metallgegenstände gegen Korrosion, bes. in Ggw. von W., zu schützen, z. B. Eisen gegen Vorrosten, wird die Oberfläche mit einer in W. unlösl. Fl. überzogen, die durch Erhitzen von 2-Oleyl-4-methyl-4-oxymethyl-2-oxazolin (I) mit CrO_3 (II) bei Temp. zwischen 300 u. 500° F (150 u. 260° C) erhalten wird. Zur Herst. dieser Fl. wird beispielsweise I mit 10 Gew.-% II in Form einer 20%ig. wss. Lsg. bei Raumtemp. gemischt u. langsam unter Umrühren auf 200—240° F (95—115° C) bis zum Aufhören des Schäumens erhitzt. Die Mischung wird hierauf in 30—60 Min. auf 420—450° F (215—230° C) erhitzt u. etwa 30 Min. auf dieser Temp. gehalten, wobei die M. zähfl. wird. Nach dem Abkühlen wird die Fl. zwecks Entfernung aller in W. lösl. Bestandteile mit siedendem W. ausgewaschen u. zur Entwässerung nochmals vorübergehend erhitzt. (A. P. 2 450 806 vom 7/12. 1945, ausg. 5/10. 1948.) 834.6529

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, übert. von: Paul R. McCarthy, Allison Park, Pa., V. St. A., *Korrosionsschutz*. Die gegen Korrosion zu schützenden Metallgegenstände, z. B. aus Eisen, werden mit einer Fl. überzogen, die durch Erhitzen einer Oxazolinverb. von der allg. Formel I mit CrO_3 bei Temp. zwischen 100 u. 250° erhalten wird. In dieser Formel ist R der KW-stoff-Rest einer Säure, wie einer höheren Fettsäure, Naphthensäure oder dgl., während Y u. Y' Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe darstellen; Y'' vertritt Wasserstoff, eine niedere Alkylgruppe oder eine niedere Oxyalkylgruppe. Beispielsweise werden 100 (Gew.-Teile) von 2-Oleyl-4-methyl-4-oxymethyl-2-oxazolin mit 10 CrO_3



in Form einer 20%ig. wss. Lsg. vermischt, unter Umrühren langsam auf 95—115° bis zur Entwässerung erwärmt u. hierauf weiter im Laufe von 30—60 Min. auf 215—230° erhitzt, bis sich eine zähe Fl. bildet. Die M. wird nach dem Abkühlen mit heißem W. gewaschen u. durch Erhitzen entwässert. (A. P. 2 450 807 vom 16/7. 1946, ausg. 834.6529)

Otto Brauer, Der Kuppelofenbetrieb. Berlin: Fachverl. Schiele & Schön. 1948. (80 S. in Abb.) = Bücher d. Gießerei-Praxis. DM 4,80.

Karl Tewes, Stahl und Eisen beim Schweißen. Werkstoffkundl. u. metallurg. Grundlagen f. d. Schweißfachmann. 3. Aufl. Essen: Vulkan-Verl. 1948. (226 S. m. Abb. u. 1 Taf.) 8°. DM 9,60.

Felix Wuttke, Die Gasschweißung in Frage und Antwort. Das Schulungsbüchlein f. alle metallverarbeitenden Berufe. 4. Aufl. Halle a. S.: Marhold. 1949. (96 S. m. 10 Abb.) 8°. DM 2,20.

IX. Organische Industrie.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Arthur Livingstone Barney, Wilmington, Del., V. St. A., *Katalysatoren für die Synthese von Vinylfluorid*. Zur Herst. von Vinylfluorid bzw. Fluoropren (2-Fluor-1,3-butadien) aus Acetylen-KW-stoffen u. HF wird als Katalysator bas. Mercurinitrat oder eine andere Verb. benutzt, die Mercurioxyd u. ein Stickstoffoxyd enthält. Zur Herst. des Katalysators tränkt man ein Erdalkalisulfat, -phosphat oder -fluorid mit einer Mercurinitratlsg. u. erhitzt auf 165—200° zur Entfernung von W. u. Bldg. eines bas. Nitrats. Man mischt z. B. 1800 (Teile) CaF₂ mit 600 einer wss. Lsg., die 450 Hg(NO₃)₂ enthält, erhitzt auf 100° u. preßt in Tabletten. Diese werden 16 Stdn. auf 165° erhitzt. Nach Abkühlung leitet man über diese Katalysatormasse ein Gemisch aus 13 Monovinylacetylen, 5 HF u. 18 N₂ bei 50°, so daß der Kontakt 50 Sek. dauert. Die Aktivität des Katalysators nimmt im Laufe seiner Anwendung zu, so daß das 1. Reaktionsprod. 45% Fluoropren, das nach 25 Stdn. entstehende 65% enthält, während die Aktivität der bisher üblichen Kohle-Mercurinitrat-Katalysatoren in der gleichen Zeit soweit abnimmt, daß der Fluoroprengeh. des Reaktionsprod. nur noch 30% beträgt. Der Katalysator kann zur Fluorierung aller substituierten oder nichtsubstituierten Monovinylacetylenverb. von der allg. Formel R·CH = CR'·C ≡ CH benutzt werden, die ein Mol.-Gew. unter 150 besitzen, u. in denen entweder R oder R' ein einwertiges gesätt. KW-stoff-Radikal darstellt. (A. P. 2 437 148 vom 11/1. 1944, ausg. 2/3. 1948.) 805.427

* Soc. d'innovations chimiques, *Saure Alkylsulfate* erhält man durch Erhitzen eines Alkylformiat mit ClSO₃H (I) in einem inerten organ. Lösungsmittel. Das sulfonierte Formiat ist unbeständig u. zerfällt in Alkylsulfat u. CO. — 1 Mol Dodecylformiat in der 10fachen Menge CCl₄ versetzt man mit 1,1 Mol I, erhitzt unter Rückfluß, bis die Gasentw. aufhört, u. dest. das Lösungsm. vom Alkylsulfat ab. (E. P. 601 602, ausg. 10/5. 1948.) 813.503

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: William E. Hanford, Easton, Pa., V. St. A., *Organische, Fluor enthaltende Schwefelverbindungen* erhält man dadurch, daß man ein Halogenäthylen der allg. Zus. X₂C = CX₂, worin die X-Substituenten Halogenatome sind, deren Atomgewicht unter 40 liegt, u. mindestens 2 X Fluor-Atome sind, z. B. Tetrafluoräthylen (I), Chlortrifluoräthylen, 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen oder 1,2-Dichlor-1,2-difluoräthylen, bei Temp. von 75—350° mit gesätt. KW-stoff-Sulfiden, -Disulfiden oder -Thiolen, die nicht mehr als 8 C-Atome enthalten, erhitzt, wobei das mol. Verhältnis der S-Verb. zur Halogenverb. 1:1—10:1 betragen kann. — Die erhaltenen Verb. die äußerst beständig sind, können als *Lösungsmittel*, *Schmiermittel* u. *Dielektrika* verwendet werden. — 140 (Teile) Äthylmercaptan (II), 50 I u. 1,5 Benzoylperoxyd erhitzt man 8 Stdn. unter Druck bei 110°. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen II erhält man die dem 1:1 (C₂F₄/C₂H₅SH)-Prod. entsprechende Hauptfraktion, Kp. 86—88°. Man erhält dann noch bis 150 sd. fl. Prodd. u. eine festere Verb., höhermol. Analoge des 1:1-Prod., entsprechend der allg. Zus. H(CF₂CF₂)_nC₂H₄SH, worin n eine bestimmte Zahl von 1—25 bedeutet. — 24 Dimethylsulfid, 30 I u. eine Spur J₂ erhitzt man in einem Autoklaven 4 Stdn. auf 175°. Die Reaktionsprod. bestehen aus einem festen Prod., F. 113—116° [(CF₂CF₂)₁₀/CH₃SSCH₃], u. einem mit Dampf flüchtigen Ol, einer Mischung von Verb. mit niedrigeren Mol.-Gew. entsprechend der allg. Zus. CH₃S(CF₂CF₂)_nSCH₃, worin n ebenfalls 1 bis höchstens 25 bedeutet. (A. P. 2 443 003 vom 11/12. 1944, ausg. 8/6. 1948.) 813.509

* Standard Oil Development Co., *Verbesserte Herstellung organischer Mercaptane und Sulfide*. Organ. Sulfide oder Mercaptane werden durch Behandlung fl. olefin. Verb. bei niedrigen Temp. mit H₂S in Ggw. von SnCl₄ erhalten. — Läßt man in einem gläsernen Reaktionsgefäß H₂S 5 Stdn. durch eine Lsg. von 2240 g Diisobutylene u. 42 cm³ wasserfreiem SnCl₄ bei 40—50° hindurchströmen u. dest. das erhaltene Gemisch,

so erhält man in 75%ig. Ausbeute reines Diisobutylmercaptan. (E. P. 602 303, ausg. 24/5. 1948.) 813.509

* *L'Etat français, Salze von Chloräthansulfonsäuren.* Alkali- u. Erdalkalimetallsalze der Chloräthansulfonsäure können durch Erhitzen eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzes der H₂SO₃ in W. unter Rückfluß mit Dichloräthan in guter Ausbeute erhalten werden. Die Rk. findet sehr schnell statt u. ergibt höhere Ausbeuten als beim Arbeiten mit A. als zusätzliches Lösungs- oder Verteilungsmittel. Erfolgt die Umsetzung bei gewöhnlichem oder leicht erhöhtem Druck, so werden Temp. von 100 bis 110° empfohlen. (E. P. 605 973, ausg. 4/8. 1948.) 813.514

* *Imperial Chemical Industries Ltd. und Charles W. Scaife, Organische Stickstoffverbindungen.* Nitrolofine u. bzw. Nitroalkyläther erhält man durch Behandlung von Dinitroparaffinen oder Nitroalkylnitratem mit Alkoholen. — 70 (g) CH₃OH u. 30 CH₃CH(NO₂)CH₂NO₂ erhitzt man 17 Stdn. unter Rückfluß, dest. das sich bildende CH₃ONO laufend ab, entfernt den überschüssigen CH₃OH im Vakuum u. dest. den Rückstand. Man erhält 8 *1-Nitro-2-methoxypropan*, farblose Fl., Kp.₁₂ 62°, Kp.₁ 38°. Erhitzt man 100 cm³ C₂H₅OH u. 8,7 *1-Nitro-2-propanolnitrat* 7 Stdn. unter Rückfluß, dest. das überschüssige C₂H₅OH ab u. unterwirft den Rückstand einer fraktionierten Dest., so erhält man eine kleine Menge *1-Nitro-2-äthoxypropan*, farblos, Kp.₁ 42°. In ähnlicher Weise erhält man durch 5tägiges Erhitzen von 15,1 (CH₃)₃CCH₂C(CH₃)(NO₂)-CH₂NO₂ u. 170 cm³ CH₃OH unter Rückfluß u. Dest. des Rückstandes 6,5 *2,4,4-Tri-methyl-1-nitro-1-penten*, farblos, Kp.₁ 58°, u. durch 2tägiges Erhitzen von 12,6 Nitrotert.-butylnitrat u. 150 cm³ CH₃OH unter Rückfluß u. Dest. des Rückstandes bei 9,2 mm eine kleine Menge von *α-Nitroisobuten*. (E. P. 604 360, ausg. 2/7. 1948.) 813.523

* *E. I. du Pont de Nemours & Co., Organische Nitroverbindungen.* Dinitroverb. u. Nitroalkohole erhält man durch Umsetzen von N₂O₄ unter Druck mit Olefinen, Diolefinen, cycloaliph. Olefinen u. arom. Olefinen in einem inerten Lösungsmittel. — C₂H₄ läßt man bei 40–50° u. einem Druck von 100 lbs./sq. in. auf 128,2 g einer 15%ig. Lsg. von N₂O₄ in CCl₄ gegebenenfalls unter Kühlung einwirken. Nach 125 Min. wird das farblos gewordene Gemisch abgekühlt, mit 77 cm³ absol. Ae. verd. u. auf –10 bis –20° abgekühlt. Man erhält 5,9 g C₂H₄(NO₂)₂ (I), F. 37–38°, aus Bzl. umkryst. F. 38,7–39,2°. Aus dem Filtrat kann man CH₂(OH)CH₂NO₂ erhalten. Führt man C₂H₄ u. 256,5 g einer 15%ig. Lsg. von N₂O₄ in CCl₄ bei 40–55° u. einem Druck von 100 lbs./sq. in. in 109 g CCl₄ ein, so erhält man in 1,25 Stdn. 6,2 g rohes I. Bei gewöhnlichem Druck ist die Ausbeute an I gering. An Stelle von CCl₄ kann CH₃COOH verwendet werden. Versetzt man eine 15%ig. Lsg. von N₂O₄ in CCl₄ bei 0° u. einem Druck von 50 lbs./sq. in. langsam mit einer 10%ig. Lsg. von Butadien in CCl₄, so erhält man eine ölige Nitroverbindung. (E. P. 603 344, ausg. 14/8. 1948.) 813.523

* *Distillers Co., Ltd., Bruce Duval, Alec Elce und Karl H. W. Tuerck, 3,4-Heptandion und α-Äthyl-β-propylacrylsäure* erhält man durch Oxydation von C₃H₇CH: C(C₂H₅)CHO mit mol. O₂ bei 40–60° u. anschließende fraktionierte Destillation. (E. P. 602 832, ausg. 3/8. 1948.) 813.629

* *Henry Dreyfus, Aliphatische Säureanhydride.* Die Oxydation von CH₃CHO wird, um die Hydrolyse des Anhydrids zu vermeiden, in CH₂Cl₂ bei einer Temp. durchgeführt, bei der das H₂O-CH₂Cl₂-Azeotrop kontinuierlich entfernt werden kann. (E. P. 604 269, ausg. 1/7. 1948.) 813.644

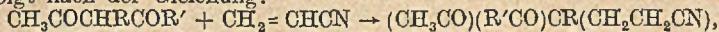
* *U. S. Industrial Chemicals, Inc.,* übert. von: *Wm. L. Johnson, Acetylbutyrolacton* CH₃COCH-CH₂-CH₂-O-C:O (I) von hoher Reinheit kann in guter Ausbeute durch

Einw. von (CH₂)₂O auf CH₃COCH₂CO₂C₂H₅ in der wss. Lsg. eines Alkalimetallhydroxyds bei 0° oder darunter hergestellt werden. — Zu 200 (g) NaOH in 135° H₂O u. 450 cm³ A. gibt man bei 0 bis –5° unter Rühren 220 (CH₂)₂O u. 650 CH₃COCH₂CO₂C₂H₅. Nach 48std. Einw. bei 0 bis –5° neutralisiert man die Lsg. mit 300 CH₃COOH, extrahiert mit Bzl. u. dest. im Vakuum. Man erhält in 60%ig. Ausbeute I, Kp.₅ 107–108°, verwendbar als *Zwischenprod.* bei organ. Synthesen. (E. P. 601 802, ausg. 12/5. 1948.) 813.647

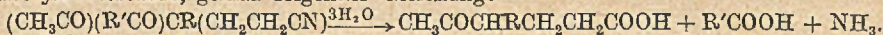
* *Carbide & Carbon Chemicals Corp., Salze von Carbonsäuren.* Bei der Umwandlung von prim. Alkoholen in Alkalimetallsalze von Carbonsäuren durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden kann die Temp. bis auf 75° erniedrigt werden, wenn in Ggw. von CdO oder Cd gearbeitet wird. Die Rk. ist vom Druck unabhängig. Die Berührung mit C-Stahl vermindert die Ausbeute. Vorteilhaft werden zur Umsetzung mit Cd ausgekleidete Reaktionsgefäße verwendet. — Erhitzt man 92 (g) Hexanol, 108 wss. 38%ig. NaOH, 8 CdO u. 3 Stearinsäure (zur Erzielung eines homogenen Gemisches) 3 Stdn. bei 255–285° u. einem Druck von 300–1650 lbs./sq. in., so erhält man 23 nicht um-

gesetztes Hexanol u. 70 Capronsäure. In ähnlicher Weise erhält man: aus $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 05% *Glycin*; aus Tetraäthanoläthylendiamin 82,5% des *Na-Salzes des Tetracarboxymethyläthylendiamins*; aus Tetraäthanolpropylendiamin 80% des *Na-Salzes des Tetracarboxymethylpropylendiamins*; aus Butylalkohol 50% *Buttersäure*; u. aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 35,6% *Äthoxyessigsäure*. An weiteren Säuren kann man erhalten: *Pentacarboxymethyläthylentriamin* (als Na-Salz); *Hexacarboxymethyltriäthylentetramin* (als Na-Salz); *Glykolsäure*; *Milchsäure*; *Ozalsäure*; *Dicarboxymethylamin*; *Tricarboxymethylamin*; *Isopropyl- u. Butyldicarboxymethylamin*. (E. P. 601 817, ausg. 13/5. 1948.) 813.648

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, N. Y., übert. von: Albert B. Boese jr., Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von Derivaten von in 3-Stellung substituierten 2,4-Diketonen*. Deriv. von in 3-Stellung substituierten 2,4-Diketonen, das sind γ -Acetylbuttersäuren, die einen KW-stoff-Substituenten in γ -Stellung haben, oder ihre Ester, erhält man aus Acrylonitril u. β -Diketonen. Viele dieser Ester sind als Weichmacher für Vinylharze oder andere hartartige Prodd., Celluloseäther u. -ester usw. geeignet. Z. B. bilden sich aus einem Mol Diketon u. 1—1,5 Mol Acrylonitril 3 Cyanäthylidion-2,4. Die Kondensation wird in Ggw. eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt, welches man durch Dest. wieder entfernt, worauf man W. zufügt u. das Gemisch mit Bzl. extrahiert, um nach Verdampfung des Bzl. das Reaktionsprod. im Vakuum zu dest. u. dadurch von nicht in Rk. getretenem Diketon zu befreien. Die Reaktionstemp. liegt zwischen 60 u. 100°. Für die Rk. geeignete Diketone sind: 3-Äthylpentandion-2,4, 3-Butylpentandion-2,4, 3-(2-Äthylbutyl)-pentandion-2,4, 3-(2-Äthylhexyl)-pentandion-2,4 u. 3-Octylhexandion-2,4. Als Reaktionsbeschleuniger dienen Na- u. K-Hydroxyd, Trimethylbenzylammoniumhydroxyd u. Tetraäthylammoniumhydroxyd. Der Katalysator wird gewöhnlich in einer 40—50%ig. wss. Lsg. verwendet. Die Kondensation erfolgt nach der Gleichung:



worin R Alkyl, Aralkyl oder Aryl u. R' Alkyl, Aralkyl oder Aryl mit 1—12 C-Atomen sein kann. Durch Hydrolyse mittels Mineralsäuren entsteht daraus die entsprechende γ -Acetylbuttersäure, gemäß folgender Gleichung:



So erhält man 3-Cyanäthyl-3-benzylpentandion-2,4 aus 3-Benzylpentandion-2,4 u. Acrylonitril in isopropanol. Lsg. u. daraus die γ -Benzyl- γ -acetylbuttersäure mit Kp., 188 bis 189°, D.²⁰₂₀ = 1,1116 u. n_D²⁰ = 1,5221, aus der Säure u. Äthylhexanol schließlich den 2-Äthylhexylester der γ -Benzyl- γ -acetylbuttersäure mit Kp. 195—200°, D.²⁰₂₀ = 0,9843 u. n_D²⁰ = 1,4900; aus 3-Äthylpentandion-2,4 u. Acrylonitril 3-Cyanäthyl-3-äthylpentandion-2,4 mit Kp., 134—136° u. daraus mit A. den Äthylester der γ -Äthyl- γ -acetylbuttersäure mit Kp., 84—86°, D.²⁰₂₀ = 0,9353 u. n_D²⁰ = 1,4371. (A. P. 2 438 894 vom 7/7. 1945, ausg. 6/4. 1948.) 819.795

* Monsanto Chemical Co., *Aminotriazin-Aldehyd-Reaktionsprodukte*. Beschrieben wird ein Verf. zur Herst. von festen monomeren *Methylolmelaminen* (II) aus Aminotriazinen (*Melamin*) u. Aldehyden (*Formaldehyd*) in Verb. mit einer schnellen Dehydratisierung (Trocknen durch Versprühen), um I in Form amorpher fester Teilchen, die in W. unbegrenzt lösl. sind, zu gewinnen. (E. P. 601 983, ausg. 18/5. 1948.) 813.1020

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: George H. Foster, Stamford, und Emil F. Williams, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Herstellung feinkristalliner Substanzen. Nitroguanidin* (I) erhält man in feinkristalliner Form, wenn man die Kristallisation in Ggw. von 0,3—3% einer Amino- oder substituierten Aminoverb., vorteilhaft eines Alkylenamins, bes. eines Alkylendiamins, vornimmt. — Das durch diese Arbeitsweise erhaltene I zers. sich nicht so leicht wie ein anderes I, das ohne diese Zusatzmittel zur Kristallisation gebracht worden ist, weil wahrscheinlich Spuren von Säure, die beim Lagern durch Zers. entstehen, sofort von den Aminoverbb. neutralisiert werden. Das erhaltene feinkristalline Prod. läßt sich auch leichter in W. oder anderen Mitteln verteilen. — Zeichnungen der mkr. beobachteten Kristallstruktur von in gewöhnlicher u. in der beschriebenen Weise vorgenommener Kristallisation, verschied. Beispiele u. Tabellen sowie eine Aufzählung der als Zusatzmittel zur Kristallisation wirksamen Verb. erläutern das Verfahren. (A. P. 2 445 478 vom 6/9. 1944, ausg. 20/7. 1948.) 813.1061

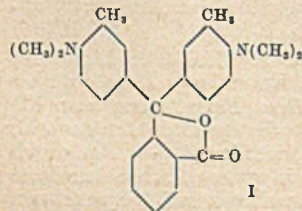
* Distillers Co., Ltd., Eugen G. Galitzenstein, Francis E. Salt, Herbert M. Stanley und Thomas Weir, (*1-Chloräthyl*)-benzole erhält man durch Einw. von $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}]_2\text{O}$ (I) auf Polymethylbenzole, die mindestens 1 freies Kern-H-Atom enthalten, in Ggw. von ZnCl_2 u. HCl bei Temp. von —15 bis +15°, wobei W. in einer Menge vorhanden sein kann, die nicht mehr als 50% des ZnCl_2 -Gewichts beträgt. I kann während der Rk.

aus HCl u. CH₃CHO oder Verbb., wie Paraldehyd (II), die unter den Reaktionsbedingungen CH₃CHO abzugeben vermögen, hergestellt werden. — 212 (g) m-Xylol (III) oder gewöhnliches Xylol (frei von ungesätt. Verbb. u. 65% III enthaltend) u. 30 pulverförmiges wasserfreies ZnCl₂ sättigt man bei 0° mit trockener HCl, fügt langsam (0,5 Stdn.) 44 II zusammen mit einem HCl-Strom hinzu, setzt das Rühren 3,5 Stdn. fort, trennt die obere Schicht ab, wäscht HCl- u. ZnCl₂-frei, trocknet u. fraktioniert im Vakuum. Man erhält 71,3% (bezogen auf II) α-Chloräthyl-m-xylol. Behandelt man in ähnlicher Weise ein Gemisch von 480 Mesitylen u. Pseudocumol u. 30 gepulvertem ZnCl₂ bei 10° mit 44 II, so erhält man 71,5% (1-Chloräthyl)-benzole. — Sättigt man 39,6 II in 170 cm³ gewöhnlichem Xylol bei 0° mit HCl, entfernt die untere wss. Schicht, gibt langsam (55 Min.) zu 20 ZnCl₂ in 200 cm³ mit HCl gesätt. Xylol, rührt 2 Stdn. u. arbeitet, wie beschrieben, auf, so beträgt die Ausbeute 69%. Eine Lsg. von 270 I in III (erhältlich, wie oben beschrieben) gibt man in 45 Min. zu 106 III, das mit 37,5 ZnCl₂ (4 Gew.-Teile) u. W. (1 Gew.-Teil) versetzt worden ist. Rührt man 2,25 Stdn. bei 0° u. arbeitet in üblicher Weise auf, so beträgt die Ausbeute 64%. Die Vorteile des Verf. bestehen darin, daß die Bldg. harzartiger Prodd. vermieden wird. (E. P. 603 498, ausg. 17/6. 1948.) 813.1145

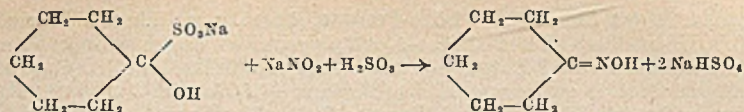
* N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, übert. von: Willem F. Engel und Han Hoog, *Diphenylamin aus Anilin*. Man erhält eine bessere Ausbeute an Diphenylamin (I), wenn das als Katalysator verwendete aktivierte Al₂O₃ vom Alkali befreit wird. — Aus Al(ONa)₃ mit CO₂ gefälltes Al₂O₃ behandelt man 2 Stdn. bei 80° mit 2nHCl, wäscht bei derselben Temp. mit W. u. trocknet bei 150°. Mit diesem Katalysator erhält man bei 500° ein fl. Reaktionsprod., das 22 (Gew.-%) I u. 78 nichtumgesetztes Anilin enthält. Nach 20 Stdn. nimmt die Umsetzung um 13% ab, kann aber durch 1,5 std. Behandlung des Katalysators mit Luft wieder auf ihren ursprünglichen Wert gebracht werden. Nicht behandeltes Al₂O₃ gibt Ausbeuten von nur 3,8%. (Holl. P. 61 746, ausg. 15/10. 1948.) 813.1168

* General Printing Ink Corp., *Sulfonamide*. Aminoarylsulfonamide erhält man durch Zugabe von NH₃ zu einem Reaktionsgemisch, das man bei Temp. unterhalb 10° aus 5 Mol ClSO₃H u. 1 Mol Arylamin-HCl herstellt. — 650 cm³ ClSO₃H versetzt man im Vorlauf von 80 Min. unter Rühren bei Temp. unter 10° mit 410 g 2-Aminobiphenyl-HCl, erhöht die Temp. in 3 Stdn. bis auf 60°, kühlt auf Raumtemp., versetzt vorteilhaft bei Temp. von 0—8° unter Rühren mit 3,2 Liter wss. NH₃ (26° Bé) u. filtriert das ausgefallene 2-Aminobiphenyl-4'-sulfonamid ab. In ähnlicher Weise kann 4-Aminobiphenyl-4'-sulfonamid u. o-Toluidin-4-sulfonamid hergestellt werden. (E. P. 600 623, ausg. 14/4. 1948.) 813.1250

National Cash Register Co., Dayton, übert. von: Clyde S. Adamo, Yellow Springs, O., V. St. A., *Herstellung von 3.3-Bis-(4-dimethylamino-3-methylphenyl)-phthalid* der Formel I. Diese Verb. erhält man nach einem Vierstufenverfahren. 68 g (1/2 Mol) Dimethyl-o-toluidin (II), 37 g (1/4 Mol) Phthalsäureanhydrid u. 70 g gepulvertes wasserfreies ZnCl₂ werden in einem weithalsigen 500-cm³-Erlenmeyer im Ölbad 3 bis 4 Stdn. auf 140° erhitzt. — Das heiße Gemisch wird in 750 cm³ verd. HCl gegossen, die 75 cm³ 37%ig. HCl auf 675 cm³ W. enthält. Die entstehende klare braune Lsg. wird abgekühlt u. mit einem Überschuß von Natronlauge neutralisiert, wobei sich eine Ölschicht bildet, die abgetrennt u. mit 800 cm³ W. gemischt wird. Das Gemisch macht man mit Natronlauge schwach alkal. u. unterwirft es hierauf zwecks Abreibung des II-Überschusses der Dampfdestillation. Das Gemisch wird nun in einem Becherglas abgekühlt u. das dabei krystallisierende lichtgelbe Prod. abfiltriert. Durch Umkrystallisation aus heißem A. erhält man farblose Krystalle mit F. ca. 189°. (A. P. 2 443 092 vom 15/3. 1946, ausg. 8/6. 1948.) 819.1660



