

Nr. 3/4

169—272

1949. II.

27. Juli

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

II. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH., Berlin

Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie	169	b) Organische Verbindungen	236
A ₁ Aufbau der Materie	171	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ...	—
A ₂ Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie .	180	d) Medizinische und toxiologische Analyse .	237
A ₃ Thermodynamik, Thermochemie	183	H. Angewandte Chemie	239
A ₄ Grenzschichtforschung, Kolloidchemie ...	185	I. Allgemeine chemische Technologie	239
B. Anorganische Chemie	186	II. Feuerschutz, Rettungswesen	—
C. Mineralogische und geologische Chemie	189	III. Elektrotechnik	239
D. Organische Chemie	190	IV. Wasserr. Abwasser	—
D ₁ Allgemeine und theoretische organische	190	V. Anorganische Industrie	240
Chemie	190	VI. Siliciumchemie, Baustoffe	241
D ₂ Präparative organ. Chemie. Naturstoffe .	196	VII. Agrilkulturchemie, Schädlingsbekämpfung	244
Kohlenhydrate	—	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metallver-	245
Glucoside	—	arbeitung	245
Alkaloide	216	IX. Organische Industrie	251
Terpen-Verbindungen	217	X. Färberei, Organische Farbstoffe	254
Natürliche Farbstoffe	—	XI. Farben, Anstriche, Lacke, Harze, Plasti-	255
Gallensäuren	—	sche Massen	255
Sterine	217	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata	259
Hormone	—	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik .	—
Vitamine	218	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke	—
Proteine	—	XV. Gärungsindustrie	260
Andere Naturstoffe	218	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	261
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin ...	219	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs-	262
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	219	mittel, Wachse, Bohnermassen usw. ...	262
E ₂ Enzymologie, Gärung	219	XVIII. Faser- und Spinnstoffe, Holz, Papier,	263
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog.	221	Cellulose, Kunstseide usw.	263
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	223	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle	266
E ₅ Tierchemie und -physiologie	225	XXI. Leder, Gerbstoffe	—
E ₆ Pharmakologie, Therapie, Toxikologie,	229	XXII. Leim, Gelatine, Klebmittel usw.	—
Hygiene	229	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a. Spe-	—
F. Pharmazie, Desinfektion	232	zialpräparate	—
G. Analyse, Laboratorium	234	XXIV. Photographie	—
a) Elemente und anorganische Verbindungen .	235		

Bibliographie: 171. 180. 189. 219. 221. 223. 229. 232. 234. 239. 240. 243. 245. 251. 262. 266. 272.

Buchbesprechungen: 171.