American Enka Corp., Enka, N. C., V. St. A., übert. von: Theodoor Koch, Oosterbeek, Holland, *Cyclische Oxime* kann man in reiner Form u. einfacher Weise aus 4 bis 10 Ring-C-Atome enthaltenden cycl. Ketonen ohne Verwendung von Hydroxylamin oder seinen Derivv. dadurch erhalten, daß man aus den Ketonen zuerst das Bisulfit-anlagerungsprod. herstellt u. dieses sofort mit einem Alkalimetallnitrit, wie NaNO₂ u. KNO₂, oder einer HNO₂ erzeugenden Verb. mit oder ohne zusätzliche Verwendung von Bisulfit oder SO₂ zu dem gewünschten cycl. Oxim umsetzt. Die Umwandlung der Bisulfitadditionsverb. von Cyclohexanon (I) verläuft z. B. auf folgende Weise:



1 kg techn. 87%ig. I rührt man in 3 Liter W. ein, leitet bis zum Entstehen eines homogenen Gemisches SO₂ ein u. versetzt mit einer gesätt. Na₂SO₃-Lsg., bis keine Ausfällung von Krystallen mehr erfolgt. Die erhaltene krystalline M. wird filtriert u. mit kaltem W. u. dann mit A. gewaschen. 202 g der reinen I-Bisulfitadditionsverb. verrührt man kräftig unter Kühlen auf -5° mit 1½ Liter W. u. gibt dann unter weiterem Rühren eine Lsg. von 83 g NaNO₂ in 100 g W. tropfenweise in solcher Geschwindigkeit hinzu, daß die Reaktionstemp. der Reaktionsmasse nicht über 0° ansteigt. Man leitet nun SO₂-Gas ein, bis die Reaktionsmasse gegen Lackmus sauer ist. Man neutralisiert das Reaktionsgemisch unter Kühlen mit Na₂CO₃ gegen Methylorange, leitet Wasserdampf ein, bis das bereits entstandene Oxim zu schm. beginnt, rührt weitere 15 Min. kräftig, kühlt, filtriert u. wäscht mit kaltem Wasser. Das *Cyclohexanonoxim*, das bezogen auf die I-Bisulfitadditionsverb. in 90—93%ig. Ausbeute erhalten wird, ist ohne weitere Dest. zur Herst. von *ε-Caprolactam* geeignet. (A. P. 2 447 583 vom 17/12. 1946, ausg. 24/8. 1948. Holl. Prior. 5/3. 1946.) 813.1966

* N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, übert. von: Johannes C. Vlughter und Johan Overhof, *Phenothiazin* und *Phenothiazon*. Phenothiazin (Thiodiphenylamin) erhält man durch Umsetzen von (C₆H₅)₂NH u. S mit AlCl₃ als Katalysator. Phenothiazin kann mit FeCl₃ zum Phenothiazon oxydiert werden. Es ist wichtig, das geschmolzene Reaktionsprod. in überschüssiges kaltes W. anstatt auf Eisenplatten zu gießen, da durch diese Arbeitsweise der H₂S, der die Oxydation zum Phenothiazon behindert, besser entfernt werden kann. (Holl. P. 61 157, ausg. 15/6. 1948.) 813.2819

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: John G. M. Bremner, Frederick Starkey und Dennis A. Dowden, *Hydrierung organischer Verbindungen*. Es wird ein Verf. zur katalyt. Hydrierung substituierter Furylverb., wie Vinylfuran (I), in Ggw. von NH₃ oder eines Amins u. eines Ni-Katalysators beschrieben. — So erhält man aus 200 (g) I in 20 (C₂H₅)₂NH oder 20 cm³ wss. NH₃ u. in Ggw. von 20 eines Katalysators durch 12 std. Hydrierung bei 80° in 90%ig. Ausbeute *Athylfuran*. (E. P. 596 880, ausg. 13/1. 1948.) 813.2852

* Shell Development Co., übert. von: Bernard S. Greensfelder und Robert I. Moore, *Mercaptane und Thioäther*. Mercaptane oder Thioäther erhält man durch Erhitzen eines Olefins mit H₂S unter Druck in Ggw. eines Dehydrierungskatalysators. — Läßt man in Ggw. von Fe₂O₃ enthaltendem aktiviertem Al₂O₃ bei 600° u. bei gewöhnlichem Druck mit einer Kontaktzeit von 20 Sek. (CH₃CH₂)₂ (I) u. das 4—8fache seines Vol. H₂S aufeinander einwirken, so erhält man 56—63% *Thiophen*. In ähnlicher Weise erhält man: aus Isopren 25% *Methylthiophen*; aus CH₂:C(CH₃)CH:CH(CH₃) *Dimethylthiophen* (wahrscheinlich 2,4); u. aus Styrol *Benzothiophen*, F. 31,2—31,4°. Läßt man I in Ggw. von Fe₂O₃ enthaltendem aktiviertem Al₂O₃ bei 400° u. einem Druck von 500 lbs./sq. in. mit einer Kontaktzeit von 13 Sek. mit 7 Mol H₂S reagieren, so wird *2-Buten-1-thiol* erhalten. (E. P. 603 103, ausg. 9/6. 1948.) 813.2906

* Imperial Industries Ltd., übert. von: John G. M. Bremner und David G. Jones, *Substituierte Tetrahydropyrane* erhält man durch Erhitzen von di- oder polyhalogenierten Tetrahydropyranen mit CH₃COONa in CH₃COOH. — 18,9 (g) 2,3,3-Trichlortetrahydropyran, 9,0 geschmolzenes CH₃COONa u. 20 cm³ CH₃COOH erhitzt man 3 Stdn. unter Rückfluß, filtriert u. dest. das Filtrat. Man erhält *2-Acetoxy-3,3-dichlortetrahydropyran*, Kp.₁₃ 130°. — Gibt man zu 61 2,3-Dibromtetrahydropyran in 150 cm³ trockenem Ae. 30 wasserfreies CH₃COONa in 30 cm³ CH₃COOH, so erwärmt sich das Gemisch. Man gibt noch mehr Ae. hinzu, um das Gemisch fl. zu halten, erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß, filtriert, konz. u. destilliert. Man erhält *2-Acetoxy-3-bromtetrahydropyran*, Kp.₄ 60—75°. (E. P. 605 107, ausg. 15/7. 1948.) 813.3222

* Sudhir Lal Mukherjee, *5-Chlor-7-jod-8-oxychinolin*. Man leitet trocknes Cl-Gas in eine Lsg. von 5 g J in konz. HCl bis zur Sättigung ein, läßt die Lsg. unter gelegentlichem Rühren 15—20 Min. stehen u. trägt sie dann in 50 cm³ 5 g 8-Oxychinolin enthaltende konz. HCl ein, rührt, läßt 20 Min. stehen, filtriert die ausgefallenen gelben Krystalle, wäscht sie mit konz. HCl, Eisessig u. schließlich mit trockenem Ae. u. trocknet im Exsikkator. 2 g der erhaltenen gelben Additionsverb., Prismen, F. 145—146°, zers. man durch Verreiben in 950 cm³ W. zu einem weißlichen Nd. von *5-Chlor-7-jod-8-oxychinolin*, F. 181°. (Ind. P. 34 380, ausg. 30/6. 1948.) 813.3386

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, übert. von: Charles Prevost, Paris, Frankreich, *Herstellung von 2-Amino-4-methylpyrimidin* durch Kondensation eines azetotrop. Gemisches von 1-Butynon-3 mit einem Guanidinsalz, z. B. Guanidinnitrat oder Guanidinsulfat, in einem wss. H₂SO₄-Medium. — 1-Butynol-3 wird mit K₂Cr₂O₇ u. H₂SO₄ oxydiert unter Bildung von 1-Butynon-3 (I). 12 g I werden mit 20 g Guanidin-nitrat u. 200 cm³ 40%ig. H₂SO₄ 3 Std.n. auf 50° erhitzt. Dabei entsteht das 2-Amino-4-methylpyrimidin, F. 158°. (A. P. 2 449 908 vom 2/1. 1946, ausg. 21/9. 1948. F. Prior. 26/5. 1944.) 808.3502

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

J. Weibel, *Bestimmung der Farbechtheit*. Ein Überblick mit folgenden Kapiteln: Begriff der Echtheit — Prinzip der Best. — Prüfmethode-Beurteilungsarten-Normierung-Echtheitsansprüche. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 3. 309—12. Sept. 1948.) 285.7000

Alfred Duvergne, *Kontinuierliches Färben von Stückware in verlängerter Flotte*. App. u. Arbeitsweise werden beschrieben. (Ind. textile 65. 377—79. Dez. 1948.) 104.7020

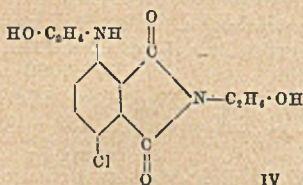
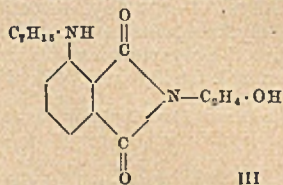
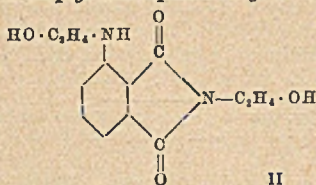
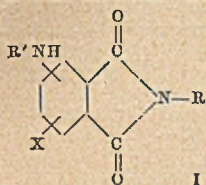
G. T. Hug, *Farbe und Verfahren wichtig bei der Verwendung von Küpenfarbstoffen für Wolle*. Die Wolle ist im allg. bei niederen Temp. gegenüber Alkali beständig. Als untere Grenze beim Färben werden 90° F (32° C) u. als obere 110° F (43° C) angegeben. Zum Färben von Wolle mit Küpenfarbstoffen werden zwei Methoden als bes. geeignet angeführt: die Reduktions- u. die Pigmentmethode. Nach der ersteren Meth. wird der reduzierte Farbstoff zu der bes. vorbereiteten Flotte zugegeben, nach der letzteren ist ein vorheriges Reduzieren des Farbstoffs nicht erforderlich, der Farbstoff wird vielmehr zuerst in die Kufe eingebracht, die Ware darin 1/2 Stde. bei 90° F umgezogen, u. erst dann erfolgt der Zusatz von Alkali u. Hydrosulfit zur Flotte. Die genauen Arbeitsvorschriften u. prakt. Hinweise werden gegeben. (Text. Wld. 99. Nr. 3. 137. 220. März 1949. E. I. Du Pont de Nemours, Techn. Labor.) 104.7020

—, *Kontinuierliches Wollfärbeverfahren*. Gemäß den Ausführungen läßt sich die Färbedauer von Wollstoffen auf 7—10 Min. herabsetzen, was bes. für das Maschinenfärben von Bedeutung ist, wenn das Färbegut vor dem Färben in neutraler oder alkal. Lsg. für 10 Min. mit einer verd. Säurelsg. bei einer Temp. von 70—80° behandelt wird. Als Säuren werden H₂SO₄, Ameisen-, Essig- u. Phosphorsäure genannt. Die Konz. soll 18 pro Liter Flotte betragen, jedoch richtet sich diese nach der Art des angewandten Farbstoffs. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 100. 654. 3/12. 1948.) 104.7020

Imperial Chemical Industries Ltd., Arthur Howard Knight und William Elliott Stephen, *Herstellung von primären Aminen der Benzolreihe* von der allg. Zus. X·CO·N(Y)·R·NH₂, wobei X eine Monochlor- oder Monobromalkylgruppe mit höchstens 3 C-Atomen, Y eine Alkylgruppe mit höchstens 6 C-Atomen u. R einen gegebenenfalls durch Methylgruppen u. dgl. substituierten Phenylrest, an dem die NH₂-Gruppe in m- oder p-Stellung zur X·CO·N(Y)-Gruppe steht, bedeutet, durch Red. der entsprechenden Nitroverb. in einem organ., inerten, mit W. mischbaren Lösungsm. mit Fo u. Säure (HCl) oder mit Sn u. HCl. Die Nitroverb. werden durch Umsetzen von Aminen der Formel HN(Y)·R·NO₂ mit Chloracetylchlorid oder anderen Halogen-carbonsäurehalogeniden gewonnen. — Aus 4-Nitro-2-(N-äthyl-ω-chloracet)-toluidid 4-Amino-2-(N-äthyl-ω-chloracet)-toluidid, F. 103°. — Aus 4-Nitro-1-(N-äthyl-ω-chloracet)-anilid bzw. 4-Nitro-2-(N-äthyl-α-brombutyryl)-toluidin die entsprechenden 4-Aminoverbb., FF. 104—106° bzw. 110—112°. — Aus 4-Nitro-1-(N-isopropyl-ω-chloracet)-anilid bzw. 4-Nitro-1-(N-n-butyl-ω-chloracet)-anilid die Aminoverbb. vom F. 125—126° bzw. 89—90°. — Aus 4-Nitro-1-(N-äthyl-ω-chlorpropion)-anilid bzw. 4-Nitro-2-(N-äthyl-ω-chlorpropion)-toluidid 4-Amino-1-(N-äthyl-ω-chlorpropion)-anilid, F. 108—110°, bzw. 4-Amino-2-(N-äthyl-ω-chlorpropion)-toluidid. — Aus 4-Nitro-2-(N-äthyl-ω-brompropion)-toluidid die 4-Aminoverb. vom F. 126—127°. — Zwischen-prodd. für Azofarbstoffe. (F. P. 929 670 vom 24/6. 1946, ausg. 5/1. 1948. E. Prior. 18/10. 1941 u. 7/10. 1942.) 832.7053

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Harold T. Lacey, Plainfield, und Robert E. Brouillard, Somerville, N. J., V. St. A., *Herstellung von substituierten Aminophthalimidfarbstoffen* mit starker Fluoreszenzwirkg. von der allg. Formel I, worin R ein Alkylrest, R' ein nicht substituiertes oder mit einer OH-Gruppe substituierter Alkylrest ist. X ist H oder ein Halogenatom. R ist z. B. eine Methyl- oder Äthylolgruppe, R' ist z. B. Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl. — 5 (Teile) 3-Bromphthalsäure u.

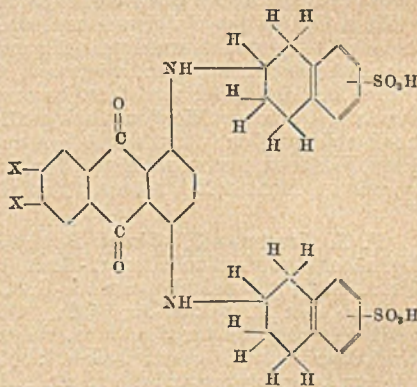
50 Monoäthanolamin werden 5 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Dabei entsteht das 3-Äthylolaminophthaläthylolimid. Das überschüssige Monoäthanolamin wird durch fraktionierte Dest. entfernt. Man erhält ein gelbbraunes Öl mit orangefarbiger Fluoreszenz in Äthylalkohol. Lsg. u. mit grüner Fluoreszenz in einer Lsg. von Aceton oder KW-stoffen. Der erhaltene Farbstoff hat die Formel II.— Aus 53 (Teilen) Nitrophthalsäure u. 16,8 Monoäthanolamin entsteht das Nitrophthaläthylolimid, welches mit Fe u. HCl red. wird zum 3-Aminophthaläthylolimid. Dieses (4,12 Teile) wird mit 2 (Teilen) Pyridin u. 4 n-Heptylbromid in 100 o-Dichlorbenzol gelöst 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei entsteht das 3-n-Heptylaminophthaläthylolimid von der Formel III. Dieses



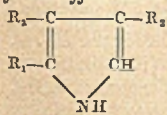
Prod. besitzt in alkohol. Lsg. eine gelbgrüne Fluoreszenz u. in einer Lsg. von Aceton, Bzl. oder Mineralölen eine blaugrüne Fluoreszenz. — Aus 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid u. Monoäthanolamin entsteht das 3-Chlor-6-äthylolaminophthaläthylolimid von der Formel IV, F. 168—170°. Die alkohol. Lsg. besitzt hellorange Fluoreszenz. — Die erhaltenen Fluoreszenzfarbstoffe dienen bes. zum Kennlichmachen von Schriftzeichen, Markierungen, z. B. an Fahrzeugen,

u. zum Färben von plast. MM., bes. für Instrumententafeln, z. B. in Flugzeugen. (A. P. 2 436 362 vom 3/8. 1944, ausg. 17/2. 1948.) 808.7057

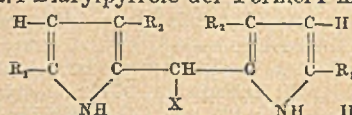
Sandoz Ltd., Fribourg, übert. von: Ernst Gutzwiller, Basel, Schweiz, Farbstoffe der Anthrachinonreihe. In an sich üblicher Weise erhält man Farbstoffe der Zus. I, worin das eine X Cl oder Br u. das andere X H oder beide X Cl u. bzw. oder Br bedeuten, durch Kondensation von 2-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (II) mit den entsprechenden Anthrachinonderivv. u. anschließende Sulfonierung. — 20 (Teile) Leuko-6,7-bromchlorchinizarin u. 120 II rührt man bei 120—150°, bis die Kondensation beendet ist, oxydiert mit Luft in Ggw. von etwas Piperidin u. Cu-Acetat, fällt durch Verdünnen mit 120 A., filtriert, kryst. aus einem organ. Lösungsm. um u. behandelt die Base bei 0—20° mit der 4—6fachen Menge Schwefelsäuremonohydrat. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle (B) in sehr echten klaren blauen Tönen. In ähnlicher Weise erhält man weitere Farbstoffe durch Sulfonieren der aus den folgenden Verbb. erhältlichen Farbbasen: II u. Leuko-6,7-dichlorchinizarin (III), ein Gemisch von III u. 6,7-Dichlorchinizarin, Leuko-6-chlorchinizarin (IV) oder ein Gemisch von IV u. 6-Chlorchinizarin. Alle diese Farbstoffe färben ebenfalls B, aber auch Nylonfasern in sehr echten klaren blauen Tönen. (A. P. 2 448 094 vom 9/3. 1945, ausg. 31/8. 1948. Schw. Prior. 30/9. 1943.) 813.7059



Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Eric Paul Goodings und Maurice Arthur Thorold, Rogers, Blackley, Manchester, England, Herstellung neuer Pyrrolfarbstoffe. Man erhitzt 2 Mol eines oder mehrerer 2,4-Diarylpyrrole der Formel I mit



(R₁, R₂ sind Arylradikale, R₂ = H oder nicht reagierender Substituent wie Aryl-, Alkyl-, Alkylamino-, Benzylidenamino- oder Acylaminoest.)



einem Aldehyd der Formel XCHO (worin X ein organ. Radikal ist) u. erhält meso-substituierte Tetraaryldipyrromethane der allg. Formel II, worin R₁ u. R₂ Aryl-

radikale u. X ein einwertiges cycl. aromat. Radikal bedeuten, welches zumindest einen Benzolkern enthält u. durch ein cycl. C-Atom an die acetyl. Brücke -CH- gebunden ist.

Geegnete 2,4-Diarylpyrrole sind: 2,4-Diphenylpyrrol, 2-Phenyl-4-(p-methoxyphenyl)-, 2-Phenyl-4-(p-äthoxyphenyl)-, 2-(p-Methoxyphenyl)-4-phenyl-, 2-(m-Oxyphenyl)-4-phenyl-, 2-(o-Chlorphenyl)-4-phenyl-, 2-(p-Acetylaminophenyl)-4-phenyl-, 2- α -Naphthyl-4-phenyl-, 2-Phenyl-4- β -naphthyl-, 2,3,4-Triphenyl-, 3-Benzoylamino-2,4-diphenyl-, 3-Acetylaminophenyl-2,4-diphenyl-, 3-Benzoylamino-2,4-di-p-tolyl- u. 3-Acetoacetylaminophenyl-2,4-diphenylpyrrol. Geegnete Aldehyde sind: 5-Formyl-2,4-diphenylpyrrol, Benzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-(Äthyl- β -chloräthylamino)-benzaldehyd, 5-Formylkresotinsäure, 2-Chlorbenzaldehyd, 4-Chlorbenzaldehyd, Benzaldehyd-4-sulfonsäure, 4-Formylidiphenylamin, 4-Methoxybenzaldehyd u. Salicylaldehyd. (A. P. 2434 039 vom 9/7. 1943, ausg. 6/1. 1948. E. Prior. 13/7. 1942.) 819.7065

Hans Eduard Fierz-David und Louis Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 7. Aufl. Wien: Springer. 1947. (XXI + 402 S. m. 57 Abb. u. 21 Tab. auf 24 Taf.) 8°. S. 96,—.

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

Herbert P. Fiedler, *Ein Beitrag zum pH-Wert der Anstrichstoffe*. Krit. Stellungnahme zu einer Bemerkung in der C. 1948. II. 448 referierten Arbeit von E. STOCK. (Farben, Lacke Anstrichstoffe 2. 92. Juni 1948.) 340.7092

A. Marty, *Rückschau und Ausblick auf Pechanstriche*. Einteilung, Eigg., Geschichte u. Anwendungsmöglichkeiten der Pechanstriche. Literatur. (J. Usines Gaz 72. 159—65. 15/8. 1948.) 252.7092

G. Dechaux, *Fortschritte in Schiffsbodenfarben seit 1939*. Behandelt werden die Einw. von Elektrolyten auf Schiffsbodenfarben sowie die Frage des Anwuchses. Ferner geht Vf. auf amerikan. u. engl. Verss. ein, die sich mit der Auslaugung von Cu, mit der Wirkungsweise der Fäulnisschutzstoffe, mit heißplast. u. kaltplast. Farben (hot plastic bzw. cold plastic paint), mit Zementfarben (nach EVANS) auf Basis von Zn- oder Mg-Oxychlorür, mit Zn-Staub u. organ. Giftstoffen beschäftigen. (Chim. Peintures 11. 302—14. Okt. 1948. Génie maritime.) 253.7092

—, *Zahlreiche Gründe für die bisher erzielten mittelmäßigen Fortschritte auf dem Gebiet des Schutzes von Schiffsböden gegen Bewachsung*. Vf. gibt für die Tatsache, daß auf dem Gebiet des Unterwasserschutzes von Fahrzeugen durch Anstrich nur wenig Fortschritte gemacht wurden, während andere Anstrichmittel weitgehend vervollkommenet werden konnten, verschied. Gründe an. Er kommt zu dem Schluß, daß bessere Anstrichmittel nur dann besseren Schutz bieten, wenn sie sachgemäß (z. B. einwandfrei homogenisiert) u. nach genügend sorgfältiger Vorbehandlung (Entrostung, Trockenlassen) der Anstrichflächen aufgetragen werden. Infolge Außerachtlassung dieser Faktoren treten wirkliche Verbesserungen der Anstrichmittel bei ihrer prakt. Anwendung nicht in Erscheinung. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 15—17. Jan. 1948.) 407.7092

F. S. Greenawald, *Einige Bemerkungen über Trockner und Trocknungsvorgang*. Gegenüber den Me-Linoleaten u. -Resinaten zeigen die Me-Naphthenate bessere Löslichkeit u. Stabilität bei höherem Me-Geh. u. keine Neigung zur Selbstoxydation. Die multivalenten Trockner-Mo (Mn, Co, Pb) unterliegen Oxydations-Red.-Rkk., wobei sie zugleich Oxydation u. Polymerisation fördern, so daß ein sikkativierter Film schon bei niedrigerem O-Geh. klebfrei wird als ein nicht sikkativierter. Auch ist in jedem Alterungszustand die gesamte absorbierte O-Menge bei Ggw. von Trockner-Me geringer. Für allg. Zwecke empfiehlt sich ein Pb:Co = 10:1-Trockner in minimaler Menge. (Paint Ind. Mag. 63. 230—36. Juli 1948. Nuodex Products Co., Inc.) 253.7096

C. MacMillan, *Australische Forschungen über die Verwertung des Safloröls*. Der Saflor (Färberdistel), Carthamus tinctorius L., kam 1940 aus den USA. nach Australien. Neben dem Farbstoff Carthamin (Saflorgelb u. Saflorrot) liefert die Pflanze ölreichen Samen (22—35% Öl). Das Safloröl hat folgende Kennzahlen: D.¹⁵ = 0,900, n_D¹⁵ = 1,462, JZ. 145, VZ. 192, Unverseifbares 1% u. enthält ca. 70% Linolensäure, 15—20% Oleinsäure u. 5—10% gesätt. Säuren. Es ähnelt dem Leinöl, hat aber niedrigere JZ. u. enthält keine Säuren, die unlösl. Br-Verbb. bilden. Das Öl ist frei von Linolensäure. Es ist als trocknendes Öl für Anstriche wertvoll u. hat, wenn es keine Sikkative enthält, längere Trockenzeit als Leinöl. Bei Sikkativzusatz trocknet es aber bedeutend schneller als Leinöl. Die Farbe des erhitzten Öls (280 bzw. 300°) ist heller als bei Leinöl. In Alkyd- oder Phenolharzlacken ist das Safloröl anderen Ölen überlegen, bes. gibt es

hellere Farbtöne. Die Lacke trocknen wie Leinöllacke, doch ist der Film etwas weniger hart. Alkali- u. Wasserfestigkeit sind etwa wie bei Leinöllacken, bei Alkydharzlacken etwas größer. Teste an weißen, gelben, roten u. braunen Farben, die mit Saflorölsikkativen (0,5% Pb bzw. 0,05% Mn als Naphthenate) hergestellt waren, fallen günstig aus, bes. wird so gut wie kein Vergilben festgestellt. In Emaillelacken kann das Leinöl wahrscheinlich ebenfalls vorteilhaft durch Safloröl ersetzt werden. Hierüber sind die Verss. noch nicht abgeschlossen. Die Arbeit schließt mit einer Aufzählung der hauptsächlichsten Veröffentlichungen über Anbau u. Verwertung des Saflor. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 110—13. April 1948.) 407.7116

Milton A. Lesser, *Neuere Entwicklung in der Verwendung von Alkydharzen in Anstrichfarben*. Alkydharze (I) geben optimale Kombination von Eigg. für die meisten Schutz- u. Zieranstriche: ausgezeichnete Haftfähigkeit auf den meisten Untergründen, gute Farbtonbeständigkeit, Wetterfestigkeit, Härte, Elastizität, W.- u. Lösungsmittelbeständigkeit, Chemikalienfestigkeit, Glanzbeständigkeit. I für Anstrichzwecke sind mit trocknenden u. nichttrocknenden Ölen, Kolophonium u. Phenolen modifiziert. Starke Variation der Eigg. erzielt man durch Veränderung des Öl-Glycerinphthalat-Verhältnisses, während Modifizierung der Grundeigg. vor allem auch durch die angewandte mehrbas. Säure erreicht wird: Glycerinester von Pthal-, Malein- u. Abietin-Maleinsäure sind harte, spröde Harze; die entsprechenden Ester der Sebacin- u. Adipinsäure sind sehr weich. Ersetzt man einen Teil des Glycerins durch ein Glycerylamin, so zeigen diese imidmodifizierten I verzögerte Gelatinierung u. lassen sich auf ölarme Harze von niedriger SZ. vorarbeiten. Durch gemeinsame Kondensation von I u. Siliconharzen erzielt man Kombinationen, die den Siliconen in Zähigkeit, Haftfestigkeit u. Lösungsmittelbeständigkeit u. den I hinsichtlich Härte, Wärmefestigkeit u. Alkali-resistenz überlegen sind. I in Verb. mit Celluloseacetopropionat gibt leicht ablösbare Metallschutzüberzüge. Kombination von I mit Styrolpolymeren zeichnet sich durch Lösungsmittelbeständigkeit, Elastizität u. Verträglichkeit mit n. Anstrichfarben aus. Nichtoxydierende I geben noch mit Nitrocellulose von 27 cP Viscosität befriedigende Autolacke. Ferner eignen sich I für Emulsionsfarben u. Feuerschutzfarben. Verhinderung von Eisbildg. auf Oberflächen durch I, die einen geringen Überschuß an freiem Glycerin enthalten. I-Emulsionen als Überzüge zur Verhinderung der Feuchtigkeitskondensation auf Rohrleitungen usw. Feuersichere I-Überzüge für Mg. 24 Literaturzitate. (Amer. Paint. J. 33. 48—52. 31/1. 1949. New York, Glycerine Producers' Ass.) 253.7116

Friedrich Ritter, *Anforderungen an Konservendosenlacke*. (Farbe u. Lack 54. 125. Juni 1948.) 340.7116

Roland E. Kohl, *Verbesserung der Haftfestigkeit organischer Überzüge auf verzinkten Oberflächen*. Durch Vorbehandeln der Zn-Oberfläche mit Ameisensäure enthaltenden Chromatlgg. wird das Abblättern von Lacküberzügen bei großen Temperaturschwankungen vermieden. (Materials and Methods 27. 83. Mai 1948. General Electric Co.) 118.7116

H. Mark, *Grundlegende Betrachtungen über die Technologie der Hochpolymeren*. Die makromol. Stoffe, die man in die 3 Kategorien: Faserstoffe, plast. u. kautschukartige Stoffe einteilen kann, unterscheiden sich mehr hinsichtlich Struktur u. Anordnung der Moll. als in chem. Hinsicht. Für alle 3 Klassen ist hohes Mol.-Gew. (200—10 000) u. langkettiger, flexibler Aufbau kennzeichnend. Makromol., netzartige (dreidimensionale) Struktur führt zu unlösl., unsmelzbaren u. harten Massen. Unterschiede zwischen den 3 Klassen sind in strukturellen Einzelheiten der Ketten begründet. So begünstigt starke zwischenmol. Anziehung die Bldg. fadenförmiger, weniger starke die Bldg. plast. u. sehr geringe die Bldg. kautschukartiger Produkte. Alle langkettigen Hochpolymeren können im Gleichgewichtszustand in den 3 temperaturabhängigen Formen: fest, gummiartig u. fl. auftreten. Die handelsüblichen Prodd. stellen immer ein Gemisch dieser 3 Formen dar, dessen Zus. durch die Herstellungstemp. u. durch die Verhältnisse während des Verarbeitungsprozesses gegeben ist. Man kann so durch geeignet eingestellte Arbeitsbedingungen die Eigg. der Hochpolymeren in weiten Grenzen variieren. (Chimia [Zürich] 2. 202—04. 15/9. 1948. [Orig.: franz.] New York, Polytechnic Inst. of Brooklyn, Inst. of Polymer Res.) 407.7176

A. Dobry und F. Boyer-Kawenoki, *Über die Unverträglichkeit hochmolekularer Stoffe untereinander*. Die Erscheinungen der Unverträglichkeit zweidimensionaler makromol. Substanzen untereinander werden an verschied. Vertretern dieser Körperklasse an Hand des Entmischungsverhaltens sowohl in wss. wie in nichtwss. Lsg. untersucht. Während nicht gesätt. Lsgg. mikromol. Stoffe immer vermischbar sind, falls keine

Rkk. eintreten, findet eine gegenseitige Durchdringung zweier Hochpolymerer in Lsg. nur in Ausnahmefällen statt. Der Grad der Unverträglichkeit wächst mit dem Mol.-Gew. u. ist von der Mol.-Struktur abhängig. Es existieren anscheinend keine Beziehungen zwischen Mischbarkeit u. chem. Konstitution. Diese Feststellungen sind für wss. Lsgg. nicht ionisierter Hochpolymerer sowie für deren nichtwss. Lsgg. gültig. Dagegen verhalten sich ionisierte Hochpolymere grundsätzlich anders. Ihre Mischbarkeit wächst mit fortschreitender Ionisierung u. ist z. B. durch π -Variation beeinflussbar (vgl. J. Polymer Sci. 2, [1947.] 90; 623). (Ind. Plastiques 4. 552—59. Dez. 1948. Paris, Inst. de Biologie physico-chimique.) 407.7176

M. Bioret, *Ausführungen über die Verformung der warmhärtenden Kunstmassen*. Abhandlung über die Handhabung pulverförmiger Gußmassen in der Technik u. die Arten ihrer Verformung. Genaue techn. Einzelheiten über die Herst. nahezu sämtlicher Gebrauchsgegenstände aus diesen Massen an Hand von Skizzen werden gegeben. (Ind. Plastiques 4. 16—20. 64—66. 116—20. 162—67. 211—17. 258—61. 305—10. 357—60. 403—07. 449—53. Jan./Juli 1948.) 407.7176

Harold W. Coles, Walter F. Schultz, Sylvia Levy und Thomas A. Wheatley, *Schutzüberzüge für optische Gläser*. Systemat. Vergleichsverss. über Schutzschichten aus synthet. Stoffen (*Vitrin 1305*, *Diallylphthalat*, *Silicone 2103*, *Kotol*, *3,3,5-Trimethylcyclohexylmethacrylat*[I] u. *Dd* [Gemisch aus *Allymer 39* u. I]), die die mechan. Beschädigungen von Linsen durch Stoß u. die schleifende Wrkg. von Staub verhindern sollen. (Mod. Plastics 25. 123—26. 167—70. 172. 174. 176—81. Juli 1948. Rochester, N. Y., V. St. A., Bausch & Lomb Optical Co.) 121.7176

A. A. Wanscheidt und S. K. Naumowa, *Über die Wirkung von Wasser auf Aminoplaste*. (Vgl. C. 1943. I. 1111; 1942. I. 3261; Russ. P. 53 816, C. 1939. I. 3272.) Nach verschied. Vorf. erhaltene Preßlinge geben an heißes W. sehr bald, wiederholter Einw. immer erneut u. bis zu einer gewissen Dauer fast gleichbleibende Mengen CH_2O u. nichtflüchtige Stoffe ab. Beim Nacherhitzen der Preßlinge bei 80—90° sinkt die CH_2O -Entw. (z. B. von 0,6 auf 0,1 mg/cm²) bei 15 Min. Auskochen, desgl. bei Erhöhung der Erhitzungsdauer beim Pressen u. der Preßtemp. von 145 auf 160°. Je unvollständiger die Kondensation bei der Herst. der Preßpulver u. Preßlinge ist, desto leichter werden diese bei längerem Auskochen matt, rissig, deformiert u. brüchig. Zu ihrer Charakteristik können die mittleren Werte wiederholter Auskochungen dienen. Ausgekochtes *Methylharnstoffpulver* ($\text{CO}[\text{NH}_2]_2 : \text{CH}_2\text{O} = 1 : 1$) gab viel weniger CH_2O ab als Harzscheiben ($\text{CO}[\text{NH}_2]_2 : \text{CH}_2\text{O} = 1 : 1,5$) mit 40% Füllmittel. Somit findet eine Hydrolyse leichter bei $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ - als bei NHCH_2 -Gruppen statt; die entstehenden *Methylgruppen* spalten CH_2O ab, die bereits vorhandenen Gruppen bewirken die erhöhte CH_2O -Entw. bei Kochbeginn.

Versuche: *Aminoplaste*. Herst. aus $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CH}_2\text{O}$ 1 : 1,5 mit 0,5% Oxalsäure u. 5% Hexamethylentetramin, kalt oder bei 55—60° unter Zusatz von 80% (vom $\text{CO}[\text{NH}_2]_2$ -Gewicht) Cellulose; Trocknen bei 75—90° bis zu 3,5% Feuchtigkeit u. 100—140 mm Fließbarkeit (nach RASCHIG). — Kaltquellung: 4-mm-Scheiben nehmen in 1 Tag 0,4—0,5, in 12 Tagen 3% W. auf; Festigkeit sinkt in 15 Tagen von 47,5 auf 44,9, spezif. Stoßzähigkeit von 8,1 auf 6,4, Kältefestigkeit nach Einfrieren bei —50° von 7,1 auf 4,6 kg/cm²; die übrigen mechan. Eigg. bleiben fast unverändert. — Auskochen: 1 Min. je mm bei 145° u. 300 kg/cm² gepreßte 1—2-mm-Scheiben verändern nach 15 Min. ihre Oberfläche, nicht aber die bei 155° oder 1,5—2 Min. gepreßten; CH_2O -Entw. fällt von 0,74 auf 0,55—0,37 mg/cm² bzw. von 0,85 auf 0,25%. Das Pressen bei bis 500 kg/cm², 5 Min./mm u. 155—165° erhöhte nicht mehr die Wasserfestigkeit; 155—165° geben Zers. u. Blason. — Nacherhitzen: bei 3 Min. bei 145° gepreßten, bis 48 Stdn. bei 80° nacherhitzte 2-mm-Scheiben sinkt die Wasseraufnahme von 2,9 auf 1,1%, die CH_2O -Entw. von 0,21 auf 0,09% bzw. von 0,236 auf 0,106 mg/cm²; beide steigen aber bei wiederholtem Auskochen wieder an: bei 2,2 Min. bei 155° gepreßten 1,5-mm-Scheiben war die Wasseraufnahme 2,7, sank nach 24std. Nacherhitzen bei 80—90° auf 0,5 u. stieg nach 5maligem 15 Min.-Auskochen auf 1,7%, analog die CH_2O -Entw. von 0,53 über 0,14 auf 0,34% bzw. von 0,59 über 0,155 auf 0,38 mg/cm². — Abkühlendes W. von 40, 60, 80 u. 100° Anfangstemp. ergibt nach 1 Stde. bei analogen Scheiben nachst. Wasseraufnahme: 0,29; 0,76; 1,16 u. 2,34%, CH_2O -Entw. 0; 0,017; 0,55 u. 0,178 mg/cm². — Mehrmaliges lstd. Abkühlen von 170 cm³ W. von 100° in 4 Min. bei 145—150° gepreßten Tassen selbst aus fast gleichartigen Preßpulvern gibt sehr verschieden geneigte, aber bei aufeinanderfolgenden Verss. geradlinige CH_2O -Kurven mit jeweils fast gleichen Werten; 24std. Nacherhitzen bei 85° dagegen sehr nah aneinander liegende Kurven; mittlere Werte für Quellung 0,16—0,38%, für CH_2O -Entw. 4—17 vor u. 1,4—1,75 mg nach dem Nacherhitzen (1,5 mg = 0,013 mg/cm²). — Nach

20 Kochungen von täglich je 15 Min. sinkt bei 3 Min. bei 145° gepreßten 2-mm-Scheiben die jeweilige CH₂O-Abgabe von 0,26 auf 0,14%, ist insgesamt 4,08%; am 3. Tag Glanzverlust u. Ribßldg., am 10. Tag Deformierung, am 20. Tag starke Brüchigkeit. — Nichtflüchtige Stoffe: bei 265 g zerkleinerten u. je 2 Stdn. ausgekochten Preßlingen steigt Ausbeute von 1,38 beim 1. auf 2,87 beim 3. u. fällt auf 1,95% beim 7. Vers.; Gesamtausbeute 15,3%. — *Methylenharnstoff*: Auskochen von 10 g Pulver mit 50 bis 100 cm³ W., Filtrieren nach 15 Min., Waschen u. Trocknen bei 50–60° usf.; 11,56 g beim 1. Vers., 6,64 g beim 5., insgesamt 0,418% CH₂O. (*Журнал Прикладной Химии* [J. appl. Chem.] 21. 644–54. Juni 1948. Leningrad, Wiss. Forschungsinst. für plast. Massen.) 391.7180

A. I. Kogan, *Über die Möglichkeit einer sekundären Anhydridbildung beim Entstehen von Glyptalharzen*. Durch kombiniertes Titrieren mit 0,25nNaOH u. NaOCH₃ nach SMITH u. BRYANT (J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 2452) sind (CO)₂O-Gruppen in Gemischen von *Phthal*- u. *Maleinsäure* (I) mit ihren Anhydriden bestimmbar; hierbei bleiben Estergruppen, z. B. im I-*Diäthylester*, unverseift. Bei analoger Unters. von Harzen dieser Anhydride mit *Glycerin* (II) oder *Äthylenglykol* (III) bei verschiedener Zus. ist fast stets ein (CO)₂O-Geh. nachweisbar, bes. (2,7–9%) bei Harzen mit Anhydridüberschuß, vor allem (9–17%) bei *Maleinsäureanhydrid* + II-Harzen, aber nur in III-Harzen proportional mit der Erhitzungsdauer (bes. bei starkem eigenem Säuregeh.), somit nur bei diesen eine sek. Anhydridbildg. neben der Veresterung.

Versuche: Harz bildg. bei 180° unter Mischen mittels CO₂-Strom; Verhältnis 1:1; 1,5:1; 1:1,5; Dauer 0,5–20 bei *Phthal*-, 1–40 Stdn. bei *Maleinsäureharzen*. Gesamtsäurebest. von 0,5–1 g Harz in 10–15 cm³ Pyridin mit wss. NaOH. Zur Anhydridbest. werden 1,5 g Na in 13 cm³ CH₃OH mit Aceton + CH₃OH (dest. bei 56–65°) auf 250 cm³ verd. u. das Harz in 10–20 cm³ Aceton (+ Phenolphthalein) gelöst. (*Журнал Прикладной Химии* [J. appl. Chem.] 21. 676–80. Juni 1948.) 391.7182

Kurt Thinius, *Linearpolykondensate. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung in der Industrie der plastischen Massen*. Die Verarbeitung von Polyamidlgg., die Verwendung von Lösungsmitteln, Quellmitteln, Weichmachern, die Verformung von Schmelzen sowie die trockene Verarbeitung durch Pressen, die Anwendung des Spritzgusses werden für die einzelnen Handelssorten besprochen, wobei Vorteile u. Nachteile der Verff. u. Prodd. angegeben werden. Die üblichen Prüfverff. geben bei *Igamid U* z. T. nur Anhaltspunkte. Die Anwendung der Polyamide wird durch eine Übersicht erläutert. (Kautschuk u. Gummi 2. 83–86. März 1949.) 134.7184

Kurt Thinius, *Weichmachungsmittel für Linearpolykondensate*. N-haltige Linearpolykondensate (Polyamide, Polyurethane) erfordern bei der Weiterverarbeitung als Kunststoffrohstoff die Mitverwendung von solchen Weichmachungsmitteln, die OH-, SH- oder NH₂-Gruppen enthalten, wie alicycl. Alkohole mit mehr als 8 C-Atomen u. genügend hohem Kp., Carbinole der Formel RCH₂OH, in der R ein mehrkerniges Radikal ist, Isododecylphenol, Trikesylphosphat, 4-Oxydiphenylsulfon, Diphenylolpropan, Ester aus Monocarbonsäure mit mindestens 6 C-Atomen u. mehrwertigem Alkohol (Ricinusöl + Propylenglykol-1,2, 1 Stde. auf 180° erhitzt), Ester der 2,5- oder 3,5-Dioxybenzoesäure mit Diolen, Ester aliphat. Alkohole von C₆–C₈ mit p-Oxybenzoesäure. Als Äquivalent der OH-Gruppe können die NH₂- bzw. NH-Gruppe gelten (Antranilsäure, Aminophenylelessigsäure, p-Aminodiphenylcarbonsäure). Eine Steigerung der Weichmacherwrkg. erfahren OH-haltige Verb., die im Mol. ein Halogenatom als weiteren Substituenten enthalten [3-Chlorpropylenglykol-(2)-phenyläther-(1), 3-Dichlor-2-monoxytetrahydrofuran, Monochlordioxytetrahydrofuran]. Lactame haben sich als wirksame Weichmacher erwiesen. Auch Sulfonamide sind brauchbare Weichmacher. (Kunststoffe 38. 108–10. Mai/Juni 1948. Rodleben.) 253.7184

Pittsburgh Plate Glass Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Alphonse Pehukas, Akron, O., V. St. A., *Zusammengesetztes Titandioxyd-Metalloxyd-Pigment*. Man verdampft TiCl₄ u. läßt das verdampfte Prod. durch die poröse M. des Oxydes eines anderen Metalles treten, wobei man ein Oxyd verwendet, welches sich bei Berührung mit dem TiCl₄ chlorieren läßt. Bei der Rk. hält man die Temp. so hoch, daß eine Verdampfung des gechlorten Prod. möglich ist u. daß nur ein Teil des TiCl₄ mit dem Metalloxyd in Rk. tritt. Das gebildete Dampfgemisch von TiCl₄ u. Metallchlorid entfernt man von der porösen M. u. bringt es mit O₂ zur Rk., so daß die Chloride in Oxyde umgewandelt werden. Man füllt z. B. Chromoxyd in grobkörniger Form in ein Gefäß u. läßt TiCl₄ bei 700° durch das Chromoxydbett treten, welches durch in der Ofenwandung untergebrachte Heizelemente auf 755–785° gehalten wird. Die Zers. wird bei 900° durch-

geführt, indem man vorerhitzte Luft im Parallelstrom einführt. Man erhält ein lichtgrünes Pigment, das 1,3% Chromoxyd enthält. (A. P. 2 437 171 vom 10/11. 1943, ausg. 2/3. 1948.) 819.7091

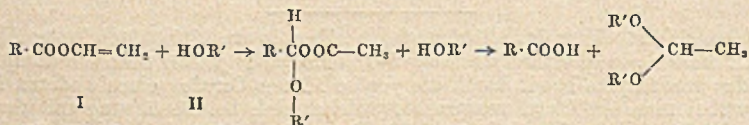
Insel-H-Corp., Brooklyn, übert. von: Howard E. Smith, Kew Gardens, N. Y., V. St. A., *Schiffsbodenanstrich*. Zur Verhinderung des Ansetzens von ein- u. mehrzelligen Mikroorganismen, Schnecken, Muscheln u. anderen Seetieren an eisernen Schiffsböden gibt man dem Anstrich einen Zusatz von *Phenylmercuriverbb.*, bes. von *Phenylmercuriborat*, *-salicylat* oder *-phthalat*, in Mengen von 10—100 (Gew.-Teilen) auf 100 Anstrichfarbe. Diese darf nicht stark sauer sein, kann aber im übrigen beliebige Zus. haben. Bes. wirksam ist dieser Zusatz bei Anstrichfarben, die *Ca*-, *Ba*-, *Sr*-, *Mg*-, *Al*- oder *Li-Chromat* enthalten. (A. P. 2 434 291 vom 4/9. 1942, ausg. 13/1. 1948.) 805.7093

William J. Rice, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines für Anstrichzwecke geeigneten Harzproduktes*. Man erhitzt Tallöl oder ein Gemisch von Tallöl u. Naturharz zusammen mit Kalk so lange u. bei so hohen Temp., daß ein harzartiges Prod. gebildet wird. Als Schaumverhütungsmittel wird eine kleine Menge Borax zugefügt, der selbst an der Rk. nicht teilnimmt. Diese wird in Ggw. eines fl. KW-stoffes in einem mit Rückfluß versehenen Gefäß vorgenommen. Das harzartige Prod., welches mit W. u. fl. KW-stoff eine gleichförmige Dispersion bildet, kann unmittelbar Farben u. Lacken einverleibt werden. Man erhitzt z. B. 570 (Gew.-Teile) Tallöl u. 420 Naturharz 45 Min. auf 400° F (204° C), fügt 10 Borax zu u. erhitzt weiter auf Temp. zwischen 450 u. 500° F (232 u. 260° C), währenddessen man 114 Kalk zugibt. Zu 30 so gebildeten Harzes fügt man 30 W. u. erhitzt, bis sich eine viscosa Emulsion gebildet hat, die mit mehr W. u. mit Bzn. (mineral spirits) weiter verd. werden kann. (A. P. 2 448 621 vom 10/4. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 819.7117

* Leendert Zoutewelle, *Harzlack*. Eine gemeinsame Lsg. eines Harzes u. eines trocknenden Öls in einem organ. Lösungsm. wird in einer schwach alkal. Lsg. von Schellack emulgiert. Man löst z. B. 1 g Sandarak, 5 g Acaroidharz, 1 g Tungöl u. 0,5 g gekochtes Leinöl in einem Gemisch von 35 g A. + 15 Propanon u. emulgiert diese Lsg. in einer solchen von 70 g 5% Schellack, in 2%ig. wss. Boraxlsg. emulgiert. (Holl. P. 61 650, aug. 15/9. 1948.) 805.7117

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: William B. Hapold jr., Arlington, und Alfred Stockfleth, North Arlington, N. J., V. St. A., *Herstellung einer gut spritzbaren Polyäthylenmischung*. Man mischt Polyäthylen mit 2—30, vorzugsweise 5—15 Gew.-% eines mikrokristallinen KW-stoff-Wachses (I) („Be-Square“, „Socony Vacuum“, „Petrosene B“, „Super Gem“, „Gem Yellow“, „Crown 500“) u. 0,1—10, vorzugsweise 0,5—3 Gew.-% eines Metallsalzes einer organ. Fettsäure mit 16—20 C (Zn-, Pb-, Ca-, Na-Stearat, Al-Mono-, -Di- oder -Tristearat, -Mono- oder -Dioxydstearat, Ce-Oxydstearat, weniger gut Zn-, Al-Oleat, Al-Palmitat, -Arachidat, Zn-Nonadecanoat, -Margarat) zweckmäßig oberhalb des F. des Polyäthylens auf der Walze oder im BANBURY-Mischer, zweckmäßig unter Zusatz eines Stabilisators (Phenol, arom. Amin, Aminkondensationsprodukte). Die Mischung dient zur Herst. von Filmen u. Schläuchen u. zum Umspritzen von Metalldrähten u. gibt glatte rißfreie Oberflächen bei der doppelten Spritzgeschwindigkeit. Nichtkristalline, z. B. pflanzliche Wachse u. Paraffin, geben diesen Effekt nicht. I kann auch, wenn auch mit geringerer Wrkg., allein angewandt werden; die fettsauren Salze allein dagegen sind unwirksam. (A. P. 2 448 799 vom 3/11. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 811.7117

Röhm & Haas Co., Philadelphia, übert. von: Willard J. Croxall, Bryn Athyn, und Harry F. Neher, Bristol, Pa., V. St. A., *Herstellung von Athracetaten*. Man läßt Carbonäurevinylester mit prim. oder sek. Alkoholen in Ggw. einer Hg-Verb. u. eines stark sauren Katalysators reagieren. Der Vorgang läuft gemäß nachstehender Gleichung.



I können sein: Vinylacetat, -propionat, -butyrat oder andere Carbonsäureester der allg. Formel R-COOCH=CH₂ (worauf R der organ. Rest einer Carbonsäure ist); II können sein: Methylalkohol, A., Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sek. Butyl-, Isobutylalkohols die verschiedenen prim. u. sek. Amyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Octadecylalkohole, Allyl-, Methallyl-, Crotyl-, Undecyl- u. Oleylalkohole, Benzyl-, Phenyläthyl-, Tetrahydrofurfurylalkohol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Hexa-

[41—77° C] zugegeben. Das Harz wird kalt zerkleinert u. mit Fasern, wie Baumwollflocken oder Asbestfasern, bei 150—250° F (66—121° C) vermischt u. auf Walzen zu Platten ausgezogen, die heiß zu vorgeformten Platten ausgestanzt oder kalt gesägt oder auf einer Brikettwalze vorgeformt werden. Ein solches Vorformverf. ist bei anderen Phenolharzen nicht möglich. (A. P. 2 449 876 vom 19/3. 1947, ausg. 21/9. 1948.)

811.7179

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Richard S. Schreiber, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Polyamiden hoher Doppelbrechung* durch Kondensation äquimolekularer Mengen einer Dicarbonsäure mit wenigstens 4 Ketten-C zwischen den COOH-Gruppen u. eines 1.2-(p,p'-Diaminodiaryl)-äthans der Formel $H_2N \cdot Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Ar \cdot NH_2$, worin Ar einen Phenyl-, Naphthyl- oder Biphenylenrest, der noch weiter substituiert sein kann, bedeutet. Andere polyamidbildende Stoffe können anwesend sein. Die Mischung wird auf 220—270° erhitzt, das W. entfernt, weitere 1 bis 2 Stdn. bei 270—290° u. endlich 2—5 Stdn. bei 270—290° erhitzt. — Ein Salz (I) aus äquimolekularen Mengen 1.2-(p,p'-Diaminodiphenyl)-äthan u. *Sebacinsäure* wird unter N_2 10 Min. auf 298° erhitzt, weitere 10 Min. im Vakuum bei 298° u. über 1/2 Stde. bei 346—375° erhitzt. Polymeres mit sehr hohem F. u. einer Doppelbrechung von mehr als 0,17. Man kann auch 100 I mit 100 Hexamethyldiammoniumadipat unter N_2 2 Stdn. auf 225° im Kessel, 1/2 Stde. unter N_2 bei Atmosphärendruck bei 235° u. 2 1/2 Stdn. im Vakuum bei 285° erhitzen. Opakes Polymeres, das bei 235—240° erweicht. (A. P. 2 451 695 vom 6/3. 1945, ausg. 19/10. 1948.)

811.7185

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Nestor Winston Flodin, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Polyvinyläthern* durch Kondensation von Polyvinylalkohol oder Polyvinylesteralkoholen mit cycl. α,β -ungesätt. Äthern wie Furan, Furfurylalkohol, dessen Estern, α,β -Dihydrofuran, Methylfuran, Furaerylsäure, Brenzschleimsäure, Pyran, Dihydropyran, 2.6-Dimethyl- γ -pyran, 2-Methyl-3-oxypyran, 2-Methyl-3-acetoxypyran, Pyromekonsäure, 3-Acetoxypyron, 2-Methylol-5-oxypyron, α,α' -Dimethylfuran, Furfurilsäure u. deren Estern, Cumaron, Dimethylcumaron, 1.2-Epoxypropen-1, 2-Methyl-4.5-dihydrofuran, Divinylendioxyd, Vinylen-o-phenylendioxyd. Die Rk. erfolgt schon bei Raumtemp., wird aber durch Temp.-Steigerung (100—200°) vervollständigt. Die Polyvinyläther, die bei der Rk. von 17 bis über 80% der OH-Gruppen mit Dihydropyran erhalten werden, sind in 90%ig. HCOOH lösl., in allen sonstigen organ. Lösungsmitteln u. W. unlöslich. Die höher umgesetzten Äther werden durch W. u. Methanol sehr wenig gequollen, durch Ae., Eisessig u. Lösungsmittel cycl. Struktur beträchtlich gequollen. Polyvinyläther mit nur 20% mit Dihydropyran verätherten OH-Gruppen werden durch Methanol stark, durch W. etwas u. durch sonstige organ. Lösungsmittel kaum gequollen. Die Reaktionsprod. von Polyvinylalkohol mit Furan u. anderen Furfylverb. sind in W. u. den üblichen organ. Lösungsmitteln unlös.; man kann sie bei 165° mit Glycerin, Glykol u. Polyglykolen zu zähen, biegsamen, lösungsmittelfesten Gegenständen unter Druck formen. Die Polyvinyltetrahydropyryl-äther sind gute *Klebstoffe* für Glas, Holz u. Metall, bes. wenn sie bei über 100° unter Druck verarbeitet werden. — 9,5 g Polyvinylalkohol, 12,5 g Dihydropyran u. 2 g NH_4Cl werden in 200 g Dioxan mehrere Stdn. am Rückfluß gekocht. Es bildet sich ein gequollenes gelartiges Prod., das in Methanol gegeben wird. Das erhaltene Pulver wird 2mal mit kochendem Methanol extrahiert u. bei 70° über Nacht getrocknet. Braun. — Man löst 43 g Polyvinylacetat in einer Mischung von 84 g Dihydropyran u. 200 g Methanol u. kocht 6 Stdn. am Rückfluß unter Zusatz von 17 g konz. HCl. Man gießt die dicke M. in W. u. extrahiert den Nd. mit heißem leicht alkal. Wasser. Das Harz wird 48 Stdn. bei 70° getrocknet, es ist hart u. leicht gelbbraun; 7% der OH-Gruppen sind noch verestert, 17% veräthert; es wird mit 20 Gew.-% Glycerin zu einem zähen, biegsamen, transparenten, gelben Stoff geformt. (A. P. 2 448 260 vom 16/10. 1944, ausg. 31/8. 1948.)

811.7187

Robert Soder, Die Silicone, Siliciumorganische Kunststoffe. Zürich: Novaelectric-A.-G. Publikationsdienst 1947. (59 S. m. 17 Abb.)

A. M. Wittfoht, Kunststofftechnisches Wörterbuch. München: Carl Hanser. 1948. (316 S. m. 40 Abb. u. 32 Taf.) DM 12,—.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

A. Springer, *Über die Kinetik der Vulkanisationsreaktion*. Vers., die Kautschukvulkanisation von der reaktionskinet. Seite her zu klären. Die experimentellen Unterlagen sind aus der Literatur gesammelt. Die Rk. S-Kautschuk entspricht der 0. Ordnung

u. folgt der Geschwindigkeitsgleichung $-\frac{d(S)}{dt} = k \cdot (S_0)$. Der Temp.-Koeff.

errechnet sich zu 2,7—2,8. Zusatz von Metalloxyden kann die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl positiv wie negativ beeinflussen. Organ. Beschleuniger können verschiedenartig einwirken u. lassen sowohl auf Rkk. 0. wie 1. Ordnung schließen. Ihre Wrkg. ist katalytisch. Für die meisten Beschleunigergruppen wurde der Temp.-Koeff. zu 2,0 bis 2,7 bestimmt, woraus Aktivierungsenergien zwischen 22000—34000 cal/Mol zu errechnen sind, gegenüber 34600 bei der Vulkanisation ohne Beschleuniger. Für Vulkanisation in Lsg. liegt wenig experimentelles Material vor. Die Art des Lösungsm. ist von großem Einfl. auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit. (Mh. Chem. 78, 200 bis 216. März 1948.) 407.7226

C. M. Hull, Louis A. Weinland, S. R. Olsen und Wesley G. France, *Schwefelbindung in Vulkanisaten*. Die früher (HULL, OLSEN u. FRANCE, C. 1947, 547) gemachte Annahme, daß die Querverbindung bei der Schwefelvulkanisation mittels Mercaptoaddition an Doppelbindungen vor sich geht, ließ sich mit aliph. u. arom. Dimercaptanen an GR-S (I) u. *Naturkautschuk* (II) bestätigen. Eingehend untersucht ist die Vulkanisationswrkg. (die Rk. zwischen I u. den Dimercaptanen von kleinem Mol.-Gew. vollzieht sich sehr leicht, mit II langsamer), von aus Glykol mit P₂S₅ dargestelltem *Äthylendimercaptan*, (Kp.₇₀₀ 144—146°, n_D²⁰ 1,5557), von *Tri-, Tetra-, Penta- u. Dekamethylendimercaptan*, letzteres aus dem Dibromid mit 70%ig. NaHS in A., Kp._{12,7} 163—164,5°, von *Bis-[2-mercaptoäthyl]-äther*, von *Bis-[2-mercaptoisopropyl]-äther* u. von aus C₆H₄(SO₂Cl)₂ (1.3) mit Zn u. H₂SO₄ hergestelltem *1.3-Dimercaptobenzol*, (Kp._{12,7} 118,5—119°). Bei weiterer Behandlung zeigen diese Vulkanisate beträchtliches Dehnungsvermögen. Dies u. die Gelierung von Zementen von I wie auch viel langsamer von II durch die Dithiole gibt der Annahme der Mercaptoadditionsrk. weitere Stützen. (Ind. Engng. Chem. 40, 513—17. März 1948. Columbus, Ohio State Univ.) 101.7226

Cachtem, *Die Herstellung weißer und hellfarbiger Gummierzeugnisse*. Auf die Verwendung heller Naturkautschukqualitäten, heller Füllstoffe u. Weißpigmente wird hingewiesen, die Vorteile u. Nachteile der einzelnen anorgan. Farbstoffe werden besprochen u. die Schwierigkeiten bei der Entw. u. Einführung organ. Farbstoffe erwähnt. (Gummi u. Asbest 2, 79—81. April 1949.) 134.7228

L. O. Amberg, *GR-S-10 verglichen mit GR-S in verschiedene Füllstoffe enthaltenden Vulkanisaten*. Das in der Industrie als *Kolophoniumkautschuk* (rosin rubber) bezeichnete GR-S-10 (Butadien-Styrol mischpolymerisiert in Ggw. der Na-Seife eines speziell zersetzten Kolophoniums, Dresinate 731) wird vorteilhaft für schwarze Reifen verwendet. Wie jetzt gezeigt wird, hat es auch in Ggw. anderer Pigmente als hartem Ruß Vorteile gegenüber GR-S. Ein Vulkanisat von GR-S-10 mit hydratisiertem Al-Oxyd, Ca-Silicat, gefälltem CaCO₃, ZnO oder feinem Thermalruß als Füllstoffen zeigte gegenüber GR-S eine wesentliche Zunahme an Dehnungs- u. Reißfestigkeit sowie an äußerster Verlängerung. Außer bei CaCO₃ gab GR-S-10 im allg. etwas geringeren Modul u. Härte als GR-S. Während das Dehnungsvermögen bei den aus beiden Polymeren hergestellten, nicht weichgemachten Kompositionen etwas geringer war als bei solchen, die Staybelitharz oder ein Cumaron-Inden-Harz als Weichmacher enthalten, so ist der Unterschied zwischen GR-S-10 u. GR-S noch ausgeprägter. Beim Altern durch Erwärmen an der Luft u. meist auch nach Behandlung mit sd. W. behielt GR-S-10 seinen Vorteil vor GR-S. (Ind. Engng. Chem. 40, 487—94. März 1948. Wilmington 99, Del., Hercules Powder Co.) 101.7236

W. Toeldte, *Neuere Hilfsmittel zur chemischen Prüfung von Gummi und Kunststoffen*. Es wird ein neuartiger Luftkühler angegeben u. ein Einsatzrohr für Hebergefäße beschrieben, mit deren Hilfe längere Extraktionen, z. B. von Phenolharzpreßmassen, gefahrlos durchgeführt werden können. (Kautschuk u. Gummi 2, 81—82. März 1949.) 134.7248

W. Späth, *Kritisches zur Rückprallhärte*. Beim Rückprallvers. können nur Stoffe mit gleichem Elastizitätsmodul verglichen werden. Die Bezeichnung „Rückprallhärte“ sollte besser durch „innere Dämpfung“ ersetzt werden. Eine neue Dämpfungsskala für Ponderschlaggeräte wird angegeben. (Gummi u. Asbest 2, 57—60. März 1949.) 134.7248

Howard Tint und Charles W. Murray, Salinas, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Kautschuk aus dem Guayulestrauch*. Der wie üblich zerkleinerte Strauch wird mit einem vorteilhaft wasserlös. Lösungsm. wie Aceton (A., Methanol) extrahiert, wobei 5% eines Harzes herausgelöst werden. Der Kautschuk wird dann wie üblich mechan. abgetrennt; er ähnelt Heveakautschuk mehr als die bisherigen Guayulekautschuksorten. (A. P. 2 459 369 vom 13/1. 1947, ausg. 18/1. 1949.) 811.7223

Rubber Stichting, Amsterdam, übert. von: Carel Koningsberger, Delft, Holland, Herstellung von homogenem Chlorkautschuk. Kautschuk, Guttapercha oder Balata wird bei Temp. unter ca. 10° mit SO_2Cl_2 gemischt u. bei höherer Temp. (40 – 60°) umgesetzt, wobei Derivv. von ca. 5 – 50% Cl entstehen. — 10 g eines plastizierten Sheetkautschuks werden in 200 cm^3 Bzl. gelöst, auf 6 – 7° gekühlt u. 6 cm^3 kaltes SO_2Cl_2 tropfenweise eingerührt; die Mischung wird unter langsamem Durchleiten von N_2 bei 40 – 60° 3 Std. gerührt. Nach Abtreiben des Flüchtigten bei 40° u. red. Druck erhält man eine plast. kautschukartige M. mit $23,6\%$ Cl. 100 (Gew.-Teile) davon, 20 MgO , 5 Kolophonium werden 15 Min. bei 100° erhitzt, wobei eine vulkanisierten Kautschuk ähnliche, jedoch ölfestere M. entsteht. (A. P. 2 448 809 vom 1/10. 1945, ausg. 7/9. 1948. Holl. Prior. 29/7. 1944.) 811.7225

Expanded Rubber Co. Ltd., übert. von: Richard Anderson Kirby, Croydon, England, Herstellung von Hartkautschuk. Die mit Natur- oder Kunstkautschuk hergestellte Hartkautschukmischung wird zunächst bis zu Weichkautschuk vulkanisiert, z. B. durch Heißpreßvulkanisation in der Form, durch Anwendung eines Ultrabeschleunigers bei Raumtemp. oder durch Heizen in einem Hochdruckautoklaven, vorzugsweise unter einem Gasdruck von 40 lbs./sq. in. Die Weichkautschukmasse wird nun im Hochdruckautoklaven bei einem hydraul. Gasdruck von 1000 – 4000 lbs./sq. in. zu Hartkautschuk vulkanisiert, wodurch H_2S -Entw. verhindert u. die Vulkanisationsdauer herabgesetzt wird. (A. P. 2 449 390 vom 25/1. 1946, ausg. 14/9. 1948. E. Prior. 29/1. 1945.) 811.7227

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Herman E. Schroeder, Wilmington, Del., V. St. A., Verwendung von Phenolkautschuk als Bindemittel. Phenolkautschuk (I) erhält man aus Phenolen u. Kautschuk in Ggw. von H_2SO_4 oder anderen Katalysatoren. Man mischt Lsgg. von I mit Lsgg. von Resolen aus einkernigen mehrwertigen, bes. 2wertigen Phenolen u. Aldehyden, bes. HCHO, oder man mischt wss. Dispersionen dieser Stoffe, bes. solche, die mit zu 90% vernetzten Polyvinylestern hergestellt sind. — Man walzt 3000 (Gew.-Teile) Smoked Sheet bei 70° weich, gibt 1300 Micronex-Ruß u. 600 Phenol zu, kühlt die Walzen, gibt 200 Ruß u. $67,5\text{ H}_2\text{SO}_4$ zu, heizt auf 116 – 125° u. walzt, bis das Prod. seine Klebrigkeit verliert. Man neutralisiert das Reaktionsprod. durch Zusatz von 150 ZnO . 250 dieses I löst man in 2250 Xylol. Zu 40 dieser Lsg. rührt man 8 einer 25% ig. Lsg. eines Resorcin-HCHO-Resols in n-Butanol. Zu der Lsg. gibt man 2 einer 10% ig. Lsg. von Hexamethylentetramin in CHCl_3 . Das Resol erhält man durch Lösen von 24 HCHO in 162 n-Butanol mit $0,24\text{ KOH}$ u. Einrühren bei 20° von 30 Resorcin u. 1 25% ig. Lsg. von H_3PO_4 in Alkohol. Das erhaltene Lösungsgemisch dient zum Verbinden von Kunstseide, Nylon oder Baumwolle mit Natur- u. Kunstkautschuk. Man verwendet zweckmäßig 25 – 90 Gew.-% I in der Mischung. (A. P. 2 449 180 vom 21/6. 1945, ausg. 14/9. 1948.) 811.7229

Pennsylvania Industrial Chemical Corp., Clairton, übert. von: Frank W. Corkery, Crafton, Pa., V. St. A., Regenerieren von Kunstkautschuk (Buna, Neopren, Thiokol) und Naturkautschuk. Man mischt den Kautschuk mit einem Öl aus 20 – 80% roher Solventnaphtha (Kp. 165 – 185° , Anilinpunkt 20 – 22°) u. 80 – 20% eines arom. Öls (I) des Koksofenleichtsöltyps (Kp. 220 – 350° u. mit einem Anilinpunkt unter 25° , vorteilhaft unter 22°) z. B. bei einem Druck von 200 lbs./sq. in. , wobei das Öl leicht in die Kautschukmasse eindringt, sie quillt u. plast. macht. I sind die „Resolve“-Öle, beim Cyclisieren u. bei der H-Abspaltung von aliph. KW-stoffen zurücklaufende Öle, die reich an dimolaren Verb. z. B. der Diphenylreihe u. ihren Alkyl- u. Alkenylsubstitutionsprod., sind. Polymerisierbare Ungesättigte werden aus I durch Wärmepolymerisation u. nachfolgende Dest. entfernt. Man nimmt von dem Regenerieröl 5 – 15 (Gew.-%) für Kunstkautschuk vom Buna S-Typ, 15 – 25 für solchen vom Perbunan-Typ u. 2 – 5 für Naturkautschuk. (A. P. 2 449 879 vom 26/2. 1944, ausg. 21/9. 1948.) 811.7237

Pennsylvania Industrial Chemical Corp., Clairton, übert. von: Frank W. Corkery, Crafton, Pa., V. St. A., Plastiziermittel für Kunstkautschuk (Perbunan, Buna S, Neopren, Thiokol), bestehend aus gereinigtem arom. Ölen, die möglichst frei von höheren Polymeren als Dimeren sind, aus Verb. aus Koksofenleichtsöl bestehen, mit Kp. 220 – 350° u. einem Anilinpunkt nicht über 25° , u. die mindestens eine Verb. der Formel $\text{R}_x\cdot\text{P}\cdot\text{A}_y\cdot\text{P}\cdot\text{R}_x$ enthalten, worin P Phenylen, A eine aliph. Gruppe, R Alkyl oder Alkenyl u. x eine Zahl von 0 aufwärts u. y eine Zahl einschließlich 0 u. 1 bedeutet, für die als Beispiel Diphenyl, Dibenzyl, Ditolyl, Phenylstyrol genannt sind (vgl. die Herst. dieser Stoffe unter I in A. P. 2 449 879; vorst. Ref.). (A. P. 2 449 928 vom 26/2. 1944, ausg. 21/9. 1948.) 811.7237

Pennsylvania Industrial Chemical Corp., Clairton, übert. von: Frank W. Corkery, Crafton, Pa., V. St. A., Plastiziermittel und Klebrigmacher für Natur- und Kunst-

kautschuk (Buna S, Perbunan, Neopren, Thiokol), bestehend aus einer Mischung von *Cumaron-Inden-Polymeren* (F. ca. 25—120°), die höher polymer sind als dimer, u. dem in A. P. 2 449 928 (vgl. vorst. Ref.) als Plastiziermittel genannten Öl, wobei der Anilinpunkt dieser Mischung unter 30° liegen soll. (A. P. 2 449 929 vom 26/2. 1944, ausg. 21/9. 1948.) 811.7237

Walter E. Burton, Engineering with rubber. New York: McGraw-Hill. 1948. (497 S. m. Abb. u. Diagr.) § 6,50.

—, Le caoutchouc dans la littérature anglo-américaine de 1940 à 1946. Paris: Soc. d'Éditions Techniques Coloniales. 1948. (334 S.)

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Jacques Le Magnen, *Physikalische und physiologische Charakterisierung von Riechstoffen*. Theoret. Studien über den Geruchssinn u. Erörterung der Möglichkeiten, ein Syst., ähnlich dem OSTWALDSchen Farbenkreis, aufzustellen, auf Grund dessen man in der Lage ist, gewünschte Riechstoffe ohne Empirie herzustellen. (Ind. Parfümerie 3. 170—74. Juni 1948.) 407.7260

Jean Garnero, Louis Bénézet und Georges Igolen, *Chemische Zusammensetzung des brasilianischen Pfefferminzöls (Mentha arvensis D. C. var. piperascens, Malinvaud)*. Studie über die freien leichten Alkohole. Die brasilian. Pfefferminzkulturen lieferten 1943 bis 1944 eine Ölmenge von 350 t. Im entmentholierten Öl werden folgende leichten Alkohole (frei) mit Sicherheit festgestellt: A., n-Butanol, d-Pentanol, Isobutylcarbinol, Hexen-3-ol-1, d-Äthyl-n-amylcarbinol. Wahrscheinlich vorhanden sind: CH₃OH, Methyl-3-pentanol-1, n-Hexanol. Nicht feststellbar: Vinyl-n-amylcarbinol. (Ind. Parfümerie 3. 353—59. Nov. 1948.) 407.7266

Raymond Dulou, *Die Riechstoffe der Terpenreihe*. Literaturzusammenstellung über Eigg. u. Darst. von Gliedern der Terpenreihe (C₁₀), soweit sie als natürliche oder künstliche Riechstoffe Bedeutung haben. Die Zusammenstellung ist in die Klassen: KW-stoffe, Alkohole, Ketone, Aldehyde u. Terpenoxyde unterteilt. (Ind. Parfümerie 3. 4—8. Jan. 1948.) 407.7272

Gustavo Maranca, *Der Riechstoff der Blätter der Mairose*. Aus den Blättern von Mairosen (dornige Varietät) konnte Vf. durch Extraktion mit Trichloräthylen einen wachsartigen Körper isolieren, der nach Behandlung mit A. bei ca. 57° schmilzt. Hieraus war mit Lösungsm. eine zähe Fl. gewinnbar von hoher D. u. anfangs wenig angenehmem Geruch, der aber im Laufe einer Woche auffallend besser wurde. An die Beobachtungen schließen theoret. Betrachtungen über das Zustandekommen des Rosenduftes an. (Ind. Parfümerie 3. 360—61. Nov. 1948.) 407.7272

Edgar S. Lower, *Das Tetrahydrofurfurylacetat*. Die aus Tetrahydrofurfurylalkohol neuerdings in großen Mengen herstellbare Verb. ist eine farblose, stabile Fl., die mit W. in jedem Verhältnis mischbar ist. Auf ihre vorzüglichen Eigg. für die Herst. von Lippenstiften, Schminken u. Parfüms wird näher eingegangen. (Ind. Parfümerie 3. 325—27. Okt. 1948.) 407.7284

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

P. N. Schemjakin, *Zum Problem der Ausnutzung der natürlichen Kälte bei der Lagerung von Zuckerrüben*. Nach zahlreichen Verss. hat sich die Anwendung eines erzwungenen Luftkreislaufs mittels eines Ventilators in den Rübenmieten durch 2—4 enge, lange Rinnen als zweckmäßigstes Verf. zum Schutz der Zuckerrüben vor Kälteverderb erwiesen. Die Zuckerausbeute aus den eingemieteten Rüben beträgt 14,54%. Das Verf. ist jetzt in größerem Maßstab erprobt worden. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 22. Nr. 4. 12—14. April 1948.) 185.7408

M. Ja. Degtjar, *Die Verarbeitung abgelagerter Zuckerrüben in der Diffusion*. Die Nachteile der Verarbeitung abgelagerter, teilweise schon verdorbener Zuckerrüben (starke Gasentw., Korrosion der eisernen Zylinder) lassen sich weitgehend vermeiden, wenn in den Diffuseur Kalkmilch eingeführt wird. Allerdings besteht dabei die Gefahr des Übergangs von Pektinstoffen in den Diffusionsaft. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 22. Nr. 4. 28—29. April 1948.) 185.7412

A. I. Wosstokow und W. D. Shilenko, *Die Krystalleinführung beim Verkochen des Ablaufs mit Zuckerkrystallbrei nach dem Verfahren von Prof. A. A. Schumilow*. Durch schnelles Auskrystallisieren des Zuckers aus übersätt. wss. Lsg. mittels künstlicher Schnellkühlung erhält man als Suspension feinsten Zuckerkrystalle eine Paste, die in den Sirup oder Ablauf bei Erreichen des erforderlichen Übersättigungsgrades unter

Vermeidung eines Überschusses über die Zahl der notwendigen Krystallkeime eingeführt wird. Vf. erläutern die Herst. der Krystallpaste in einem Vakuummischer. Die Paste enthält ca. 80% Zucker u. 20% W. u. hat D. 1,4. Für die Errechnung der Zusatzmenge wird eine Tabelle gegeben. (*Сахарная Промышленность* [Zucker-Ind.] 22. Nr. 4. 22—25. April 1948.) 185.7414

A. K. Kartaschow, *Zur Frage der Reinigung der Zirkulationserwärmer einer Zuckerfabrik*. Bisher wurden die Zirkulationserwärmer, bes. solche, die zur Erwärmung von Rohsäften gebraucht werden, mittels Sodalsg. oder unfiltrierten Saftes l. Saturation gereinigt. Vf. hat festgestellt, daß Säfte, gewonnen von Diffusoren bei niedriger Temp., versetzt mit Kalk, keine Ndd. in den Zirkulationserwärmern hervorrufen u. so die Reinigung der Erwärmer überflüssig machen. Außerdem erhält man dabei viel hellere Säfte. (*Сахарная Промышленность* [Zucker-Ind.] 21. Nr. 3. 32. März 1948. Kiew.) 385.7414

M. B. Jarmolinski, *Lichtelektrisches Kompensationscolorimeter zur objektiven Bestimmung des Färbungsgrades*. Vf. beschreibt die Grundlagen der colorimetr. Farbmessung u. ihre Anwendung auf Zuckersirupe, die bei zu starker Färbung entsprechend zu verdünnen sind. (*Сахарная Промышленность* [Zucker-Ind.] 22. Nr. 4. 30—32. April 1948.) 185.7474

Stearns-Roger Mfg., übert. von: **John E. Mason**, Denver, Colo., V. St. A., *Regelung eines umlaufenden Heizstroms für Krystallisiergefäße*. Das Krystallisiergefäß enthält einen rotierenden Wärmeüberträger, dieser ist mit Schaufeln u. Flügeln versehen, durch die die umlaufende Heiz- u. Kühlfl. geführt wird. In einem mit Dampf geheizten Röhrenkessel wird die Temp. der Umlauffl. geregelt. Die Temp. im Krystallisiergefäß wird selbsttätig in vorbestimmter Weise geregelt. Die Vorr. dient bes. zum Eindampfen von Zuckerlsgg. in Zuckerfabriken. (A. P. 2 448 538 vom 20/9. 1943, ausg. 7/9. 1948.) 833.7415

General Foods Corp., New York, N. Y., übert. von: **Roland E. Kremers**, Summit, N. J., V. St. A., *Künstlicher Ahornsirup*, bestehend aus den üblichen Zuckern, dessen typ. Aroma durch ein Reaktionsprod. von Zucker u. α -Amino-n-buttersäure erzielt wird. Die Stoffe werden bei 100—130° zur Rk. gebracht, wobei eine Karamelisation vermieden werden soll. Als Zucker dienen auch Pentosen (Xylose) u. Dextrose. 16 Einzelbeispiele für die Aromastoffe. (A. P. 2 446 478 vom 6/10. 1944, ausg. 3/8. 1948.) 823.7447

Günther Heydt, Rübensirup. Hildesheim: Ernst Heinrichs. 1948. (72 S. m. 17 Abb.)

XV. Gärungsindustrie.

G. Aufhammer, *Ergebnisse mehrjähriger Anbauversuche mit Braugerstensorten*. Mit Tabellen u. Abbildungen wird über erfolgreiche Züchtungen krankheitsresistenter Gerstensorten berichtet, die bes. gegen Mehltau- u. Rostbefall widerstandsfähig sind u. dabei im Kornertrag u. Roheiweißgeh. den Erfordernissen der Landwirtschaft u. der Brauwirtschaft genügen. Auch die Strohorgiebigkeit wurde zur Bewertung mit herangezogen. Eingehende Beschreibung der Anbauversuche. (Brauwissenschaft 1949. 1—6. Jan. Weihenstephan, Landessaatzuchtanstalt.) 163.7540

Henry B. Henius, *Bierbrauerei*. Ausführliche Beschreibung einer Bierbrauerei mit modernsten Einrichtungen in den V. St. A. u. kurzer geschichtlicher Überblick über die Bierherst. in Europa u. den V. St. A. — 8 Abbildungen. (Food Ind. 20. 116 bis 118. 206—09. Okt. 1948. San Francisco, Calif., V. St. A., General Brewing Co.) 121.7550

Fr. Kretschmer, *Sinnvolles Zusammenwirken von Biologie und Technologie für die Haltbarkeit des Bieres*. Im Hinblick auf die Umstellung von Getränken auf Molkenbasis auf solche auf Malzbasis fordert Vf. erhöhte Beachtung einer Erhaltung der Haltbarkeit der Getränke. An Hand von Untersuchungsbeispielen (Tabellen) wird auf die unbedingt erforderliche biol. Betriebskontrolle hingewiesen, ohne die alle techn. Neuerungen keinen Nutzen bringen. — Literaturhinweise. (Brauwissenschaft 1949. 20—23. Febr.) 163.7550

Hans Hompesch, *Über die Lebensfähigkeit von Typhus- und Paratyphusbakterien in Bier und Biersatzgetränken*. Eingehender Bericht über Verss. zur Feststellung, wie lange Keime der genannten Art in den Getränken überleben. Unter natürlichen Verhältnissen können die Bakterien mindestens 5—10 Wochen lebensfähig bleiben. Vf. fordert daher entsprechend der Prüfung von Trinkwasser auf Colibakterien zum

mindesten Desinfektionsmaßnahmen im Anschluß an die Bottich- u. Tankreinigung. Auch Abfüllverf. nach FEHRMANN mit gleichzeitiger Pasteurisierung sollten allg. eingeführt werden. — Tabellen. (Brauwissenschaft 1949. 17—19. Febr.) 163.7550

K. R. Dietrich, *Molkenhaltige Malzwürze als Grundstoff für die Bereitung eines Malz-Molke-Bieres*. Nach Darst. der Entw. bierähnlicher Getränke auf Molkenbasis gibt Vf. die Herst. von solchen Getränken, die durch alkoh. Vergärung mit *Saccharomyces lactis* erhalten werden, bekannt. Da diese den Milchzucker zu A. vergärende Hefe auch Maltose u. gegebenenfalls auch Glucose bzw. Glucose u. Fructose vergärt, wird die Herst. eines aus Malzwürze (5,4%) u. Molke (2,5%) in Verb. mit einer Hopfung erhaltenen bierähnlichen Getränkes beschrieben. Techn. Angaben. (Brauwissenschaft 1949. 26—27. Febr.) 163.7550

W. V. Cruess und C. R. Havighorst, *Die Weinherstellung in Californien*. Darst. des Standes der Technik der Weingewinnung in Californien u. kurzer geschichtlicher Überblick. — 10 Abbildungen, 2 Fabrikationsschemata. (Food Ind. 20. 85—92. April 1948. Univ. of California, Coll. of Agriculture.) 121.7554

Ottomar Menzel, *Die Bedeutung der technischen Analyse der Maischarbeit*. Ausführliche Hinweise auf den Zweck der Analyse, der in der Gleichmäßigkeit der Biere, in der sofortigen Anzeige einer auch ungewollten Änderung mit sofortiger Abhilfemöglichkeit u. in der leichteren u. zielbewußteren Arbeit bei beabsichtigter Änderung zum Zwecke von Verbesserungen gesehen wird. Bericht über einige prakt. Fälle. (Brauwissenschaft 1949. 24—25. Febr.) 163.7600

L. Deibner, *Jodometrische Mikrobestimmung des Eisens in Wein und Traubensaft*. Die Anwendung des Verf. für die Unters. der genannten Stoffe macht die Trennung des Fe von störenden Ionen, bes. von Cu⁺, Co⁺ u. PO₄^{'''}, nötig. Ausführliche Unters. lassen die folgende Arbeitsweise als empfehlenswert erscheinen: Der Eindamprückstand des Weines oder Traubensaftes wird verascht. Die weiße Asche wird in verd. HCl gelöst; nach Oxydation mit H₂O₂ fällt man die Metallionen mit Nitroso-β-naphthol. Der Nd. wird geglüht u. enthält Fe₂O₃, CuO u. CoO. Man löst die Oxyde in HCl, setzt NH₄-Salze u. NH₃ im Überschuß zu, filtriert das Cu- u. Co-freie Fe(OH)₃ ab, löst es in verd. HCl u. bestimmt es jodometrisch. Bei dieser Arbeitsweise, deren Ausführung im einzelnen mitgeteilt wird, stört H₃PO₄ erst bei Gehh. über 1 g/l; im allgemeinen beträgt der H₃PO₄-Geh. der zu untersuchenden Fl. nicht mehr als 0,6 g/l. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1125—42. Nov./Dez. 1948. Narbonne, Aude, Stat. Régionale de Recherches Viticoles et Oenologiques.) 397.7606

W. H. Nithsdale and A. I. Manton, *Practical Brewing*. 3. Aufl. London: Food Trade Press. 1947. (244 S.) Hans Vogel, *Die Bierhefe und ihre Verwertung*. 2. veränd. u. erw. Aufl. Basel: Wepf & Co. 1949. (VIII + 274 S. m. 9 Abb. u. 36 Tab.) sfr. 30,—.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

A. J. Carlson, *Das Bleichen von Mehl*. Vf. spricht sich gegen die Anwendung von NCl₃ zum Bleichen von Mehl aus, obgleich gesundheitliche Schäden bisher nur bei der Verfütterung an Tiere festgestellt werden konnten. Vf. schließt daraus auf die Möglichkeit von Gesundheitsschädigungen auch beim Menschen, wenn diese bisher auch nicht nachgewiesen werden konnten. (Food Ind. 20. 125. Febr. 1948.) 121.7670

D. B. Pratt jr., *Behandlung von Mehl mit Chlordioxyd*. Die Mühlenvereinigung der V. St. A. beantragt die gesetzliche Genehmigung der Verwendung von ClO₂ zum Bleichen u. Alterung oder „Reifung“ von Mehl an Stelle des jetzt allein zulässigen NCl₃ wegen zu großer (nicht genannter) Schwierigkeiten beim Arbeiten mit der letztgenannten Verbindung. Die Behandlung soll nach dem im E. P. 263 760 u. im A. P. 1 910 741 beschriebenen Verf. ausgeführt u. das ClO₂ aus NaClO₂-Lsg. u. Cl₂ entwickelt werden, wozu eine besondere App. in den Mühlen gebaut werden muß. Die Alterung mit ClO₂ erfordert bei optimaler Wrkg. nur 1/3—1/2 der Zeit u. Menge wie bei Verwendung von NCl₃, hierbei ist jedoch noch nicht die gleiche Bleichwrkg. wie mit NCl₃ erreicht, u. es ist ein Zusatz von Benzoylperoxyd zur Zerstörung der letzten Spuren von Carotinoidpigmenten nötig. (Food Ind. 20. 105. 213. 215. Okt. 1948. Chicago, Ill., Eckhart Milling Co.) 121.7670

—, *Die Bromatbehandlung von Mehl*. Zur künstlichen „Alterung“ von Mehl, die eine Lagerzeit von 6—8 Monaten ersetzen soll, ist zur Zeit in den V. St. A. eine Behandlung mit Bromaten üblich, die jedoch nach den gesetzlichen Bestimmungen nur dann ausgeführt werden darf, wenn der Proteingeh. (Trockengewicht) des Mehls mindestens 15% beträgt. Mehrjährige Erfahrungen der Mühlenindustrie ergaben, daß diese

Grenze zu hoch angesetzt ist, da dieser Proteingeh. nur bei wenigen Ernten erreicht wird, u. daß auch proteinärmeres Mehl diese Behandlung ohne Schaden verträgt. 50 Teile Bromat auf 1 Million Teile Mehl sind unschädlicher als die vielfach übliche Alterung mit NaCl , von gleicher Konzentration. (Food Ind. 20. 138. Mai 1948.)

121.7670

James J. Winston und Benjamin R. Jacobs, *Kontinuierliche Makkaronifabrikation*. Die früher in einzelnen, getrennt voneinander ausgeführten Operationen vorgenommene Herst. von Makkaroni- u. Nudelprodd. wird jetzt kontinuierlich in einem einzigen Maschinenaggregat ausgeführt. Hierzu werden zunächst stündlich 1000 lbs. Teig mit 26—30 (Teilen) W. von 70—140° F (21—60° C) auf 100 Hartweizenmehl oder -grieß (Sorten „Semolina“, „Farina“ oder „Durum“) hergestellt, in dem man die M. erst 10—15 Min. mischt u. dann 10—20 Min. knetet. Anschließend wird die M. bei 104° F (40° C) mit 2500—4500 lbs./sq. in. in die gewünschte Form (Röhrchen, Bänder, Sternchen, Buchstaben) gepreßt, geschnitten u. schließlich getrocknet (Temp. nicht angegeben. Der Referent). Meist wird der Teig noch vitaminisiert, wozu auf 100 lbs. Teig ein Gemisch aus 4—5 mg Vitamin B_1 , 1,7—2,2 mg Vitamin B_2 , 27—34 mg Niacin u. 13—16,5 mg Fe benutzt wird, das fertig gemischt u. in Tabletten für je 100 lbs. Teig geliefert wird. Man löst es in dem zum Anrühren des Teigs benutzten Wasser. (Food Ind. 20. 74—78. 232. März 1948. New York City, N. Y., Jacobs Cereal Products Labor. Inc.)

121.7672

Hans Walter Schmidt, *Ein neues Obstkonservierungsmittel. Wissenschaftliche und praktische Betrachtung über das „Obstabil“*. Das Präp. „Obstabil“ enthält ein Paraffin, das dem offiziellen reinen Paraffinöl des DAB. 6 gleichkommt, ist also physiol. einwandfrei. Das Obst, vornehmlich Äpfel u. härtere Kirschenarten (Knorpelkirschen), wird in eine wss. Obstabilemulsion eingetaucht, so daß sich ein feiner Überzug auf dem Obst bildet. Durch diese Art der Konservierung werden erreicht: Reifverzögerung u. dadurch Fäulnishemmung, Erhaltung der äußeren u. inneren Obstqualitäten, bes. auch des Vitamingehaltes. Äpfel bleiben auf diese Weise 6—7 Monate u. länger haltbar, Kirschen bleiben 10 Tage versandfähig. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 159—61. Juli 1948. Erlangen.)

149.7688

Hans Walter Schmidt, *Ein brauchbares, pharmakologisch indifferentes Konservierungsmittel für Fleischwaren*. Es handelt sich um die Tauchmasse „W 6“, die sich im Gegensatz zu dem Obstkonservierungsmittel „Obstabil“ (vgl. vorst. Ref.) zur Konservierung toter Zellen eignet. Dauerwurst zeigte bei halbjährigem Lagern einen Schwund von nur 5% (Verlust ohne Tauchmasse 10—12%). „W 6“ eignet sich vor allem für magere Fleischwaren, weniger für fettes Fleisch oder Speck. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 211—12. Sept. 1948. Erlangen.)

149.7750

E. Fuchs, *Neue Versuche über die Haltbarkeit bestrahlter Milch*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. II. 1019 referierten Arbeit. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 3. 15/1. 1948. Darmstadt, Starkenburger Milchliefervereinigung.)

149.7756

Dagmar Talce, *Untersuchungen an Säureweckern*. Insgesamt wurden 386 Säurewecker in 2 Versuchsreihen (die eine mit, die andere ohne „Muttersäure“) untersucht. Pasteurisierung der Milch in Reihe 1 auf 75° (30 Min.), in Reihe 2 auf 90° (30 Min.). Ob man bei 75° oder 90° pasteurisiert, die Entw. der Milchsäurebakterien hinsichtlich ihrer Säurebildungsfähigkeit ist dieselbe. Die Verss. ergaben weiter, daß nicht die Säuregrade als solche u. nicht die erforderliche Aromabldg. ausschlaggebend sind, sondern daß die Beschaffenheit der Milch für die gute Qualität des Säureweckers wesentlich ist. Darum ist in erster Linie auf die Auswahl fehlerloser Milch (in bakteriolog. Hinsicht u. bzgl. der Fütterungsgrundlage) zu achten. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 30—31. 12/2. 1948. Weihenstephan, Süddtsch. Vers.- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft.)

149.7756

W. Ritter, *Der Einfluß einiger Faktoren auf das Wachstum eines Stammes von Streptococcus thermophilus*. Streptococcus thermophilus (I) spielt als Bestandteil der zur Herst. von Emmentalerkäse benutzten Labe u. Kulturen eine große Rolle. I wird in seiner Entw. bes. durch Pepton WITTE u. Seidenpepton ROCHE gehemmt. Zum richtigen anaeroben Wachstum braucht I Lactose oder Saccharose. I wächst gut auf Milch, Oxalatmilchagar, Citratmilchagar u. gewöhnlichem Fleischwasseragar mit Lactose. (Schweiz. Milchztg. 72. 1946. Liebefeld-Bern, Eidgenöss. Milchwirtschaftl. u. Bakteriolog. Anst. — Ref. nach Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 20. 29/1. 1948.)

149.7760

Georg Roeder, *Schnellmethoden zur biologischen Prüfung der Milch*. Überblick über folgende Prüfungsmethoden: 1. Prüfung der angelieferten Milch auf ihren Frischzustand („Frigidol“-Probe nach ROEDER); 2. Prüfung der Milch auf bakterielle Ver-

unreinigungen (Reduktaseprobe); 3. Prüfung der Milch auf Veränderungen infolge von Sekretionsstörungen (Katalase-Thyromol.-Probe nach ROEDER; Katalaseprobe allein; Best. des Cl-Geh. der Milch; mkr. Prüfung); 4. Best. des Säuregrades nach SOXHLET-HANKEL; 5. Nachw. der Hoherhitzung der Milch mit dem *Hoherhitzungsreagens N 3* nach SCHWARZ. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 58—59. 11/3. 72—74. 25/3. 1948. Haunersdorf, Forschungslabor.) 149.7848

H. Grimm, *Verfahren zur sicheren Durchschnittsfettgehaltsermittlung*. Das neue Verf. beruht auf der anteilmäßigen Probeentnahme sämtlicher Anlieferungsmilchen. Sie wird mit einem eigens dazu geschaffenen Gerät (3 Abbildungen im Original; Hersteller: P. FUNKE & Co., Berlin) ausgeführt, welches an der Außenseite der Milchwaage angebracht wird. Beschreibung des Geräts u. der Messung. Meßgenauigkeit $\pm 0,05\%$. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 57. 11/3. 1948.) 149.7848

—, *Die Fettgehaltsbestimmung in Magermilch, Buttermilch, Sirte (Molke), Zentrifugenmagersirte und Schotte*. Behandlung der Methodik der Fettgehaltsunters. von Magermilch, Buttermilch usw. u. Beschreibung der gebräuchlichsten Bestimmungsverf. (gewichtsanalyt. Meth. nach RÖSE-GOTTLIEB; acidbutyrometr. Meth. mit verschied. Butyrometertypen). Vgl. der nach den verschied. Modifikationen u. nach den einzelnen Bestimmungsverf. erhaltenen Werte bzgl. ihrer relativen Genauigkeit. — Um vergleichbare Werte bei der Beurteilung der Entrahmungsschärfe von Zentrifugen zu erhalten, wird die Einhaltung einiger Richtlinien vorgeschlagen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 20—21. 29/1. 1948.) 149.7848

G. Demmler, *Austauschstoffe für Amylalkohol und ihre Brauchbarkeit zur Fettgehaltsbestimmung nach Gerber in Milch und Molkereiprodukten*. Vf. prüfte als Austauschstoffe für Amylalkohol bei der GERBERSchen Fettgehaltsbest. in Milch u. Molkereiprod. folgende Fll.: *Amylato B*, *Bulacol farblos*, *Bulacol blau* u. *Drawin M (Bayamyl)*. Danach kann nur das letztgenannte (Kp. 116—129°, D.¹⁵₄ = 0,818) als vollwertiger Ersatz für Gärungsamylalkohol gelten. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 2—3. 15/1. 1948. Stuttgart, Württ. Milchversorgung A. G.) 149.7848

René Samson, Montreal, Quebec, Canada, *Herstellung von Makkaroni, Spaghetti oder Nudeln*. Dem Hartweizengrieß oder -mehl wird 0,1—5% Pektin, Algin oder Gelatine zugesetzt, um beim Fertigprod. eine möglichst kurze Kochzeit zu erreichen. Die Zusatzstoffe werden in aufgelöster Form, gegebenenfalls zusammen mit Fructose, Dextrose, Saccharose oder dgl., bei der Teigbereitung eingearbeitet. (A. P. 2 450 525 vom 4/8. 1946 ausg. 5/10. 1948. Can. Prior. 13/7. 1943.) 823.7673

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Rolland M. McCready, Harry S. Owens und William D. Maclay, Berkeley, Calif., V. St. A., *Isolierung von Pektinsäuren mit niedrigem Pektin Gehalt*. Als Pektin („pectin“) werden die Stoffe aus Industrie u. Handel bezeichnet, welche aus Pflanzenextrakten durch Fällung mittels Alkohol, Aceton oder metall. Salze ohne Änderung ihres natürlichen Methoxylgeh. gewonnen werden; unter Pektinsäuren („pectic acids“) sind mehr oder weniger vollständig entmethoxylierte Pektine zu verstehen, unter die pektinigen Säuren (I) („pectinic acids“) fallen alle diejenigen Derivv. des Pektins, deren Methoxylgeh. zwischen dem des Pektins u. dem der Pektinsäure liegt. Man behandelt wss. Lsgg. oder Extrakte niedrig methoxylierter I, die durch saure, alkal. oder fermentative Veresterung von Citrusfruchtschalen, Apfeltrestern usw. in bekannter Weise erhalten worden sind, mit H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₃PO₄ oder SO₂, wobei der p_H-Wert am Ende nicht über 2,3 hinausgehen darf. Es wird Fällung der I in der freien Säureform erzielt, diese werden aus der sauren Lsg. abgeschieden, vom Säureüberschuß durch Waschen mit W. befreit, bis der p_H des Waschwassers höchstens 2,2 beträgt. Das Prod. wird hierauf getrocknet. (A. P. 2 448 818 vom 14/9. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 819.7707

Hermann Ohler, Handbuch für die Konserventechnik. Anleitung zur Herstellung v. Obst-, Gemüse- u. Fleischkonserven. Stuttgart: Matthes. 1948. (163 S. m. Abb., mehr. Taf.) 8°. DM 7,50.

Georg Roeder, Leitfaden der Milchuntersuchung. (Nebst e. kurzen, zusammenfassenden Darst. d. Zusammensetzung u. d. Eigenschaften d. Milch.) Hildesheim: Heinrichs. 1948. (232 S. m. Abb.) = Molkereifachmann. T. 2, Bd. 1. DM 12,80.

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

K. Garber, *Über den Anbau von *Conringia orientalis* (L.) Andr. (Dum.) als Ölpflanze*. Die einjährige bzw. winterannuelle Crucifere *Conringia orientalis* (L.) ANDRZEJOWSKI, die im Juni blüht u. im August ausreift, wird im Gegensatz zu Raps u. Rüben nicht vom Erdflöhen befallen, kann jedoch stark durch *Botrytis* geschädigt werden.

Das Öl ist hellgelb, nicht trocknend u. gut als Speiseöl geeignet. Der Ölertrag betrug jedoch pro Hektar nur die Hälfte der aus Raps oder Rübsen geernteten Menge. (Bot. oecan. [Hamburg] 1. 38—48. Juli 1948. Hamburg, Staatsinst. für angewandte Botanik.) 273.7894

K. Täufel und A. Haydar Nazli, *Über den Einfluß der Refinement auf die Oxydationsempfindlichkeit olefinischer Fette und Öle*. Im Hinblick auf die starke Abhängigkeit der Vorgänge der Autoxydation olefin. Fette von ihren Begleitstoffen wird nach der Meth. des Durchleitvers. (jodometr. Ermittlung der gebildeten Peroxyde) der Einfl. verschied. Klärmittel untersucht. Bei Anwendung von Mitteln aus der Gruppe der Aluminium-Magnesium-Silicate (Clarit, Frankonit, Tonsil) werden bei Olivenöl der ursprüngliche Peroxydgeh. herabgesetzt u. die Autoxydationsgeschwindigkeit verzögert. Auch bei Verwendung von Präpp. akt. Kohle (Eponit, Esbit, Carboraffin) erfolgt Herabsetzung des ursprünglichen Peroxydgeh., die Autoxydation aber ist stark beschleunigt. Es wird vermutet, daß die Kohle an das Öl prooxygen wirkende Stoffe spurenweise abgibt. Aus den Erfahrungen werden die Folgerungen für die rationelle Anwendung der Klärmittel in der Fettindustrie theoret. u. prakt. erörtert. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 157—60. Aug. 1948. Potsdam-Rehbrücke, Inst. für Ernährung u. Verpflegungswissenschaft.) 294.7894

Richard Neu, *Zur Kenntnis des Kaffeecöles*. V. Mitt. *Der gesättigte Kohlenwasserstoff des Unverseifbaren*. (IV. vgl. Fette u. Seifen 51. [1944.] 343.) Im unverseifbaren Teil des Kaffeecöls wurde *n-Nonakosan* gefunden. (Pharmazie 3. 82—83. Febr. 1948. Leipzig, Univ., Inst. für Pharmazie.) 306.7894

Volker Hamann, *Beziehungen zwischen Sinnenprüfung, Peroxyd-, Aldehyd- und Säuregehalt verdorbenen Schweineschmalzes*. An Hand der Versuchsergebnisse von 40 Proben stark verdorbenen Schweineschmalzes wird festgestellt, daß beim Verderben das Sauerwerden keine ausschlaggebende Bedeutung hat. Ketonigkeit trat nicht auf. Die hohen Werte für die Peroxydigkeit bei gleichzeitiger Ephydrinaldehydigkeit werden so ausgelegt, daß nicht nur die olefin., sondern auch die gesätt. Fettsäuren dem autoxydativen Zerfall anheimfallen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 161—62. Aug. 1948. München, Dtsch. Forschungsanst. für Lebensmittelchemie.) 294.7896

F. B. Shorland und J. Russell, *Neuseeländische Fischöle*. IV. Mitt. *Beobachtungen über den Ölgehalt von Süßwasseraalen*. (Vgl. C. 1938, I. 3791.) Kurzflössenaale (*Anguilla australis schmidtii Ph.*) u. Langflössenaale (*Ang. dieffenbachii Gray*) aus neuseeländ. Binnen-gewässern weisen im noch nicht geschlechtsreifen Zustand einen mit der Körperlänge zunehmenden prozentualen Ölgeh. auf (7—17 bzw. 23%). Der Ölgeh. erwachsener Tiere ist unabhängig von der Körperlänge u. ziemlich gleichmäßig im Körper verteilt, während das Öl heranwachsender Tiere überwiegend im Schwanz lokalisiert ist. (Biochemie. J. 42. 429—33. 1948. Wellington, New Zealand, Marine-Dep., Fats Res. Labor.) 279.7898

R. R. Pereplettschik, *Die Ausnutzung der Grazen*. Wie Vf. zeigt, enthalten die Grazen (I), die Rückstände der Ölgewinnung aus Stockfischlebern, noch 20,3—37,9% Fett, 6,25—13,8% Eiweiß, 56,4—72,2% W. u. 920—1460 Einheiten an Vitamin A pro g Fett. Vf. macht Vorschläge zur Ausnutzung von I, die sich in Eis bis 7 Tage aufbewahren lassen. Der größte Teil von I wird am besten auf den Fangschiffen abgepreßt u. das gewonnene Öl-W.-Gemisch bei Temp. unter 10° aufbewahrt. Auch der Eiweißanteil von I läßt sich bei der gleichen Temp. lagern. Im Hafen wird sodann das Öl vom W. durch Zentrifugieren getrennt u. in Abhängigkeit von seinem Säuregrad medicin. oder techn. Zwecken oder der Nahrungsmittelindustrie zugeführt. Der Eiweißanteil kann zu Viehfutter, z. B. zu Fischmehl, verarbeitet werden. Falls keine Möglichkeit besteht, Eiweißstoffe von I auszunutzen, empfiehlt es sich, aus I auf den Fettsäureerlen des Landes ein an Vitamin A reiches Öl herzustellen, wozu eine „milde Alkalihydrolyse“ dienen kann. (Рыбное Хозяйство [Fischereiwirtschaft] 24. Nr. 8. 33—38. Aug. 1948. Allunions Wiss. Inst. der Fisch-Gesellschaft, Vitaminlabor.) 146.7898

A. A. Kiess, R. W. Bates und C. K. Wiesman, *Margarine ist widerstandsfähig gegen Tiefstemperturkühlung*. Umfangreiche Vergleichsverss. ergaben, daß Margarine, die 538 Tage auf —10° F (—23° C) gehalten wurde, in bezug auf Geschmack, Farbe, Konsistenz usw. unverändert bleibt. Die Verss. wurden mit 4 verschied. Sorten Margarine ausgeführt, deren Zus. angegeben wird, ebenso werden die ausgeführten Tests u. die Verarbeitung der Proben in der Versuchsküche vor u. nach der Kühlung ausführlich beschrieben. Margarine, die die gleiche Zeit bei 28 u. 45° F (—2 u. +7° C) gelagert wurde, war nicht mehr für den Genuß verwendbar. (Food Ind. 20. 110—12. 219. Mai 1948. Chicago, Ill., Armour & Co., Chem. Res. & Development Dep.) 121.7900

A. van der Werth, *Die neueste technische Entwicklung in der Herstellung von Seifen aus Kohlenwasserstoffoxydationsprodukten*. Überblick an Hand der deutschen Patentliteratur. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 299—301. 8/12. 320—22. 22/12. 1948.)

149.7906

Herbert Manneck, *Mersol und Mersolat*. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1949. I. 846.) Überblick über die Herst. von *Mersol*waschpulvern nach dem Temen- u. Sprühverf. unter Hinweis auf Patentsitate. Herst. von Feinwaschmitteln auf Mersolsäurebasis (Kombination von Mersolat mit waschakt. Stoffen wie Fettalkoholsulfonaten u. Fettsäurekondensationsprodd.) u. von fettfreien Waschmitteln vom Typ des „Hexawa“ oder „Kutil“ mit nur 2—3% Mersolsäuregehalt. Angaben über die Wasch- u. Schaumwrkg. von mersolathaltigen Waschpulvern. Erwähnt ist auch der Einsatz von Mersolat bei der Herst. von Industrie- u. Textilseifen. — Angabe von Rezepten. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 148—50. Juli 1948.)

149.7918

Georgia Leffingwell, *Grundlagen des Reinigens*. Einleitend werden die Forderungen besprochen, die an die Reinigungsverf. u. Reinigungsmittel für textile Zwecke gestellt werden müssen. Behandelt wird ferner die Frage der Washwrkg. der Seife von physikal. u. chem. Gesichtspunkten aus. Die Wirksamkeit eines Reinigungsmittels wird mit dem *Launderom* bestimmt, mit Hilfe dessen der Schmutz des verschmutzten Materials unter Anwendung von Standardbedingungen ermittelt werden kann. (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 3. 83—85. März 1949.)

104.7920

E. A. Leonard und A. R. Winch, *Geeignete Laboratoriumsmethode zur Bestimmung der Wirksamkeit textiler Reinigungsmittel*. Beschrieben wird eine laboratoriumsmäßige Arbeitsweise zur quantitativen Best. der Wirksamkeit von Reinigungsmitteln für textile Zwecke. Behandelt werden in diesem Zusammenhang die bisher üblichen Kriterien der Washwirkung. Eingegangen wird auf die Theorie u. die Grundlagen der Prüf-methode. Ferner werden der App. u. die Durchführung der Prüfmeth. eingehend geschildert. Die Ergebnisse der Washverss., die an Wolle mit verschied. Waschmitteln ausgeführt wurden, werden eingehend diskutiert. (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 2. 79—81. Febr. 1949.)

104.7942

H. A. Boskenoogen, *De scheikunde der oliën en vetten*. Chemische Monographiën, deel 1. Utrecht: N. V. A. Oosthoek's Uitgevers-Mij. 1948. (XI + 411 S. m. 29 Fig.) fl. 19,50.

Reinhard Lude, *Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen*. 2. verb. Aufl. Dresden, Leipzig: Steinkopf. 1948. (XI + 235 S. m. 62 Abb.) = Technische Fortschrittsberichte. Bd. 47. DM 14,—.

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

Wilhelm Hundt, *Über die Werkstoff-Frage bei Bleichapparaturen*. Allg. Ausführungen über den Einfl. des Baustoffes von Bleichapp. auf Aussehen u. Eigg. des Bleichgutes. Beispiele aus der Praxis werden angeführt. (Textil-Praxis 4. 123—25. März 1949.)

104.7954

Eugen Klenk, *Differenzen zwischen Forschung und Technik des Bleichens von Natur- und Kunstfasern*. Unters. über die Ursachen der Differenzen zwischen den Ergebnissen der angewandten Forschung u. der Technik des Bleichens von Textilfasern. An Hand zahlreicher Beispiele wird gezeigt, daß die Differenzen hinsichtlich der Ergebnisse der Unterss. von Bleichschäden, die an verschied. Stellen ausgeführt werden, auf gewisse Mängel u. Einseitigkeit der Verss., der Versuchsergebnisse u. der Verfahrensbeschreibungen zurückzuführen sind. (Textil-Praxis 4. 125—28. März 1949.)

104.7954

Hermann Baier, *Die Entwicklung der Leinenbleiche in Deutschland*. Ausgehend von der Rasenbleiche schildert Vf. die Entw. der Leinenbleiche. Als besonderer Markstein in der Entw. der techn. Bleichverf. wird die Peroxydbleiche erwähnt, auch auf das KORTE-Verf. wird hingewiesen. Das neueste Bleichmittel, das Natriumchlorit, dürfte in der Bastfaserbleiche in Zukunft eine wichtige Rolle spielen. (Textil-Praxis 4. 131—33. März 1949.)

104.7974

Emil Gminder, *Der deutsche Hanf*. Allg. Ausführungen über den Anbau, die Züchtung, die Eigg. u. die Verarbeitung des Hanfes in Deutschland. (Textil-Praxis 4. 90—92. März 1949. Reutlingen.)

104.7976

—, *Elektronenmikroskopie von Wollfasern mittels schrägbedampfter Abdrucke*. M. Swerdlow u. Gloria S. Seeman haben ein Verf. zur Unters. der Oberfläche von Wollfasern entwickelt. Auf eine Glasplatte wird eine dünne Schicht thermoplast. Materials gebracht, dann werden auf diese die Fasern gelegt, mit einer zweiten Glasplatte festgedrückt u. so gebacken. Nach Lösen der oberen Platte u. Abziehen der Fasern wird der Abdruck schräg bedampft. Dann kann er im Lichtmikroskop untersucht werden. Durch Flotieren auf W. kann die Lackschicht von der unteren Glasplatte abgehoben

u. im Übermikroskop untersucht werden. — Mit dieser Meth. wurden Änderungen studiert, die die Wolle durch verschied. chem. u. physikal. Eingriffe erleidet. (J. Franklin Inst. 246, 66—70. Juli 1948. National Bureau of Standards.) 317.7992

Konrad Agahd, *Ein Beitrag zur Chemie der Kunststoffe*. Behandelt wird eine Reihe den Papiermacher interessierender Polyplaste, deren Entwicklungsstufen geschildert werden. Vf. geht vom Cyan aus, gelangt über die Harnstoff-CH₂O-Harze zum Melamin. Besprochen werden fernerhin die Silicone. Auch Eiweißstoffe u. Kohlenhydrate finden Erwähnung. (Papier 3, 39—45. 13/3. 1949.) 104.8020

Karl Schmidt, *Anwendung der Gesetze der Trocknung und Lüftung auf die Gestaltung und Betriebsführung von Zellstoff- und Papier trockenmaschinen*. Die Erhöhung der Luftgeschwindigkeit der Trockenpartie macht eine Steigerung der Trockenleistung je Trockenflächeneinheit erforderlich. Die Wahl der Trockenbedingungen wird beschrieben. (Wbl. Papierfabrikat. 76, 259—60. Nov. 1948.) 104.8030

R. E. March, *Der Einfluß der stufenweisen Entfernung und Zufügung von Hemicellulosen aus Espenholzellulose auf die Zellstoffqualität*. Kurzreferat. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 945 referierten Arbeit. (Paper Trade J. 126. Nr. 8. TS 84. 1948. — Ref. nach Papier 2. 143. April 1948.) 104.8044

B. F. Stahl, *Das neutrale Natriumsulfitverfahren zum Aufschluß von Stroh für Wellpappen*. Als Vorteil des Verf. wird die Verringerung des Kalkbedarfes angeführt. Da infolge des Fehlens von Natronlauge die Hemicellulosen nicht herausgelöst werden, erhöht sich die Ausbeute. Die verbesserte Fabrikation u. die laufende Qualität sowie die Ergebnisse der physikal. Prüfungen aus verschied. Fabriken, die auf dieses Verf. übergegangen sind, werden besprochen. Aus den Angaben geht hervor, daß die Kosten für den Na₂SO₃-Aufschluß in den einzelnen Fabriken verschieden sind. (Paper Trade J. 126. Nr. 8. TS 83. 1948. — Ref. nach Papier 2. 142. April 1948.) 104.8044

W. W. Pigman und W. R. Sellak, *Eine Untersuchung über den Ursprung der Farbe von Kraftzellstoff*. Auf Grund von Unterss. wird festgestellt, daß der größte Teil der Färbung bei Kraftzellstoffen vom Ligningeh. abhängig ist. Die Kochbedingungen beeinflussen den Weißgeh. nur insofern, als sie sich auf den Restgeh. an Lignin (I) auswirken. Der höhere Weißgeh. des Laubholzkraftzellstoffs im Vgl. mit Nadelholzkraftzellstoff beruht nach Ansicht der Vf. auf der Entfernung einer größeren Menge von I aus dem Laubholz. Jedenfalls scheint die Anwesenheit latenter Farbstoffe im Nadelholz nicht die Ursache der Verfärbung zu sein. Zur Klärung der Frage wurde I zu Fichtenholzellulose u. teilweise chlorierten Fichtenspänen vor der Kochung gegeben. Es wurde ein gefärbter Zellstoff, der viel schwerer bleichbar war als der ohne vorherigen I-Zusatz erkochte, erhalten. (Paper Trade J. 126. Nr. 8. TS 84. 1948. — Ref. nach Papier 2. 143. April 1948.) 104.8044

M. J. Duclaux und A. M. Biget, *Dichte makromolekulare Stoffe im festen Zustand*. Um zu klären, ob u. unter welchen Bedingungen die D. eines festen makromol. Stoffes eine genau definierte Größe ist, wurden D.-Bestimmungen an Celluloseacetat in festem Zustande, in Cyclohexanon gelöst u. in Form wss. Gele ausgeführt. Es wurden hierbei keine meßbaren D.-Unterschiede gefunden, so daß im vorliegenden Falle keine merklichen Wechselwrgg. zwischen Quellungs- bzw. Lösungsm.-Moll. u. den Makromoll. des gelösten Celluloseacetats auftreten, was einerseits auf die Nichtionisierbarkeit des letzteren zurückführbar ist, zum anderen aber die Annahme bes. starker Deformationen u. Spannungszustände für die fadenförmigen Makromoll. notwendig macht, ohne damit die Ergebnisse völlig verständlich zu machen. Auf jeden Fall ist auch bei makromol. Stoffen unter bestimmten Verhältnissen die D. als eine genau definierte u. physikal. exakte Größe anzusehen u. bei allen Unterss. stets anzugeben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45, 137—40. Juni 1948.) 300.8046

—, *Mitteilungen der Textilnorm. Fachausschuß der Textilwirtschaft*. Normung der Stapelfasern. (Kunstseide u. Zellwolle 26, 180. Aug. 1948.) 104.8048

Otto Heimeran, *Untersuchungen über die Schmiegsamkeit von Baumwoll- und Zellwollfasern*. Einleitend wird auf die Bedeutung der Best. der Schmiegsamkeit von Textilfasern, bes. hinsichtlich der Weiterverarbeitung, hingewiesen. Kurz erwähnt werden direkte Messungen an der Faser sowie die direkte prakt. Beurteilung beim Spinnvorgang selbst. Anschließend geht dann Vf. auf die indirekte Messung der Retorsionskraft der Fasern am fertigen Faden ein. — Es wird versucht, mit Hilfe der Aufdrehmeth. des Fadens ein Kriterium für die Steifigkeit verschied. Zellwolltypen u. Baumwollen zu erhalten. Eine zu den Verss. verwendete Drehscheibe sowie die Meßvorrichtung u. die Durchführung der Verss. werden beschrieben. Unter anderem konnte festgestellt werden, daß im allg. die Zellwollfasern schmiegsamer sind als die Baumwollfasern. Weitere Einzelheiten werden diskutiert. (Textil-Praxis 4, 92—97. März 1949.) 104.8080

H. Rath und J. Luibrand, *Zur Bestimmung des Krumpfbetrags*.—Zur zahlenmäßigen Best. der Beeinflussung der Krumpfwerte durch die aufgebrauchte Feuchtigkeit bei verschied. Gewebeproben wurde eine Reihe von Geweben nach der Daehlerer Meth. behandelt. Die in Abhängigkeit von dem Feuchtigkeitsgeh. gemessenen Krumpfwerte sind kurvenmäßig ausgewertet. Aus den Kurvenbildern kann entnommen werden, daß die Krumpfwerte mit zunehmendem Feuchtigkeitsgeh. teilweise stark abnehmen u. dann bei Überschreitung eines gewissen Feuchtigkeitsbetrags wieder etwas ansteigen. — Weitere Einzelheiten werden besprochen. (Textil-Praxis 4. 134—35. März 1949. Reutlingen-Stuttgart, Dtsch. Forschungsinst. für Textilindustrie.) 104.8080

Josef Stadler, *Kritische Betrachtung der zur Bestimmung der Netzwerke gebrauchlichen Methoden*. Vf. gibt eine krit. Betrachtung der verschied. zur Bewertung von Netzmitteln vorgeschlagenen Methoden. Man unterscheidet rein physikal. Methoden u. solche, bei denen Textilgut in irgendeiner Form herangezogen wird. Zu der ersteren gehören die Ringabreißmeth., die Blasondruckmeth., die Best. der Steighöhe in Capillaren, die Best. der Tropfenzahl im Stalagmometer u. a. m. Besprochen wird die Beziehung der Oberflächenspannung zur Netzwerke. Weiter wird auf die Beschaffenheit des Textilmaterials eingegangen. Eingehend behandelt werden die mehr prakt. Prüfweisen, das Auflegeverf. u. das Tauchverfahren. Die Ergebnisse werden an Hand von 6 Kurvenbildern diskutiert. (Textil-Praxis 4. 128—31. März 1949. Ludwigshafen.) 104.8095

Helmut Brauckhoff, *Über eine Schnellmethode zur Wassergehaltsbestimmung von Papier*. Stechhygrometer der Firma WILH. LAMBRECHT, Göttingen, das bes. für die Feuchtigkeitsbest. in Papierballen geeignet ist. Einzelheiten über den App. werden beschrieben. — 1 Abbildung. (Papier 3. 56—57. 15/3. 1949.) 104.8096

August Noll, *Über die Bestimmung der Öl- bzw. Fettfestigkeit von Papieren*. Berichtet wird über das Wesen u. die Best. der Öl- bzw. Fettfestigkeit von Papier. Theoret. Grundlagen hierüber werden gegeben, u. ein Hilfsgerät für die Best. der Ölfestigkeit u. Ölaufnahme wird beschrieben. Die Versuchsergebnisse sind in 2 Tabellen zusammengestellt. (Wbl. Papierfabrikat. 75. 93—95. Sept./Okt. 1947.) 104.8097

August Noll, *Über die Bestimmung der Ölbenetzbarkeit von Papieren*. Unter Ölbenetzbarkeit versteht Vf. die Fähigkeit des Papiers, sich an der Oberfläche mehr oder weniger schnell mit Öl oder Fett zu benetzen. Gegenstand der Arbeit ist die Beschreibung eines App. u. einer Meth. zur Best. der Ölbenetzbarkeit. Die Prüfung besteht darin, daß die Papierprobe in geeigneter Weise auf die Oberfläche eines Oles gebracht u. die Zeit ermittelt wird, bis der Prüfling untertaucht. Die entsprechenden theoret. Gesichtspunkte werden besprochen. Es wird gezeigt, daß die Ölbenetzung vom Mahlprod. u. der Blattdichte abhängig ist. — Weitere Einzelheiten werden beschrieben. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 39—41. Febr. 1949.) 104.8097

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Hamline M. Kvalnes und Franklin S. Chance, Wilmington, Del., V. St. A., *Ausfüllen der Poren von Holz mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Reaktionsprodukt*. Man geht aus von einer wss. Lsg. von 1 Mol Harnstoff oder Thioharnstoff u. 4—5 Mol wss. Formaldehyd, welche mit Alkali auf pH 7—10,5 eingestellt u. danach auf 100—200° F (38—93° C) erhitzt wird. Danach werden das W. u. der überschüssige Aldehyd unter vermindertem Druck abdestilliert. Mit der erhaltenen Lsg. wird das Holz imprägniert u. danach getrocknet. (A. P. 2 452 200 vom 16/4. 1945, ausg. 26/10. 1948.) 808.8011

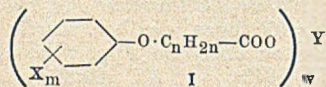
* Paper Patents Co., übert. von: Edward H. Voigtmann und John H. Bletzinger, *Imprägnierung von Papier*. Papier, das für die Zwecke der elektr. Isolation verwendet werden soll, wird mit einer wss. Lsg. von Asphalt in der Weise imprägniert, daß das Endprod. 4—18% Asphalt enthält. Außerdem kann noch ein Gemisch aus Wachs u. einem die Brennbarkeit verringernenden Salz zugesetzt werden. (Can. P. 448 590, ausg. 18/5. 1948.) 805.8037

Laurence R. B. Hervey, Concord, und Alvin C. Whitaker, Boston, Mass., V. St. A., *Herstellung von Schreibpapier durch Überziehen von Papier mit einem wasserlös. Überzugsmittel, welches 75 (Gew.-Teile) Polyvinylalkohol, 300 A., 300 W., 90 TiO₂-Pigment u. 64 Milchsäuresorbitester enthält u. dem 0,25 Saccharin zugesetzt wurden*. (A. P. 2 449 812 vom 27/8. 1945, ausg. 21/9. 1948.) 808.8037

E. F. Houghton & Co., übert. von: Hans G. Figdor, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Äthylcellulosemischung* aus etwa 15—45, vorteilhaft 20—40% Äthylcellulose (I), 2—20, vorteilhaft 3—15% eines in Mineralöl unlösl., mit I aber mischbaren harten Harzes (II), u. 25—75, vorteilhaft 35—70% Mineralöl. Als II sind genannt: mit Maleinsäure

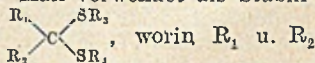
modifiziertes Alkydharz oder Estergummi (Amberol 801, Lewisol 33, Beckacite 1120), die Harze von Furfurolextrakten von Kolophoniumrückständen u. die durch Veresterung mit mehrwertigen Alkoholen daraus erhaltenen Deriv. (Vinsolharz u. -estergummi) u. Mastixgummi. Diese Mischungen sind nicht klebrig, haben gute Zugfestigkeit, sondern kein Öl ab u. eignen sich für Überzüge, Filme u. geformte plast. Massen. Bei Überzügen auf Metall kann es vorteilhaft sein, den Ölgeh. so weit zu erhöhen, daß eine leichte Öl- abscheidung aus der Mischung erfolgt. — Man mischt 5 (Gew.-Teile) gelbes Pigment mit soviel Mineralöl (500 Sek. SÄYBOLT bei 100° F [38°C]) auf dem 3-Walzen-Mischer, bis eine weiche Paste entsteht; der an 40 Mineralöl fehlende Ölanteil wird auf 170° erwärmt, 5 Ricinusöl, 40 I (50 cP) u. 10 mit dem Maleinsäureanhydridglycerinester modifiziertes Kolophonium werden zugegeben u. die M. wird bei 200° gerührt, bis I geschmolzen ist. Zu der luftfreien homogenen Schmelze gibt man die Pigmentpaste, gießt in Formen u. läßt erstarren. (A. P. 2 453 214 vom 14/9. 1945, ausg. 9/11. 1948.) 811.8047

Dow Chemical Co., übert. von: Frederick J. Meyer, Midland, Mich., V. St. A., *Konservieren von Cellulosematerial gegen fungicide und baktericide Organismen* durch Behandlung des Fasergutes mit Polyhalogenphenolverb. der Formel I, worin X = Halogen ist, Y = H, NH₂ oder Metallsalzrest, n = 1—3, m ist größer als 5 u. w entspricht der Wertigkeit von Y. Solche Verb. sind z. B. 2.3.4.6-Tetrachlorphenoxyessigsäure oder das Cu- oder Zn-Salz davon, ferner 2.4.6-Tribromphenoxyessigsäure, Pentabromphenoxyessigsäure, (2.6-Dichlor-4-bromphenoxy)-essigsäure, 4-Jodphenoxyessigsäure (III), 2.4.5-Trichlorphenoxyessigsäure, Pentachlorphenoxyessigsäure, 2.4.5-Trichlorphenoxybuttersäure, 2.3.4.6-Tetrachlorphenoxypropionsäure (II), 4-Bromphenoxypropionsäure, 2.4-Dijodphenoxybuttersäure, ferner die Pb-Salze der 4-Chlorphenoxyessigsäure, der Verb.



II u. der 2.4-Dibromphenoxyessigsäure, sowie das Cd-Salz der Verb. III. Weitere geeignete Salze sind z. B. Ag-, Hg-, Al-, Mg-, Ca-, Ba-, NH₄-, K-, Na-Salze. (A. P. 2 449 787 vom 9/10. 1944, ausg. 21/9. 1948.) 808.8051

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: George P. Rowland jr., Pottstown, Pa., und Robert J. Reid, Canal Fulton, O., V. St. A., *Stabilisieren von Dichlorbutadienharzen*, bes. den durch Polymerisation von Dichlor-2.3-butadien-(1.3) oder Mischpolymerisation mit Vinyl-, Acrylverb., Butadienen in Ggw. von Polymerisationsreglern, wie Laurylmercaptan, Thiophenol, Diisopropylxanthogendisulfid, erhaltenen lösl. kristallinen Polymeren, die sich, wie Nylon, zu orientierten Fäden recken lassen. Ähnliche Polymere erhält man auch durch Polymerisation in indifferenten Lösungsmitteln in Konz. von 10—60% bei 40—100° mit 0,1—5% Peroxydkatalysator oder durch Chlorierung von spröden Dichlorbutadienharzen. Man verwendet als Stabilisierungsmittel Mercaptole u. Mercaptale der Formel



unabhängig voneinander H oder einen organ. Rest, z. B. einen KW-stoff-Rest, eine Äther-, Thioäther-, Ester-, Thioester-, Keton-, Aldehyd-, Sulfon-, Cl-, F-, Nitro-, Aminogruppe u. R₃ u. R₄ unabhängig voneinander einen der oben genannten organ. Reste bedeuten. Man verwendet die Stabilisiermittel in Mengen von 0,5—2%, da höhere Zusätze gewöhnlich keine weitere Verbesserung ergeben. Eine solche erhält man durch gleichzeitigen Zusatz eines gegen Licht schützenden Materials (Phenylsalicylat, o-Kresoxyäthyl-o-benzoylbenzoat, p-Benzoylphenylsalicylat, tert.-Butylbrenzcatechindisalicylat, Triphenylcarbinol, 2.6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenylsalicylat, p-tert.-Butylphenylsalicylat, 2,2'-Dioxybenzophenon, p-Nonyl-, -Äthyl-, -Oethylphenylsalicylat, Salicylsäurereaktionsprodd. von alkylierten Kresylsäuren) u. vorteilhaft eines milden entsauernden Stoffes (Dibutyl-Sn-diacetat, -disalicylat, Tributyl-Sn-acetat, (C₆H₅)₃Sn, Styroloxyd, Epoxyverb. von Ölsäureestern, Naphthyläthlenoxyd). Die erhaltenen stabilisierten Polymeren werden auf orientierte Fäden, Filme, Polsterwaren verarbeitet. Als Stabilisiermittel sind genannt: Acetondiäcetylmercaptol, Mesityloxydi-n-octylmercaptol, Acetonylacetontetraäcetylmercaptol, Benzaldehyddithio-β-naphtholmercaptol, Chloraldidodecylmercaptol, Dicinnamalacetondicetylmercaptol, Dibenzalacetondi-(thio-β-naphthol)-mercaptol, 2.3-Dimethoxybenzaldehyddi-(thio-β-naphthol)-mercaptol, Benzalthio-p-kresolmercaptol, Glyoxal-tetraäcetylmercaptol, Lauraldehydthio-β-naphtholmercaptol, Äthyl-2-propyl-3-acroleincetylmercaptol, Acetondi-butylmercaptol, Acetylacetontetraäcetylmercaptol, -tetraäcetylmercaptol, -tetraäcetylmercaptol, Acetondi-tert.-decylmercaptol, Acetylacetondi-tert.-butylmercaptol, Didodecylmercaptol des Camphers, Glyoxal-tetraäcetylmercaptol, Dibenzalacetondicetylmercaptol, Benzalacetondicetylmercaptol, Acetondicetylmercaptol. — Man mischt 100 (Gew.-Teile) Dichlorbutadienharz (durch Emulsionspolymerisation von 100 Dichlorbutadien, 400 W.,

1 K₂S₂O₈, 0,5 Na₂HPO₄, 0,27 Na-Diamylsulfosuccinat, 1,87 Amylmercaptan bei 27° in 18 Std.n.), 1 Acetondicetylmercaptol, 1 Dibenzalacetone, 1 Dibutyl-Sn-diacetat u. 10 Dioctylphthalat in der Kugelmühle u. spritzt bei 185° durch eine 0,02-in.-Düse in ein Wasserbad von 15°. Der Faden wird sofort auf 400% der ursprünglichen Länge gereckt u. hat eine Zugfestigkeit von 38 000 lbs./sq. in. (A. P. 2 445 739 vom 16/8. 1947, ausg. 20/7. 1948.) 811.8053

H. E. Fierz-David u. E. Merlan, Abriß der chemischen Technologie der Textilfasern. Basel: Birkhäuser. 1948. (XII + 297 S. m. 107 Abb., 7 Taf. m. Textilmustern.) sfr. 36,50.

—, Readco Surface Active Agent File. Columbus 15, Ohio: Research Advisory Corp. \$ 35,—.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Henri Brusset, *Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffs und der Steinkohlen*. Vf. gibt im 1. Teil der Arbeit einen Überblick über den Stand unserer Kenntnisse der festen Materie u. über die Untersuchungsmethoden, die zu den derzeit geltenden Auffassungen geführt haben (Mikroskopie, Röntgenanalyse usw.). Er erörtert die verschied. Rkk. an der Oberfläche u. im Inneren fester Körper, den Begriff der Makro- u. Supermoll. u. die Technik u. Auswertung von Röntgenaufnahmen. Anschließend wird die Carbonisierung der Cellulose behandelt. Im 2. Teil werden die Untersuchungsmethoden auf einzelne C-Modifikationen (Graphit, amorpher C) u. dann auf Steinkohlen übertragen u. aus den erhaltenen Ergebnissen eine Theorie der Struktur der Steinkohle abgeleitet. (Ann. Chimie [12] 3. 679—767. Nov./Dec. 1948. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chim. générale.) 407.8126

Moll, *Holzverkohlung*. I. Mitt. *Geschichte und Entwicklung*. Vf. behandelt einteilend die Geschichte u. die Entw. der Holzverkohlung u. geht dann auf die heute gebräuchlichen Arbeitsweisen der Holzverkohlung u. die Verwendung der dabei anfallenden Stoffe ein. Ferner werden die Destillation von Laubholz u. die dabei sich abspielenden Vorgänge beschrieben. Auch die Unterschiede zwischen Nadel- u. Laubholzverkohlung werden aufgezeigt. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 292—96. 1/10. 1948. Berlin.) 311.8140

F. G. Kreulen-van Selms und D. J. W. Kreulen, *Der „critical air blast test“*. Vff. teilen vergleichende Unters. an Koksproben aus verschied. Kohlen, Ölkoks, Retortengraphit usw. nach dem „critical air blast test“ (C. A. B.) von BLAYDEN, NOBLE u. RILEY (C. 1934. I. 798; II. 692) mit. Ein Zusammenhang zwischen dem Inkohlungsgrad der Kohlen u. dem C. A. B. des Kokes wird nicht gefunden. Am wichtigsten erscheint der C. A. B. für die Beurteilung von Anthraziten u. Magerkohlen. Zwischen dem C. A. B. u. der Herstellungstemp des Kokes besteht eine lineare Beziehung. Unters. an Koksmischungen von verschied. C. A. B. zeigen, daß die prakt. Brauchbarkeit von Koks für Hausbrandzwecke durch Beimischung von Anthrazit wesentlich verbessert werden kann. Auch Gemische von Steinkohlen- u. Ölkoks sind günstig. (Chem. Weekbl. 44. 208—11. 10/4. 1948. Rotterdam, Labor. für Brennstoff- u. Ölunters.) 185.8144

Günther Engels und Karl Fettweis, *Die Überwachung des Gaserzeugerbetriebes*. Die Ausführungen zeigen, daß bei sorgfältigen Überwachungen des Gaserzeugerbetriebes auch aus einer Generatorkohle mit niedrigen Gehh. an flüchtigen Bestandteilen, sofern die Kohle nicht bakt, ein durchaus einwandfreies Gas mit guten Heizwerten erhalten werden kann. (Stahl u. Eisen 69. 25—26. 6/1. 54—55. 20/1. 1949.) 112.8150

Constanz Eymann, *Über die Maßnahmen zur Verhinderung von Blausäurekorrosionen an Hochdruckgasflaschen*. Als Ursache der in Hochdruckgasflaschen zu beobachtenden Spannungsrißkorrosion wurde HCN in Ggw. von W. erkannt. Zur Vermeidung der Spannungsrißkorrosion muß daher das Gas entweder völlig getrocknet oder das HCN entfernt werden. Die bisher übliche Trocknung durch Tiefkühlung oder durch CaCl₂ reicht nicht aus, um immer u. sicher die Bldg. wss. Kondensate in den Flaschen zu verhindern. Durch Waschung des Gases vor der Kompression mit W. (rund 4 m³ je 1000 m³ Gas) werden über 97% des im Gas vorhanden gewesenen HCN entfernt. Das Endgas enthält im allg. um 0,001 g/Nm³, maximal 0,003 g/Nm³. (Gas- u. Wasserfach 89. 183—87. Juni 1948. Düsseldorf.) 252.8156

W. D. Laschtschenow, *Beziehungen des produktiven Erdölhorizontes der Lagerstätten im Ilsko-Cholmski-Gebiet zu den qualitativen Merkmalen des Erdöls*. Man unterscheidet 2 Horizonte (Maikop- u. Tschokrakhorizont) mit je 3 Unterhorizonten. Die Erdöle der Tschokrakhorizonte haben DD. von 0,945—0,960 mit hohem Geh. an Teerbestandteilen, während die der Maikophorizonte nur DD. von 0,820—0,920 mit teilweise hohem Paraffingeh. aufweisen. Die Unterschiede der Unterhorizonte sind z. T. recht

groß, so enthält nur der Unterhorizont III des Maikophorizontes merkliche Mengen Paraffin (bis 5%). Der Teergeh. der Tschokraköle ist im Unterhorizont III etwa 60%, in den beiden anderen nur 25—40%. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 3. 46—48. März 1948. Krasnodar.) 295.8188

I. Ss. Scharapow, *Der geologische Aufbau und die Erdölhoffigkeit des Gebietes von Staruni*. Kurze geolog. Beschreibung der ölführenden miozänen Schichten von Staruni etwa 5 km östlich des Ostrand der Ostkarpaten. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 3. 44—46. März 1948. Kiew.) 295.8188

A. A. Altmann, *Standardisierung und Normung in der Erdölproduktion der UdSSR*. Übersicht über die notwendigen Standardisierungen u. Vereinfachungen der Arbeits- u. Untersuchungsmethoden im Rahmen des derzeitigen Fünfjahresplanes. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 3. 5—9. März 1948.) 295.8190

W. D. Jasnopolski (unter Mitarbeit von K. Arabekowa und G. A. Kusnetow), *Über die Schwefelverbindungen des Nebitdag-Erdöles*. Dieses Erdölvorkommen weist in der oberen Lage 0,24% S, in den unteren Lagen 0,18—0,36% S auf. H₂S u. freier S wurden nicht gefunden. Von den S-Verbb. sind etwa 4,4% Mercaptane, 26,3% Disulfide, 37,3% Sulfide u. 31,1% andere S-Verbindungen. Mit H₂SO₄ wird etwa die Hälfte des S entfernt, im wesentlichen Disulfide u. Sulfide. Thiophen wurde nicht gefunden. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 7. 51—52. Juli 1948.) 295.8190

André Marcelin, *Berechnung der Sicherheitsbedingungen von Gleitlagern als Funktion der Konstanten des Flüssigkeitsmindestfilms*. Zur Beurteilung der Sicherheitsbedingungen von Gleitlagern gerügt die Stabilitätsbedingung des Flüssigkeitsmindestfilms, die gegeben ist durch $P = FS$, wobei P die auf die Welle insgesamt wirkende Last, F die Bruchlast des Flüssigkeitsmindestfilms u. S die Kontaktoberfläche zwischen Welle u. Lager darstellt. F hängt von der Natur des Schmiermittels u. innerhalb desselben von dessen jeweiliger Viscosität ab. Es werden folgende Bruchlastwerte F in kg/cm² als Funktion der Viscosität η in cP angegeben: für *Minerölöle* $\eta = 40$, $F = 30$; $\eta = 165$, $F = 40$; $\eta = 650$, $F = 100$; für *Olivnenöl* $\eta = 195$, $F = 60$; für *Rapsöl* $\eta = 160$, $F = 60$; u. für *Ricinusöl* $\eta = 600$, $F > 100$. S hängt hauptsächlich vom makrogeometr. Oberflächenzustand ab, während die mikrogeometr. Unregelmäßigkeiten durch den sogenannten Glattoiseffekt verdeckt sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1978—79. 14/6. 1948.) 300.8220

Paul Ducommun, *Die Veränderung von stabilisierten Uhrenölen*. Auf Grund des Schrifttums der letzten Jahre (115 Literaturzitate) wird der Stand der Kenntnisse über die Autoxydation olefin. Fette u. ihre Stabilisierung durch Antioxygene dargelegt. Damit werden die Erfordernisse verglichen, die an die Schmieröle für Uhren zu stellen sind, u. ein ausführlicher Untersuchungsplan aufgestellt, um die bestehenden Unklarheiten aufzuklären. Als Versuchsmaterial findet *Rinderklauenöl* Verwendung; studiert werden an Hand von Messungen der Viscosität, der Säurebildg., des akt. Sauerstoffes (Peroxydzahl) u. der Zerstörung des Antioxygens der Einfl. der Temp., der Antioxygene (Aldol- α -naphthylamin u. β -Naphthol), von Metallen (Fe [Stahl], Cu, Messing) mit u. ohne Antioxygen, von Licht mit u. ohne Metall bzw. Antioxygenen. Einzelheiten der Vers. s. Original. Als wichtigste Ergebnisse sind anzuführen: Wärme begünstigt stark die Veränderung des Öles. Aldol- α -naphthylamin ist als Antioxygen stärker wirksam als β -Naphthol u. hemmt noch bei gemäßigter Einw. von Licht u. von Metall, wird aber durch Einfl. von Licht, Wärme oder Metall allmählich zerstört; es tritt dann in Abhängigkeit von Wärme, Licht u. Metall rasche Autoxydation ein. Der Übergang von der Periode der Induktion zu derjenigen der Veränderung tritt bei Aldol- α -naphthylamin scharf hervor. Zur Stabilisierung von Uhrenölen in Flaschen u. Behältnissen erweist sich die Zugabe von Antioxygen als nützlich. Auf die Praxis der Verwendung von Klauenöl als Uhrenöl angewendet, ist zu folgern, daß wegen der relativ großen Metalloberfläche gegenüber der überaus kleinen Menge (Bruchteile von mg) an Schmieröl der Einfl. des Metalls sehr groß ist dergestalt, daß das nur in Spuren vorliegende Antioxygen zerstört wird u. mit Verharzung des Öles zu rechnen ist. Es hat sich gezeigt, daß die Veränderung des Öles in kleinen Uhren rascher abläuft als in großen Uhren. (J. suisse Horlogerie, éd. suisse 1948. 93—114. 139—56. — Bull. annu. Soc. suisse Chronométrie 2. 507—46. 1948. Sep. Neuchâtel, Labor. Suisse de Recherches Horlogères.) 294.8220

Alfred Boecker, *Fettschmierung, Eigenschaften und Anwendung der Schmierfette*. Nach kurzem Hinweis auf die Herst. der techn. Fette wird ein Überblick gegeben über die Eigg. der Fette, wie Schmierwert, Tropfpunkt, Konsistenz, Struktur, Alterungsbeständigkeit, Wasserbeständigkeit u. Farbe, über die Vorteile der Fettschmierung,

bes. bei der Schmierung von Gleitflächen, die sich zeitweise in Ruhestellung befinden oder nur kleine Bewegungen ausführen, sowie über die verschied. Fettarten hinsichtlich ihrer Verwendung, wie Staufferfett, Hochdruck- u. Steinbrecherfette, Wasserpumpen-, Heißlager-, Getriebe-, Wälzlager- u. Heißwalzenfett u. Vaseline. (Z. Ver. dtsh. Ing. [N. F.] 90. 366—68. Dez. 1948. Hamburg.) 112.8222

Karl Krenkler und Rudolf Wagner, *Über die Struktur der bituminösen Stoffe*. I. Mitt. *Kolloidchemische Grundlagen der Bitumenchemie*. Die Beurteilung der Bitumina (I) erfolgt fast ausschließlich noch nach physikal. Methoden, vor allem nach ihrem Viscositätsverhalten. Berücksichtigung kolloidchem. Erkenntnisse führte zur Annahme der Micelle, die mit dem Asphaltkern als Zentrum schalenförmigen Aufbau aus zunächst arom., nach außen hin schließlich aliphat. werdenden Schichten zeigt, womit der Übergang zum Dispersionsmittel gegeben ist. Diese schemat. Deutung wird durch Ergebnisse neuerer Forschungen der Kolloidchemie, Strukturlehre u. Selektivadsorption vervollständigt, was zu dem Schluß führt, daß Assoziationskräfte verschied. Größe, die durch Temp.-Erhöhung beeinflußbar sind, am strukturellen Aufbau der I maßgebend beteiligt sind. Die Wrkgg. dieser Kräfte, die zu Solvatationserscheinungen führen, erklären auch die Struktur von Lsgg. der I in verschied. Medien u. können über Eintreten von Fällungen u. deren Eigenart Aufklärung geben. Auf Mischungen der I mit verwandten Stoffen, wie Teeren, Pechen u. dgl. (Straßenteer), sind die Deutungen gleichfalls übertragbar. (Erdöl u. Kohle 1. 280—85. 1948.) 407.8224

Walter Riedel, *Über die Klebeeigenschaften des Rolübit*. Da es ein vorgeschriebenes Prüfverf. der Kohäsionseigg. eines Bindemittels noch nicht gibt, wurde zunächst die Klebprüfung, wie sie in DIN 1995 für Kaltteere vorgeschrieben ist, angewandt. *Rolübit* zeigte dabei eine recht geringe „Klebfähigkeit“. Hingegen verhielt er sich besser bei Mischverss. mit verschied. Füllersubstanzen, wenngleich er auch dann noch nicht an n. Steinkohlenteer ganz herankam. Bei den Mischverss. wurde die dynam. Belastung durch Schlag untersucht, ferner wurden Spaltverss. ausgeführt. (Straßen- u. Tiefbau 2. 9—15. Jan. 1948. Dresden, TH.) 252.8236

W. G. Benkowski, *Refraktometrische Bestimmung der Verdampfungsverluste bei Erdölen*. Der Refraktionsindex von KW-stoff-Gemischen ist additiv aus denen der einzelnen Komponenten zusammengesetzt. Man kann nun den nicht verdampfenden Teil u. den durch Verdampfung als Verlust in Erscheinung tretenden Teil je als eine Komponente ansehen u. refraktometr. die jeweiligen Geh. an den einzelnen Komponenten bestimmen. Notwendig sind 3 Messungen: 1. Gesamtöl, 2. Öl ohne verdampfenden Anteil, 3. Gesamtöl + geringe Menge (0,1%) Eichsubstanz (Bzn.). Man erhält 3 Werte: n_0, n_1, n_3 . Dann ist der Geh. an nicht verdampfenden Anteilen $a = \frac{n_3 - n_0}{n_3 - n_1} \cdot 100 + 0,1$ u. der an verdampfenden Anteilen $b = 100 - a$. Störend können Harze u. ölhaltige Verb. wirken. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 7. 46—48. Juli 1948.) 295.8252

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: William Tiddy, Manhasset, N. Y., V. St. A., *Reinigung von Steinkohlenteer*, welcher geringe Mengen wasserlös. Salze, bes. NH_4Cl , enthält, durch Zusatz von W., Erhitzen unter einem Druck von mindestens 50 lbs./sq. in. auf 200—350° F (93—177° C) u. Absitzenlassen der wss. Salzlsg. in einem Trennbehälter. — Zeichnung. (A. P. 2 440 311 vom 24/7. 1946, ausg. 27/4. 1948.) 808.8177

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: William Hunt Creel, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Katalytische Crackkammer für Kohlenwasserstoffe*, bestehend aus einem zylindr. Behälter, der im Innern den Katalysator enthält u. der mit einem Wärmeisoliermantel versehen ist. Als Isoliermaterial dient feuerfestes Material, welches z. B. unter dem Handelsnamen „Insulcrete“ oder „Insulag“ bekannt ist. — Zeichnung. (A. P. 2 440 436 vom 24/1. 1946, ausg. 27/4. 1948.) 808.8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., übert. von: George L. Johnson, New York, und William A. Hagerbaumer, Westfield, N. J., V. St. A., *Thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen* unter Hindurchleiten eines festen körnigen Heizmittels durch die Reaktionszone u. anschließend durch eine Vorwärmezone. Das Heizmittel, z. B. gekörnte Tonerde, wird durch Verbrennungsgase, welche durch Abbrennen eines Brennstoffes mit Luft entstehen, auf Temp. oberhalb der Cracktemp. erhitzt, u. damit werden die zu spaltenden KW-stoffe in direkten Kontakt gebracht u. auf Cracktemp. erhitzt. Danach werden die heißen KW-stoff-Prod. mit einem Kühlmittel in Berührung ge-

bracht, wobei durch Abkühlung die schweren KW-stoffe kondensiert u. abgeschieden werden. Das dabei erhitzte Kühlmittel wird gleichzeitig mit Kohlenstoffablagerungen beladen. Deshalb wird das erhitzte Kühlmittel mit überschüssiger Luft abgebrannt u. die dabei hochoerhitzte Luft wird in die Brennstoff-Verbrennungszone eingeleitet. — Nach diesem Verf. wird z. B. *Gasöl* mit geschmolzener granulierter Tonerde von 1560° F (850° C) in Berührung gebracht u. dabei *Äthylene*, sowie Butadien, Buten u. Propylen neben anderen Olofinen gebildet. — Zeichnungen. (A. P. 2 444 650 vom 4/4. 1946, ausg. 6/7. 1948.) 808.8197

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Carl J. Helmers, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung von endothermen katalytischen Kohlenwasserstoffumwandlungen*, bes. Dehydrierung, Depolymerisation, Cracken, Entschwefeln u. von gewissen Arten der Isomerisation, wobei eine weitgehende konstante Reaktionstemp. eingehalten wird. Dabei ist bes. vorgesehen, daß die Temp. innerhalb des festen körnigen Katalysators vom Eintritt bis zum Austritt des Katalysatorbettes gleichmäßig hoch gehalten werden. Die Katalysatormasse wird elektr. geheizt unter Verwendung eines sek. Induktionsheizelements. — Zeichnung. (A. P. 2 443 423 vom 29/4. 1946, ausg. 15/6. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Henry J. Ogorzaly, Summit, und Wilford P. Lakin, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung der aus der Crackzone entweichenden Gemische von Kohlenwasserstoffdämpfen und mitgerissenen feinen Katalysatorpartikeln* unter Durchleiten durch eine größere Anzahl von bienenwabenhähnlich verteilten schmalen länglichen Kanälen. Dabei wird die Dichte des strömenden Katalysators infolge des stark verringerten Durchmessers der Trennzone erhöht u. eine vollständigere Abtrennung der festen Katalysatorpartikeln erreicht. Gleichzeitig ist der Geh. an absorbierten KW-stoff-Anteilen stark herabgesetzt u. der Verlust an KW-stoffen durch das anschließende Abbrennen u. Regenerieren des Katalysators wesentlich verringert. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 436 225 vom 24/8. 1944, ausg. 17/2. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Bernard L. Evering, Chicago, Ill., und Arthur P. Lien, Hammond, Ind., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* in Ggw. von fl. HF als Katalysator, bes. beim Alkylieren, Cracken, Isomerisieren von KW-stoffen, aber auch beim Raffinieren, wobei gewisse KW-stoffe, z. B. polycycl. aromat. KW-stoffe, u. die Verunreinigungen, wie O-, S- u. N-haltige Verb., durch selektive Trennung entfernt werden. Zur Raffination der KW-stoffe wird wasserfreier fl. HF in ausreichender Menge zugesetzt, so daß sich ein trennbares Gemisch einer Extraktphase u. einer Raffinatphase bildet. Die Raffinatphase enthält den HF gelöst. Dieser wird daraus verdampft u. der HF-Dampf in einem KW-stoff-Öl in einer Absorptionszone selektiv absorbiert. Es bildet sich dabei eine nicht mischbare fl. Phase, welche HF u. Schwefelverb. enthält; daneben besteht die fl. KW-stoff-Phase. Beide werden voneinander getrennt. Die KW-stoff-Schicht wird in die Raffinierungszone geleitet. Die vorher erhaltene Extraktphase u. die abgetrennte nicht mischbare fl. Phase, welche HF u. Schwefelverb. enthält, werden vereinigt u. daraus der HF wiedergewonnen. — Das Verf. ist anwendbar auf KW-stoff-Gemische, welche geringe Mengen von verbrauchtem fl. HF enthalten, der als Katalysator, z. B. bei der Alkylierung oder beim Cracken, gedient hatte. In diesem Falle wird der HF, welcher in dem KW-stoff gelöst war, verdampft u. danach in einem fl. KW-stoff-Öl absorbiert, welches eine Substanz enthält, die befähigt ist, mit HF einen HF-Komplex zu bilden. Diese Komplexverb. wird danach von dem KW-stoff-Öl getrennt u. daraus der HF zur Wiederverwendung isoliert u. raffiniert. Als HF bindendes Mittel wird z. B. SOCl₂ genannt, welches sich mit 2 HF zu SOF₂ u. 2 HCl umsetzt. SOF₂ liefert mit W. 2 HF u. SO₂. — Zeichnung. (A. P. 2 449 463 vom 29/6. 1945, ausg. 14/9. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Nick P. Peet, Goose Creek, Tex., V. St. A., *Katalytisches Cracken von schweren Kohlenwasserstoffen* in Ggw. von pulverförmigen festen Katalysatoren zwecks Gewinnung von niedrigsiedenden KW-stoffen. Das den Katalysatorraum verlassende Gemisch von KW-stoffen u. Katalysator gelangt zunächst in eine Trennzone, z. B. in einen Zyklon, wo eine KW-stoff-Fraktion u. eine Katalysatorfraktion gebildet werden. Der Katalysator wird in einer Abstreifzone (stripping zone) mit einem inerten Abstreifgas behandelt, um die in den festen Katalysatorpartikeln zurückgehaltenen KW-stoff-Reste auszutreiben. Als Abstreifgas sind z. B. Verbrennungsgase, H₂ oder CO₂ genannt. Der die Abstreifzone verlassende pulverförmige Katalysator gelangt danach in die Regenerierungszone u. wird dort mit einem sauerstoffhaltigen Gas abgebrannt. Der regenerierte Katalysator wird im Ge-

misch mit dem zu crackenden KW-stoff-Öl in die Reaktionszone geleitet. Das von der Abstreifzone kommende Gemisch von KW-stoffen u. inertem Gas wird in einen Skrubber geleitet, um die KW-stoff-Anteile von dem inertem Gas zu trennen u. durch fraktionierte Dest. in bekannter Weise zu gewinnen. — Zeichnung. (A. P. 2 449 617 vom 5/6. 1945, ausg. 21/9. 1948.) 808.8197

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Robert B. Collins, Downers Grove, Ill., V. St. A., *Umwandlung von flüssigen Kohlenwasserstoffen* in Ggw. von fein verteilten festen Katalysatoren, welche sich dabei mit festen Kohleteilchen beladen. Die KW-stoffe werden aufwärts durch die Reaktionszone geleitet, welche den Katalysator in einer niedrigen im Fließzustande befindlichen Phase enthält. Der Katalysator wird in der Reaktionszone durch Saugzug aus dem festgelagerten Zustand in eine aufgelockerte Phase übergeführt. Aus der Reaktionszone gelangt das KW-stoff-Katalysator-Gemisch in eine verlängerte Trennzone, wo unter Vakuum die flüchtigen KW-stoffe von dem festen Katalysator getrennt werden. Letzterer gelangt danach in dichter Phase in die Regenerierzone. — Zeichnung. (A. P. 2 447 116 vom 30/7. 1945, ausg. 17/8. 1948.) 808.8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Milton M. Marisic, Woodbury, N. J., V. St. A., *Herstellung von kugelförmig oder rundlich gestalteten $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Gel-Katalysatoren* für die Umwandlung von KW-stoffen, bes. zum Cracken von schweren KW-stoff-Ölen unter Gewinnung von leichten KW-stoffen, z. B. Motorengasolin u. Fliegerbenzin. — Man mischt 8000 (Teile) einer Lsg., welche 212 g Na_2SiO_3 im Liter enthält, mit 5440 einer Na-Aluminat-Lsg., welche 23,6 Al_2O_3 im Liter enthält, u. setzt unter Rühren so viel Säure zu, daß der pH-Wert der Lsg. auf etwa 6,0 kommt. Es bildet sich zunächst ein Hydrosol. Dieses läßt man in ein Öl tropfen, worin sich das Hydrosol in Form von Kügelchen absetzt u. sich Hydrogelkörperchen bilden. Diese werden danach mit W. von 135° F (57° C) etwa 8 Stdn. lang behandelt u. danach mit kaltem W. gewaschen u. getrocknet. Der erhaltene Katalysator dient z. B. zum Cracken von Gasöl bei 410° F (210° C) unter Gewinnung von Gasolin. — Zeichnung. (A. P. 2 449 664 vom 19/4. 1944, ausg. 21/9. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Edwin J. Gohr, Summit, N. J., V. St. A., *Regenerieren von Katalysatoren von der Kohlenwasserstoffumwandlung*, welche mit Kohle beladen sind, bes. von Crackkatalysatoren für die Umwandlung von höhersd. KW-stoffen in niedrigsd. KW-stoffe. Der von den Crackprodd. befreite Katalysator wird mit etwas von dem beim Cracken als Nebenprod. anfallenden höhersd. Kondensatöl gemischt u. danach in einer Regenerierzone abgebrannt. Der heiße regenerierte Katalysator wird nach dem Verlassen der Regenerierzone zum Vorwärmen der Ausgangsöle verwendet. — Zeichnung. (A. P. 2 445 351 vom 27/12. 1941, ausg. 20/7. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Robert W. Krebs, Baton Rouge, La., V. St. A., *Regenerieren von Katalysatoren der Kohlenwasserstoffumwandlung*, bes. von Crackkatalysatoren, welche mit Koks beladen sind u. KW-stoffe adsorbiert enthalten, durch Abbrennen. Um dabei eine übermäßige Erhitzung infolge der Verbrennung der anhaftenden KW-stoffe zu vermeiden, wird die Katalysatormasse zuvor im Gegenstrom mit einem Gas in Berührung gebracht, welches die KW-stoffe abführt, um sie danach wieder in Dampfform in die Crackzone zurückzuleiten. Als Abstreifgas wird z. B. Wasserdampf verwendet. — Zeichnung. (A. P. 2 443 190 vom 21/3. 1944, ausg. 15/6. 1948.) 808.8197

Universal Oil Products Co., übert. von: Clarence G. Gerhold und John E. Burgess, Chicago, Ill., V. St. A., *Regenerieren von Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. Das Regenerieren geschieht durch Abbrennen der mit Kohle beladenen Katalysatoren unter Zuleiten von Luft, wobei außergewöhnlich hohe Temp. vermieden werden, welche eine rasche Herabsetzung der Aktivität des Katalysators verursachen. Es handelt sich dabei bes. um $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Crackkatalysatoren. Die Luft oder ein andres sauerstoffhaltiges Gas wird von unten her durch den Katalysator mit solcher Geschwindigkeit geleitet, daß der Katalysator in einen aufgelockerten u. in Bewegung befindlichen Zustand kommt. — Zeichnung. (A. P. 2 436 041 vom 29/11. 1943, ausg. 17/2. 1948.) 808.8197

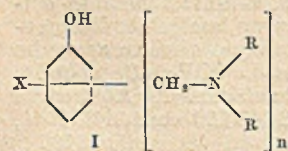
Globe Oil & Refining Co., Wichita, übert. von: William E. Perdew, Kechi Township, Kan., V. St. A., *Regenerieren von festen Trockenmitteln*, welche zur Adsorption von W. aus niedrigsd. KW-stoff-Ölen verwendet worden sind. Nach dem Unterbrechen des KW-stoff-Stromes u. nach dem Ablassen der KW-stoffe wird das Trockenmittel mit einem niedrigsd. KW-stoff-Gemisch gewaschen. Die Waschl. wird abgelassen u. danach ein inerte Gasstrom eines nicht kondensierbaren u. nicht oxydierbaren Gases

bei erhöhter Temp. hindurchgeleitet. Dadurch wird das W. in Form von Wasserdampf entfernt. Die in dem Trockenmittel, z. B. Silicagel oder akt. Al₂O₃, enthaltenen restlichen Gasteilchen werden mit niedrigsd. fl. KW-stoffen abgeführt. — Zeichnung. (A. P. 2 440 784 vom 16/1. 1943, ausg. 4/5. 1948.) 808.8199

Texas Co., New York, übert. von: Arthur R. Goldsby, Beacon, und Louis A. Clarke, Fishkill, N. Y., V. St. A., Gewinnung von Motortreibstoffen aus schwach gerackert Naphtha durch Alkylierung der darin enthaltenen ungesätt. KW-stoffe mit Isoparaffin-KW-stoffen, z. B. Isobutan u. Isopentan, in Ggw. eines Alkylierungskatalysators, z. B. AlCl₃, HCl, BF₃, 90—100%ig. H₂SO₄. Der Kp. der gerackerten olefinreichen Naphthafraktion liegt nicht wesentlich über 200° F (93° C). Sie enthält bes. C₆- u. C₆-KW-stoffe. Die zugesetzte Menge an Isoparaffinen entspricht etwa der vorhandenen Olefinmenge im Molverhältnis 1:1. Die angewandte Vol.-Menge Katalysator steht zu der Naphtha wenigstens im Verhältnis 0,5:1. — Aus katalyt. gerackertem Gasöl werden eine Fraktion von C₆-C₈-Gasolin mit 83,7 Gew.-% Olefingeh. u. eine schwerere Naphthafraktion durch fraktionierte Dest. isoliert. Die leichtere Naphthafraktion hat einen Kp. von 81—157° F (27—69° C) u. ist im wesentlichen frei von arom. Bestandteilen. Sie wird im Gemisch mit den Isoparaffinen im Molverhältnis 3:1 mit einem akt. Alkylierungskatalysator, z. B. 98%ig. H₂SO₄, in Berührung gebracht. Reaktionszeit 90 Minuten. Temp. 73° F (23° C). Gewichtsverhältnis von Säure zu Gasolin 3:1, was einem Vol.-Verhältnis von 1,2:1 entspricht. Das Alkylierungsprod. liefert eine Gasolinfraktion bis 311° F (155° C), welche 199 Gew.-% der Olefincharge ausmacht; sie hat die Bromzahl 1,0 u. die Octanzahl CIRM 89,7. Daneben wird eine höhersd. Gasolinfraktion (Kp. 311—400° F [155—204° C]), welche 24 Gew.-% beträgt u. die Bromzahl 1,0 hat, erhalten. Der Rückstand beträgt 14,8 Gew.-% u. enthält 94,2% wiederzugewinnende H₂SO₄. (A. P. 2 439 600 vom 23/4. 1943, ausg. 13/4. 1948.) 808.8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Arnold F. Kaulakis, Roselle, N. J., V. St. A., Raffinieren von durch katalytisches Cracken von Petroleumkohlenwasserstoffen gewonnenem Flugmotorengasolin, welches Olefine u. arom. KW-stoffe enthält, durch Fraktionieren in eine Fraktion C₆ bis 225° F (107° C), welche den wesentlichen Teil an Olefinen enthält, u. in eine Fraktion von 225—350° F (107—177° C), welche den größeren Teil der arom. KW-stoffe enthält. Jede der beiden Fraktionen wird getrennt mit konz. H₂SO₄ von 85—98% behandelt, um die Olefine dabei zu entfernen. Die Behandlung wird bei 30—120° F (—1 bis +49° C) u. einer Einwirkungszeit von 2 bis 120 Min. durchgeführt. Anschließend werden die beiden Fraktionen wieder vereinigt. — Zeichnung. (A. P. 2 438 445 vom 15/9. 1943, ausg. 23/3. 1948.) 808.8201

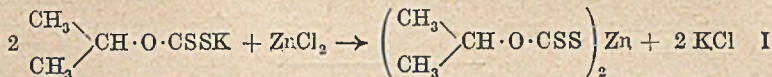
Texas Co., New York, übert. von: Rush F. McCleary, Beacon, N. Y., V. St. A., Mineralschmieröl für Brennkraftmaschinen. Zur Verbesserung der Eigg. bzgl. der Reinigungs- u. Antioxydationswrkg., des Korrosionsschutzes u. der Stabilität werden dem Mineralschmieröl geringe Mengen eines öllös. Metallsalzes eines Kondensationsprod. zugesetzt, welches durch Umsetzung eines sek. Amins, Formaldehyd u. einer alkylsubstituierten arom. Oxyverb. entsteht. Diese Verb. hat die allg. Formel I,



in welcher X gleich H oder ein organ. Rest ist. R ist ein Alkylrest, der gegebenenfalls substituiert ist. n ist eine ganze Zahl. Solche Verb. sind z. B. Dimethylaminomethyloctylphenol, Di-(diamylaminomethyl)-amylphenol, Diamylaminomethyldioctylphenol, Dimethylaminomethyltrioctylphenol sowie die entsprechenden Thiophenolverbb.; ferner Dimethylaminomethylamylresorcin, Di-(dimethylaminomethyl)-octylhydrochi-

non, Di-(dimethylaminomethyl)-phenol, Tri-(diamylaminomethyl)-phenol, Di-(dimethylaminomethyl)-resorcin, Tri-(diamylaminomethyl)-hydrochinon, Dimethylaminomethylbenzylphenol, Dimethylaminomethyldibenzylphenol, Dimethylaminomethylbenzylresorcin, Di-(dimethylaminomethyl)-benzylresorcin, Diamylaminomethylphenylphenol, Dimethylaminomethylcyclohexylnaphthol, Di-(dimethylaminomethyl)-cyclohexylphenol, Dimethylaminomethyldicyclohexylnaphthol, Dimethylaminomethylcyclohexylhydrochinon, Dimethylaminomethylnaphthylphenol u. -naphthylresorcin, Dicyclohexylaminomethylundecylphenol, Dibenzylaminomethyloctylphenol u. -dioctylphenol, Dinaphthylaminomethyloctylphenol, Diäthanolaminomethyldecylphenol, Diacetonitriloaminomethyldioctylphenol, Piperazinomethylamylphenol, Morpholinomethyldioctylresorcin, Piperazinomethylphenol, Methyläthylaminomethyloctylphenol, Methyläthylaminomethylcyclohexylnaphthol, Methyläthylaminomethyl-p-phenylphenol. — Nach dem Beispiel werden dem Mineralöl 0,5% des Bariumphenolats von Dimethylaminomethyloctylphenol zugesetzt. (A. P. 2 440 375 vom 23/2. 1942, ausg. 27/4. 1948.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: John P. McDermott, Roselle, N. J., V. St. A., *Schmieröl für Ölwannegetriebe von Brennkraftmaschinen*, bestehend



aus einem Mineralschmieröl, welches als Antioxydationsmittel das *Zn-Salz der Isopropylzanthogensäure* enthält. Dieses wird aus dem K-Salz durch Umsetzung mit ZnCl_2 nach der Gleichung I erhalten. (A. P. 2 436 589 vom 14/12. 1945, ausg. 24/2. 1948.)

808.8221

Ulric B. Bray, Palos Verdes Estates, und John K. Russel, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Schmierölen* während des Betriebes von Brennkraftmaschinen. Dem Schmieröl wird eine geringe Menge einer *Alkylolaminseife einer höhermol. Fettsäure*, z. B. *Cocosölfettsäure* u. *Ricinusölfettsäure*, zugesetzt, um die koll. Verunreinigungen in dem Öl zu agglomerieren u. in eine filtrierbare Form überzuführen. Das Öl wird während des Betriebes der Brennkraftmaschine durch ein Filter, welches in den Kreislauf eingeschaltet ist, geleitet. Als Filtermaterial wird Fasermaterial, z. B. Baumwollabfälle, verwendet. — Die *Alkylolaminseifen* werden z. B. mit *Triäthanolamin* oder mit *Triisopropanolamin* hergestellt. — Zeichnung. (A. PP. 2 435 707 u. 2 435 734 beide vom 31/5. 1941, ausg. 10/2. 1948.)

808.8221

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Ellis Ross White, Berkeley, und Denham Harman, Albany, Calif., V. St. A., *Stabiles Schmiermittel* für hohe u. tiefe Temp., bestehend vornehmlich aus einem *Ester eines Dioxythioäthers* der allg. Formel $\text{R}_1\text{—COO—R}_2\text{—S—R}_3\text{—OOC—R}_4$, worin R_1 u. R_4 KW-stoff-Reste u. R_2 u. R_3 aliph. Reste sind, welchen 4—40% einer *Lithiumseife* zugesetzt werden. — *Bis-(γ -2-äthylhexoxyloxypropyl)-sulfid* wird mit 10% *Li-Stearat* bei 185% verrührt. Das erhaltene Schmierfett hat bei Raumtemp. butterähnliche Konsistenz. — 90 Teile *Bis-(γ -trimethylacetoxypopyl)-sulfid* werden mit 10 Teilen *Li-Stearat* bei 185° verrührt. — Ebenso wird *Bis-(γ -naphthenoxypropyl)-sulfid* mit einer Li-Seife gemischt. — Die Li-Seifen werden sowohl mit niederen als auch mit höhermol. Fettsäuren hergestellt. Genannt sind z. B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Carnaubasäure, Cerotinsäure, Montansäure, Oleinsäure, Ebensäure, Linolsäure u. Linolensäure. An Stelle der Lithiumseifen sind die fettsauren Salze von anderen Metallen, wie Na, K, Ca, Ba, Zn, Al genannt. Die reinen Fettsäuren können auch durch Gemische aus Naturprodd., wie Talg, Schmalz, Ölsaaten, Wollfett, Naphthensäuren, Kolophonium, Tallöl, oxydiertem Paraffin, Tran, Olivenöl oder Palmöl, ersetzt werden. — Zur Veresterung der Dioxythioäther kommen z. B. folgende Carbonsäuren in Betracht: Valeriansäure, Isovaleriansäure, Trimethyllessigsäure, Capronsäure, Butyllessigsäure, Isocapronsäure, sek.- oder tert.- Butyllessigsäure, Diäthyllessigsäure, Methylpropyllessigsäure, Dimethyläthyllessigsäure, Methyläthyllessigsäure, Äthylpropyllessigsäure, Methylbutyllessigsäure, Dipropyllessigsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecylsäure, Laurinsäure, 2,3-Diäthylvaleriansäure, 3-Propylcapronsäure, Naphthensäuren. — Die Thioätherester verb. werden hergestellt durch Umsetzung von H_2S mit einem Olefinalkohol, z. B. Allylalkohol, wobei sich das *Bis-(γ -oxypropyl)-sulfid* bildet. Dieses wird mit einer Säure, z. B. Trimethyllessigsäure oder 2-Äthylhexansäure, verestert. Im letzteren Falle entsteht *Bis-(γ -2-äthylhexoxypropyl)-sulfid*. (A. P. 2 451 895 vom 8/6. 1946, ausg. 19/10. 1948.)

808.8223

E. Schumacher, *Die Gas-Energie. Die Gasindustrie in leichtverständl. Darst.* München: Leibniz. 1948. (168 S. m. 95 Abb. u. 2 Bell.) DM 12.—.

Horst Walther, *Pulverdispersionen in bituminösen Stoffen.* Berlin-Pankow: Straß- u. Tiefbau Verl. Ges. 1949. (104 S. m. Abb.) 4*. DM 29,00.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Felix Fritz, *Nitrocellulose für die Kunstlederbereitung.* Umfassender Überblick an Hand der Zeitschriften- u. Patentliteratur betr. den N-Geh., die Viscosität, Viscositätsbestimmungen, Eigg., Verh. u. Behandlung der Nitrocellulose für die Herst. von Kunstleder. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 269—70. 10/11.; 287—88. 24/11.; 309—10. 8/12.; 329—31. 22/12. 1948.)

149.8358

R. Delattre, *Die Herstellung von Kunstledern auf Basis von Kautschukmilch und synthetischem Latex (Synderme und Texoide).* Die Synderme erhält man aus Lederfasern, die mit Latex gemischt werden u. nach Koagulation u. Vulkanisation des Kaut-

schuks als Material zur Herst. von Sohlen, Luxuslederwaren u. Bucheinbänden dienen. Die Texoide bestehen aus Textilvlies, das mit Latex imprägniert wird, worauf koaguliert u. vulkanisiert wird; sie dienen zur Herst. von Koffern. Es sind Mischungen zum Imprägnieren u. Herstellungsvorschriften angegeben. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 141—44. April 1948.) 134.8358

André Bernard, Paris, Frankreich, *Herstellung von Lederersatz*. Das neue Verf. zur Herst. von Lederersatz besteht darin, daß man einen Gewebetragstoff, z. B. aus Baumwolle, mit einem Überzuge aus einer Emulsion versieht, die man durch Zusatz einer wss. Emulsion von Anthracenöl zu einer wss. Emulsion von mit einem Plastifizierungsmittel vermischten Polyvinylkunstharz aus Polyvinylhalogeniden oder Polyvinylestern oder deren Gemischen erhält. Außer einem Emulgiermittel können auch Füllstoffe aller Art mitverwendet werden. Zur Nachahmung des Aussehens von Naturleder läßt man das Gut alsdann zwischen zwei Walzen hindurchlaufen, von denen die eine eine raue Oberfläche besitzt. Die so erhältlichen Erzeugnisse eignen sich zur Herst. von Marokkoleder, Einbänden, Peitschen oder dergl. (A. P. 2 446 806 vom 29/8. 1945, ausg. 10/8. 1948. F. Prior. 12/6. 1941.) 812.8359

Carl Rheinboldt, Wissenswertes über die verschiedenen Sorten Leder für Bucheinbände und Lederwaren, ihre Herkunft, Gerbung, Färbung, Närbung, Haltbarkeit und Verwendung. 4. verb. u. erw. Aufl. Stuttgart: Buchbinder-Verl. 1948. (46 S. m. Abb.) DM 2,—.

Fritz Stather, *Gerbereichemie und Gerberetechnologie*. Berlin: Akademie-Verlag. 1948. (XX + 766 S. m. 149 Abb. u. 10 Tabellen.) Brosch. DM 44,—, Halbleinen DM 49,—. — Das vorzüglich ausgestattete Werk des Direktors des Deutschen Lederinstituts Freiberg/Sa. behandelt in Theorie u. Praxis das Gesamtgebiet der Ledererzeugung u. der nahe verwandten Rauchwarenerzeugung nach dem neuesten Stand der Forschung u. Technik. Unter Voraussetzung allg. chem. Kenntnisse wird z. B. die Chemie der gerbenden Chromsalze u. der Lederfarbstoffe in klarer Weise dargelegt. Selter Zielsetzung, sowohl dem Gerbereichemiker wie dem prakt. Leder- u. Pelzschmamer als Nachschlagewerk ebenso dienlich zu sein wie dem Studierenden als Lehrbuch, dürfte das Buch in jeder Weise gerecht werden. 152.8336

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

I. Kisber, *Herstellung von Knochenleim durch Auskochen und Zerstäuben*. Die von Vf. beschriebene Meth. besteht in Entfettung, Filtration der auf 30% eingedampften Knochenbouillon nach **SUHR** u. darauffolgender pneumat. Zerstäubung. Der Dampfverbrauch beim Trocknen ist derselbe wie bei bisherigen Methoden. D. des Fertigprod. hängt von der Art der Zerstäubung ab u. ist bei der pneumat. am niedrigsten. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 1. 43—44. Jan./Febr. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. für die Fleischind.) 315.8384

W. Smirnowa und **L. Sujewa**, *Entfettung der Knochenbouillon zur Herstellung eines Standardleimes*. Vff. schlagen eine neue Meth. zur Leimherst. vor, bei der auf ein genügend langes Abstehen der Knochenbouillon zum Ausscheiden des Fettes entscheidender Wert gelegt wird. Danach wird diese Knochenbouillon entweder mit Bleicherde bzw. Knochenkohle behandelt, oder aber durch einen Milchseparator geschickt, wobei als Endprod. guter klarer Leim entsteht. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 2. 85—87. März/April 1948.) 315.8384

W. I. Schapiro und **M. I. Masurina**, *Neuer Leim für die Tapetenindustrie*. Vff. empfehlen, an Stelle von alkal. aufgeschlossener Stärke eine Verb. zwischen Stärke u. Harnstoff als Leim zu verwenden. Dieser Leim wird von Vff. als Triaminostärke bezeichnet. Die Rk. erfolgt etwa nach nebenst. Formel. 5,5 kg Harnstoff werden in 90 Liter kochenden W. gelöst u. dazu 10 kg Stärke in 15 Liter W. zugegeben (kurzes Aufkochen). Der Leim zeichnet sich durch sein neutrales Verh., bes. gegenüber zugesetzten Farben, aus u. schlägt nicht durch das Papier. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 23. Nr. 3. 37. Mai/Juni 1948.) 385.8384

B. I. Beresin, *Das Aufkleben von Klischees aus plastischen Massen*. Wenn kein artgleicher Leim verfügbar ist, lassen sich auch vier. Leime verwenden, besser ist aber die Anwendung von Chlorvinylleim (10—15% ig. Lsg. in Dichloräthan oder dgl.) oder Carbinolleim, auch eine Lsg. von 10—15% unvulkanisiertem Kautschuk in Bzn. ist geeignet. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb]. 1948. Nr. 2. 19—20. Febr.) 185.8384

Ciba Ltd., Basel, übert. von: **Gustav Widmer** und **Wilhelm Hertner**, Pratteln, Schweiz, *Streckungsmittel für Leim*. Für Kunstharzleime kann *Wickenmehl* verwendet

werden, wenn es ganz rein ist, d. h. keine Schalen u. Verunreinigungen durch Unkrautsamen enthält. Es muß ferner so fein gemahlen werden, daß 65% davon durch ein Sieb mit 0,17 mm lichter Maschenweite hindurchgehen. In diesem Falle können auf 1 Teil Harnstoff-Formaldehyd- oder Melaminharzleim bis zu 3 Teilen Wickenmehl ohne Beeinträchtigung der Klebkraft oder sonstigen Eigg. des Leims zugesetzt werden, wie dies der Fall ist, wenn nicht absol. reines Mehl verwendet wird. (A. P. 2 451 186 vom 24/4. 1945, ausg. 12/10. 1948. Schwz. Prior. 16/3. 1944.) 805.8389

Millprint Inc., Milwaukee, übert. von: Leon J. Gold, Shorewood, Wis., V. St. A., *Wärmehärtende Klebschicht*. Zum Zusammenkleben von Papier, Holz, regenerierter Cellulose, Metall usw. wird ein Gemisch verwendet, das als Grundstoff ein Reaktionsprod. aus dimeren Fettsäuren mit Äthylendiamin, z. B. „Norelac“, u. als Zusätze Wachse, einen Weichmacher u. ein flüchtiges Lösungsm. verwendet. Ein erfindungsgemäßes Gemisch enthält z. B. 35 (Teile) 50%ig. Lsg. von Norelac in Butylalkohol, 13 Bzl., 2,5 Weichmacher u. 10 10%ig. Lsg. von Wachs in Benzol. Als Weichmacher verwendet man hierzu vorzugsweise Gemische aus o- u. p-Toluoläthylsulfonamiden, z. B. „Santeizer 8“, als Wachse solche tier., pflanzlicher u. mineral. Herkunft oder wachähnliche Prodd. wie Metallstearate. (A. P. 2 451 212 vom 26/11. 1945, ausg. 12/10. 1948.) 805.8389

Eastman Kodak Co., übert. von: Thomas F. Murray jr. und George F. Sharrard, Rochester, N. Y., V. St. A., *In der Wärme haftfestgemachte Klebstreifen aus Papier oder Textilgewebe*, welche als Klebmittel ein Gemisch aus Melamin, Formaldehyd u. einen teilweise verseiften Polyvinylester enthalten. — Das Melamin wird mit dem Formaldehyd zunächst gemischt u. die erhaltene wss. Lsg. wird darauf zu einer Lsg. eines partiell verseiften Polyvinylesters gegeben. Z. B. verwendet man ein Polyvinylacetat, welches zu 77,6 Gew.-% verestert ist. Davon werden 20 g in 100 cm³ eines Aceton-W.-Gemisches vorverdet, welches 650 cm³ Aceton u. 350 cm³ W. enthält. — Man mischt z. B. 1 Mol Melamin mit 3 Mol einer wss. Formaldehydsg. u. stellt die Lsg. bei 80° auf pH 7 ein. Sie wird danach in eine Lsg. eines teilweise verseiften Polyvinylacetats, welches 65–90% Esteranteile enthält, in einem wasserlösl. organ. Lösungsm. eingetragen. (A. P. 2 448 638 vom 1/10. 1943, ausg. 7/9. 1948.) 808.8389

Minnesota Mining & Mfg. Co., übert. von: Hubert J. Tierney, St. Paul, Minn., V. St. A., *Herstellung druckempfindlicher Klebbänder*. Das Gewebe oder Papier des Bandes wird mit kautschukartigem Polyacrylsäureester imprägniert u. darauf ein- oder beidseitig die bekannte Klebmasse aufgebracht. — Man läßt poröses Papier durch eine 10%ig. Lsg. eines Methylacrylatelastomeren in Aceton laufen u. trocknet mit Infrarot. Hierauf streicht man eine Mischung aus 100 (Gew.-Teilen) Latexcrepekautschuk, 100 ZnO, 60 hydriertem Kolophonium, 1 β -Naphthol, 450 Heptan. Statt des Kautschuks kann man auch Polyisobutylen oder Polyacrylsäureester zusammen mit klebrigmachenden Stoffen anwenden. Die Bänder dienen als *Isolierband*, als Schutzbänder bei der Spritzlackierung von Autos, als *Hefstplaster* u. a. (A. P. 2 438 195 vom 6/4. 1942, ausg. 23/3. 1948.) 811.8389

XXIV. Photographie.

Hans Arens, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen der einzelnen Phasen bei der Emulsionsherstellung*. In einer mit der vorliegenden Veröffentlichung beginnenden Reihe von Unters. sollen die einzelnen Phasen der verschied. Emulsionsherstellungsarten durch Aufnahme der Körner im Übermikroskop studiert werden mit dem Ziel, einen tieferen Einblick in die Struktur der Emulsionen zu gewinnen, als dies das opt. Mikroskop bisher erlaubte. Zuerst wird der Reifungsvorgang durch Kornvergrößerung untersucht. Ausgangsmaterial sind die kleinsten herstellbaren Körner (LIPPMANN-Körner). Als Aufnahmegerät diente ein magnet. Elektronenmikroskop. Der Mechanismus der Kornvergrößerung geht nach den Unters. folgendermaßen vor sich: Ursprüngliche Größe der Körner $15\text{--}60 \cdot 10^{-7}$ cm. Adsorption der Körner aneinander u. Verschmelzung bis etwa zur Größe $120 \cdot 10^{-7}$ cm. Dann Zusammentritt zu Dreiecken u. Adsorption weiterer Körner an diese. Mitunter Abrundung der Ecken, wobei Sechsecke, Trapeze, Kreise u. Nadeln entstehen. Nach Anwachsen der Dimensionen bis zu einem Durchmesser von $2000 \cdot 10^{-7}$ cm entstehen regelmäßig geformte Löcher, die bei Temperaturerhöhung zu verschwinden scheinen. Bei Variation des Bromüberschusses im Prozeß der Emulsionsherstellung entstehen verschiedenartig geformte Körner. Bei chem. äquivalenten Mengen von Ag- u. Br-Ionen werden Vierecke u. runde Körner, bei hohem Bromüberschuß dagegen Dreiecke u. Sechsecke bevorzugt gebildet. Zusatz von Ammoniak läßt Vierecke u. runde Körner entstehen, außerdem kissen- u. rosettenförmige Körner. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 43. 120–38. 1948. Wolfen, Agfa Filmfabrik, Wissenschaftl. Photolabor.) 251.8608

Helmer Bäckström, *Der Einfluß statischen Druckes auf die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen*. I. Mitt. *Allgemeiner Überblick. Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Silberbromids vom Druck. Ursache des statischen Druckeffektes*. Bei der Belichtung einer unter Druck befindlichen photograph. Schicht ist die Schwärzung nach Entw. u. Fixierung geringer als ohne Anwendung von Druck. Der Druck beeinflusst die Entstehung des latenten Bildes, die Druckwrkg. auf das latente Bild klingt nicht ab (1 Min. bis 24 Stdn. zwischen Belichtung und Entwicklung). Dagegen übt ein stat. Druck vor oder nach der Belichtung keine Wrkg. auf die Schwärzung nach der Entw. aus. Vf. stellt fest, daß durch die Druckwrkg. die elektrolyt. Leitfähigkeit des Bromsilbers vermindert also die Beweglichkeit der Silberionen herabgesetzt wird u. dadurch die Entstehung des latenten Bildes erschwert wird. Messungen der Leitfähigkeit in reinem Bromsilber ergaben eine Änderung von $-7,3 \cdot 10^{-4}$ des Leitfähigkeitswertes pro kg Druckänderung und pro cm^2 der gedrückten Oberfläche (0°). Die Leitfähigkeitsänderung erwies sich gegen Druckänderungen als reversibel. — Die Belichtungsverss. wurden mit einer kreiszylindr. Stahlkammer ausgeführt, deren eine Stirnfläche mit einer kräftigen Glasplatte, auf die der zu untersuchende Film gelegt war, abgeschlossen war. Der Druck auf den Film wurde mit Hilfe eines belasteten Hebels erzeugt. Die Wrkg. des Druckes auf den photograph. Prozeß (bes. auf die Gestalt der Reziprozitätskurve) wird im einzelnen diskutiert. Die Einleitung zu der Arbeit enthält eine Übersicht u. Charakterisierung der Originalarbeiten anderer Autoren auf diesem Gebiete. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A. 35, Nr. 20. 1—36. Juni 1948. Stockholm, Royal Inst. of Technol., Photographic Inst.) 378.8608

Helmer Bäckström und Ove Adelsohn, *Der Einfluß statischen Druckes auf die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen*. II. Mitt. *Der photochemische Effekt und ein aus den untersuchten Methoden hervorgehender Effekt*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt übereinstimmend mit früheren Autoren fest, daß der Wert $\Delta \log E$, der dem Verlust des unter Druck belichteten Films an Empfindlichkeit entspricht, in Abhängigkeit vom Druck p im Druckbereich bis zu 100 oder einigen 100 kg/cm^2 steil, anschließend aber flach u. linear weiterverläuft. Vf. zeigt, daß der Kurvenverlauf durch Zusammenwirken zweier Ursachen: eines rein opt. Effektes u. des eigentlichen photochem. Druckeffektes, zustande kommt. Der opt. Effekt entsteht dadurch, daß bei Steigerung des Druckes ein immer größerer Bruchteil der unter Druck stehenden Filmfläche in opt. Kontakt mit der vor dem Film befindlichen Glasplatte kommt, wodurch das Streulicht in der Filmschicht wieder aus der photograph. Schicht austritt u. nicht mehr photochem. wirksam sein kann wie im Falle des Fehlens eines opt. Kontaktes. In den Verss. konnte der opt. Effekt weitestgehend durch Kontaktfl. (Glycerin, Paraffinöl) herabgesetzt, aber nicht ganz unterbunden werden. Die Trennungen der beiden Effekte wurden jedoch an Hand des Kurvenverlaufes (Schwätzungsverminderung ΔD in Abhängigkeit vom Druck) möglich. Der Druckeffekt beruht auf der gleichen Ursache wie der Temperatur-effekt, nämlich auf der herabgesetzten elektrolyt. Leitfähigkeit des Bromsilbers. Beide Effekte werden mathemat. abgeleitet. Es ergab sich Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund (Proportionalität zwischen $\Delta \log E$ bzw. ΔD mit Δp); auch die Zahlenergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Nach Ansicht der Vf. ist der Druckeffekt ein ausgezeichnetes Mittel zum Studium des latenten Bildes bes. im Vgl. mit den Wrkkg. der Temperatur. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A. 35, Nr. 21. 1—40. Juni 1948.) 378.8608

Günther Hövker, *Film und Entwicklung*. Diskussion der Ergebnisse der Anwendung von Oberflächen- u. Tiefenentwicklern auf Filme von verschied. Empfindlichkeit unter besonderer Berücksichtigung der Körnigkeit der Negativschichten u. der Wrkg. der sogenannten Feinkorn- u. Feinstkornentwickler. (Fotografie 1948. 96—97. Sept./Dez.) 121.8610

E. Metzger, *Das Benzotriazol*. — Benzotriazol stellt nach Ansicht des Vf. einen „neuen“ (der Referent) schleierverhindernden Entwicklerzusatz dar, der zur Zeit in England unter den Bezeichnungen „Orthazite“ u. „Lösung 241“ in den Handel gebracht wird. Diese Präpp. sollen bes. wirksam gegen den Lagerungsschleier von Photopapier u. auch zur Erzeugung blauschwarzer Bildtöne sowie zum Auffrischen verbrauchter Entwicklerlsgg. verwendbar sein. (Foto-Kino-Techn. 2. 255. 258. Okt. 1948.) 121.8610

H. A. Miller und J. I. Crabtree, *Fixierentwicklung*. Die Fixierentw. kann in einfacher Weise durch Zusatz von Na-Thiosulfat zum Entwickler ausgeführt werden. Bestimmte Mengen für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lassen sich nicht angeben; um Schwätzungsverluste zu vermeiden, muß der Thiosulfatgeh. bes. der Emulsionssorte angepaßt werden. Vor Ausführung der Fixierentwicklung ist deshalb mit der zu benutzenden Emulsion eine Serie

von Vorvers. an einer Reihe von gleichbelichteten Aufnahmen u. bei steigendem Thiosulfatgeh., z. B. 80, 100, 120 u. 140 g im Liter des gebrauchsfertigen Negativentwicklers, durchzuführen. In 2. Linie ist die Thiosulfatmenge von derjenigen der Entwickler-substanz abhängig: Rapidentwickler erfordern mehr als langsam arbeitende, die Konz. müssen etwa parallel gehen. Die Konz. an Entwicklersubstanz muß bei dem Verf. immer sehr hoch sein, deshalb muß ein Fixierentwickler öfters erneuert oder nachgefüllt werden als ein normaler. Außerdem ist ein Zusatz von 5 g NaOH im Liter zur Erhöhung der durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ etwas verminderten Entwickleraktivität u. von 1% Formalin zur Schleierred. zu empfehlen. Andere Fixiermittel, wie z. B. Ammonthiosulfat, Alkalirhodanide usw., haben sich bei dem Verf. nicht bewährt außer KCN (1 g für je 10 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Fixierentwicklern können auch die üblichen Schleierverhütungsmittel, wie 6-Nitrobenzimidazolniträt, zugesetzt werden. Diese Entwickler sind weniger empfindlich gegen Schwankungen in der Entwicklungszeit u. Temp. als n. Entwickler. (Amer. Photogr. 42. Nr. 2. 76—79. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) 121.8610

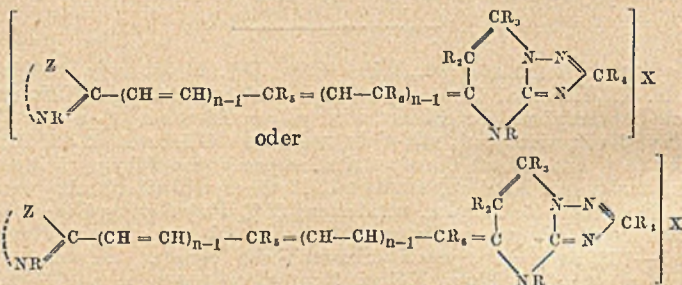
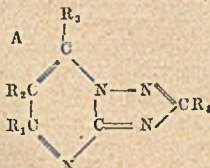
Ronald H. Bingham und Herman Hoerlin, *Günstigste spektrale Empfindlichkeit für ein Farbfilmumkehrverfahren*. Unter Vermeidung negativer Funktionswerte oder Masken werden für ein vorgegebenes Tripel von Wiedergabefarbstoffen eines subtraktiven Farbverf. die Sensibilisierungsfunktionen für die 3 Farbauszüge bestimmt. Die Auswahl der günstigsten Sensibilisierungsfunktion aus vielen möglichen wird getroffen unter den Gesichtspunkten: gleiche Wiedergabe metamerer Farben, größte Helligkeit u. Sättigung der Wiedergabefarben, farntonrichtige Wiedergabe u. größtmögliche photograph. Empfindlichkeit. Für das mitgeteilte Tripel der Wiedergabefarbstoffe wurden die günstigsten Sensibilisierungsfunktionen berechnet. Letztere sind sehr eng u. überlappen sich nicht. (Maximum: 450, 540 u. 630 $\mu\mu$). An einem Beispiel wird gezeigt, wie die Farbwiedergabe in einem subtraktiven Farbilmverf. durch Verlegung der Sensibilisierung des Rotauszugs nach kleineren Wellenlängen hin verbessert werden kann (von 680 nach 630 $\mu\mu$). (J. opt. Soc. America 37. 199. 1947. — Ref. nach Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 43. 157—159. 1948.) 286.8616

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Ferdinand Schulze, Westfield, N. J., V. St. A., *Lichtempfindliche Abziehschicht*. Als Haftmittel für die abzuziehende lichtempfindliche Schicht wird polymerisiertes α -, β - oder γ -Vinylpyridin oder ein Alkylsubstitutionsprod. mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Alkylkette benutzt. Außerdem können auch *Copolymerisationsprodd. von Vinylpyridin* mit Styrolen, Acrylestern, Amiden u. Nitrilen, sowie mit Methacrylonitril benutzt werden, soweit sie in 1%ig. Essigsäure lösl. sind u. mindestens 80% *Polyvinylpyridin* enthalten. Vorzugsweise werden die Polymerisationsprodd. von unsubstituiertem α -Vinylpyridin mit Zusatz von 1—10% anderen polymerisierbaren Verb. benutzt, die wasser- u. alkaliunlösl., alkohol- u. säurelösl. Harze bilden. Zum Auftragen werden 0,75—20%ig. Lsgg. hergestellt in mit W. mischbaren Alkoholen. Diese Abziehschichten können auch zwischen die lichtempfindlichen Schichten eines Mehrschichtmaterials eingeschaltet u. als Lichtfilter ausgebildet werden. Man löst z. B. 6 g Polyvinylpyridin in 200 cm^3 Methanol u. gießt die Lsg. in solcher Menge auf eine Halogensilberschicht, daß nach Verdunsten des Lösungsm. eine 0,0001 in. starke Schicht hinterbleibt. Darauf wird eine zweite, anders als die erste sensibilisierte Halogensilberschicht angebracht. Die Polyvinylpyridinschicht ist widerstandsfähig gegen die photograph. Behandlungsbäder, soweit sie alkal. oder neutral reagieren. Die obere Emulsionsschicht kann erst nach einer kurzen Säurebehandlung des Materials abgezogen werden. (A. P. 2 448 552 vom 27/11. 1946, ausg. 7/9. 1948.) 805.8605

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: David Malcolm McQueen und Clay Weaver, Wilmington, Del., V. St. A., *Lichtschuttschicht*. Als Schichtbildner wird polymerisiertes α -, β - oder γ -Vinylpyridin benutzt oder Alkylderivv. mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Alkylkette. Es können auch in 1%ig. Essigsäure lösliche *Copolymere von Vinylpyridin* mit anderen polymerisierbaren Vinyl- oder Vinylidenverb., z. B. mit Styrolen, Acrylestern, Amiden u. Nitrilen, Methacrylnitrilen usw., verwendet werden, soweit sie mindestens 80% Polyvinylpyridin enthalten. Vorzugsweise werden Polymerisationsprodd. von unsubstituiertem α -Vinylpyridin mit einem Zusatz von 1 bis 10% anderer polymerisierbarer Verb. benutzt. Sie bilden wasserunlösl., alkohol- u. säurelösl. Harze, in deren Lsg. ein Farbstoff gelöst oder suspendiert wird, u. die man in Schichten von 1—10 μ Dicke aufträgt. Die lichtempfindliche Schicht wird auf der anderen Seite des Trägers angebracht. Die Harze sind mit allen für den Lichtschutz üblichen Farbstoffen gut verträglich. Man mahlt z. B. in einer Kugelmühle 4 g Milori-

blau, 6 g *Polyvinylpyridin* u. 50 cm³ Methanol 20 Stdn., verd. das Gemisch mit 200 cm³ Methanol u. gießt es auf die Rückseite eines Celluloseacetatfilms. Die Schicht kann auch durch Auftragen einer Lsg., die 3% *Polyvinylpyridin* u. 1% *Viktoriaablu R* in Methanol enthält, hergestellt werden. (A. P. 2 448 542 vom 1/8. 1946, ausg. 7/9. 1948.) 805.8605

General Aniline & Film Corp., New York, übert. von: **Newton Heimbach**, **Binghamton, N. Y., V. St. A.**, *Cyaninsensibilisatoren mit hoher Wasserlöslichkeit* werden durch Erhitzen von β -Ketonen in absol. A. in Ggw. geringer Mengen von organ. Basen, wie Piperidin u. Triäthanolamin, mit substituierten *1.3.4-Triaza-indolizinen* von der allg. Formel A erhalten. Hierin bedeutet R₁ eine Alkylgruppe, R₂ ein H-Atom oder eine Alkyl-, Carbalkoxy- oder Arylgruppe u. R₃ u. R₄ ein H-Atom, eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxyphenyl- oder ähnliche Gruppe. Die Herst. erfolgt nach dem in Ber. dtsch. chem. Ges. 42. 4638; 43. 375 beschriebenen Verfahren. Danach werden folgende *1.3.4-Triaza-indolizin(I)-Basen* hergestellt (Strukturformeln im Original): *5.7-Dimethyl-I*, *5-Methyl-7-phenyl-I*, *5.7-Dimethyl-2-phenyl-I*, *5.7-Dimethyl-2-isopropyl-I*, *5.7-Dimethyl-2-propyl-I*, *2.5.7-Trimethyl-I*, *5-Carbäthoxy-5-methyl-I*, *6-Carbäthoxy-5.7-dimethyl-I*, *5.7-Diäthyl-I*, *5.7-Dimethyl-6-phenyl-I*, *5.7-Diäthyl-2-phenyl-I*, *5.7-Dimethyl-2-p-tolyl-I*, *6-Äthyl-5.7-dimethyl-I*, *2.5.6.7-Tetramethyl-I*, *6-Carbomethoxy-5-methyl-2-phenyl-I*, *5.6.7-Trimethyl-I*, *2.5-Dimethyl-7-phenyl-I*, *5.7-Dimethyl-2-(2-methoxyphenyl)-I*, *5-Methyl-7-(4-methoxyphenyl)-I*, *5-Methyl-7-(2.4-dimethoxyphenyl)-I*, *5-Äthyl-7-(4-methoxyphenyl)-2-propyl-I* u. *5-Methyl-7-p-tolyl-I*. Diese Basen bilden leicht quaternäre Salze, z. B. Methyl-, Äthyl- u. Phenethyljodide, sowie Methyl-p-toluolsulfonate, u. lassen sich mit quaternären Cyclammoniumcyaninen kondensieren. Es ergeben sich dann Farbstoffe mit nachst. allg. Formeln. Hierin bedeutet X ein Säureradikal, wie Br, J, Cl, ClO₃, SO₄CH₃, SO₄C₂H₅ u. SO₃·C₆H₄·CH₃, u. Z die zur Vervollständigung eines in Cyaninfarbstoffen üblichen Heterocyclus



notwendige Verb., z. B. *Pyridin*, *Lepidin*, *Chinolin*, *Indolin*, *Thiazolin*, *Thiazol*, *Oxazol*, *Selenazol*, *Benzthiazol*, *Naphthothiazol*, *Naphthoselenazol*, *Benzoselenazol* u. *Selenazolin*. Die Herst. der quaternären Cyclammoniumsalze erfolgt in der üblichen Weise durch Erhitzen der Farbbasen mit Alkyl- oder Aralkylhalogeniden im geschmolzenen Rohr im Wasserbade in äquivalenten Mengen u. in Ggw. eines Kondensationsmittels wie heterocyclus oder tert. Basen. Man erhitzt z. B. *3.45 g 2-Isopropyl-5-methyl-7-methyl-I-äthyljodid*, *2.34 g 2-Methylmercapto-6-methoxychinaldin-äthyljodid*, *2 cm³ Triäthylamin* u. *15 cm³ Isopropylalkohol* 1 Stde. am Rückflußkühler. Beim Abkühlen fällt ein Farbstoff aus, der Bromjodsilberemulsionen bis 585μ mit einem Maximum bei 535μ sensibilisiert. 8 weitere Beispiele mit Absorptionskurven. (A. P. 2 439 210 vom 11/4. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 805.8605

Hanns Neumann-Köpenick, Werkbuch der Fotografie. Neuzeitl. Negativ- u. Vergrößerungstechnik. 10.—14. Tsd. Halle/S.: Knapp. 1948. (161 S. m. 99 Abb.) DM 4,80.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79 u. 61 91; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 35 92, 42 64 21 u. 42 69 18. Postcheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/1-2 II. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres vierzehntäglich in Doppelnummern, später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 55.—, Einzelheft DM 5.—, Doppelheft DM 10.—, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis vier Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin, Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 273/4022. — Nr. 641. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.