Namenregister

- Abel 169.
Abers 235.
Adieser 173.
Adams II 173.
Albertson 204.
Albi Mfg. Co. Inc. 265.
Alburger 174.
Allo, d' 264.
Allingham 262.
Altschul 219.
Amberson [229].
American Brake Shoe Co. 266.
American Cyanamid Co. 270.
American Maize-Products Co. 262.
Anchor Chemical Co., Ltd. 260.
Anderson, A. 252.
Anderson, C. D. 175.
Anderson, R. C. 188.
Anfinsen 220.
Antonoff 183.
Archarow 247.
Arnold 179.
Arrandale 242.
Arzelès 172.
Atkinson 220.
Auld 176. 177.
Awakjanz 173.
Babko 187. 189.
Baer 220.
Baggesgaard-Rasmussen 235.
Baker 200.
Baliah 212.
Banks 186. 187.
Bartnew 178. 183.
Bassett 247.
Bast 217.
Bateman 182.
Bauch 219.
Baukloh 245.
Beber 208.
Beck, I. T. 231.
Beck, P. A. 179.
Beek 170.
Belic 236.
Bergdahl 220.
Bergmann 169.
Bernstein 217.
Bhatnagar 230.
Biehler v. [171]*.
Blaker 223.
Blanc 249.
Blatt 172.
Blout 194.
Boas 179.
Boatner 232.
Börner 243.
Böttcher 240.
Bohne 244.
Bon 185.
Borloz 236.
Bost 197.
Bourgeat 227.
Bourne 191.
Bowers 177.
Bowles 179.
Boyd 261.
Brady jr. 17.
Bretteville jr., De 181.
Brinson 245.
Brode 176.
Brooks 267.
Broughton 185.
Brow, Du 190.
Browning 170.
Bruce 241.
Brückner [272].
Brusslinskaja 242.
Brut 236.
Bruylants 198.
Budig 259.
Budnikowa 249.
Bühler 239.
Burch 227.
Burger 239.
Burkhardt, A. [251].
Burkhardt, G. 184.
Buskirk 220.
Butler 182.
Byers 196.
Callot 223.
Campaigne 205.
Campbell, B. K. 199.
Campbell, D. H. 223.
Campbell, K. N. 199.
Campbell, W. N. 237.
Cardinal 222.
Carnegie-Illinois Steel Corp. 250.
Carpén 188.
Castillon 232.
Celanese Corp. of America 239. 265.
Chaikoff 225.
Chapman 264.
Chochak 204.
Chemical Foundation Inc. 241.
Chernack 197.
Chew 173.
Chitrin 184.
Claufen 261.
Cook 229.
Cooperstein 220.
Coppedge 219.
Cori 226.
Corning Glass Works 272.
Corno [239].
Coslett 219.
Cottier 231.
Coulson 192.
Cumming 228.
Dahl 249.
Dawson 192. 193.
Delor 220.
Denton 228.
Deponte 248.
Dergunow 169.
Desaux [232].
Deutsch 174.
Distillation Products, Inc. 234.
Divekar 230.
Djakowa 244.
Dmitrijew 180.
Dobrocvetov 183.
Dorfman 217.
Dosoudil 263.
Downs 266.
Drawert 224.
Dubois 229.
Dupont 217.
Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 251. 265. 266.
Eagle 232.
Eichel 220.
Eisenhart 172.
Elliot 270.
Elvehjem 222.
Emerick [239].
Emert 248.
Emmett 170.
Engelhardt 265.
Euler, v. 221. 224.
Evans 270.
Everest 246.
Ewens 188.
Ewing 182.
Fairley jr. 221.
Falkoff 174.
Fan 263.
Farley 176.
Favre 231.
Federal Telephone and Radio Corp. 259.
Feenberg 171.
Fellows, C. E. 212.
Fellows, R. L. 241.
Fernandes 230.
Fest 251.
Fields 194.
Firestone Tire & Rubber Co. 259.
Fischer, Edgar 229.
Fischer, Emil [219].
Fischer, H. 170.
Fischer, H. O. L. 202.
Fischer, R. B. 241.
Fitzpatrick, W. I., Co. 262.
Florkowski 199.
Foley 188.
Folkers 209.
Forster 227.
Foss 188.
Fraenkel 227.
Frank 177.
Frear 221.
Frenkel 243.
Frenken 251.
Frey 186.
Fridland 247.
Friedberg 241.
Frommel 231.
Frondel 189.
Fu 229.
Fulda 240.
Furter 236.
Gaarenstroom 225.
Gage 237.
Gapon, Je. N. 186.
Gapon, T. B. 186.
Gavaret 235.
Gawrisch 242.
Geigy, I. R., Akt.-Ges. 235.
General Electric Co. 250.
Gericke 244.
Gibson 188.
Görbing [245].
Gogoberidze 235.
Gold 231.
Goldberger 173.
Goldblum 191.
Goldschmidt 202.
Gordon, A. R. 182.
Gordon, L. B. 190.
Gordonoff 229.
Gorelik 180.
Gragerow 191.
Grant 246.
Greenfeld 195.
Gregg 246.
Groninger 239.
Grossowicz 222.
Gulf Oil Corp. 271.
Gunther 246.
Gurney 248.
Gwathmey 170.
Haas, de 240.
Haelele 259.
Hale 194.
Hall 232.
Haller 254.
Hampel 261.
Hanus 256.
Harris 209.
Hart 203.
Hartmann 238.
Harwood 190.
Hatch 190.
Haugaard 226.
Hawkins 225.
Hay 247.
Hays Corp. 238.
Heard 227.
Hearst 197.
Heddergott 263.
Hedrick 222.
Heinrich 190.
Helbing 199.
Henglein 248.
Herbain 217.
Herrmann 264.
Hess 173.
Heyl 209.
Hcyrovský [239].
Hidinkottom 196.
Hieger 219.
Hill 171.
Hinnan 249.
Hippel, v. 181.
Hirschfelder 173.
Hochstein 182.
Hofmann 248.
Hoftjizer 171.
Holland 232.
Hontsdik 257.
Hooren, van 171.
Horning 204.
Hostettler 262.
Hose 254.
Howards & Sons Ltd. 252.
Huang 229.
Hubbard 236.
Hübsher 248.
Hüter 226.
Hugo 246.
Hull, A. W. 239.
Hull, M. H. 173.
Hunter 206.
Imperial Chemical Industries Ltd. 245.
253. 255. 258.
Iofinow 249.
Iselin 202.
Ison 256.
Ivy 228.
Jaarma 221.
Jacquier 202.
Jaffee 249.
Jakutowitsch 179.
Jang 229.
Jaworski 235.
Jebsen-Marwedel 177.
Jenkins 227.
Jermolenko 192.
Joffe 183.
Johnson 176.
Jonah, de 225.
Jordan [239].
Jurjev 191.
Jurmain 181.
Kabat [223].
Kaden 230.
Kahler 195.
Kallmann 182.
Karmilowa 184.
Karrenberg 231.
Kaslow 214.
Kaysr 263.
Kefer 188.
Khorram 252.
Killelea 199.
Kimmig [232].
Kind 263.
King, F. E. 215.
King, T. J. 215.
Kirby 238.
Kirejew 184.
Kleinert 264.
Kleinheisterkamp 248.
Kline 229.
Kljuschin 249.
Kloeffler [240].
Knapp 223.
Knappwost 234.
Köster 248.
Kohlhauser 258.
Kohlrausch [171].
Kollen 220.
Kolloff 206.
Kondratjew 184.
Kondratjewa 184.
Koppers Co., Inc. 252.
Koschurnikow 185.
Kowelman 242.
Krauss [243].
Kremer 251.
Krevelen, van 171.
Kroeber [234].
Kruis 195.
Kruze 222.
Krynitsky 197.
Künzle 262.
Kuhlmann 178.
Kummer 170.
Kurie 175.
Kutscha 260.
Kwoczek 230.
Lacey 184.
Lack 220.
Lamb 261.
Landau 181.
Lang [262].
Larsen 237.
Laschko 180.
Lattes 175.
Laubenheimer 243.
Leathem 225.
Leidheiser jr. 170.
Leighton 175.
LeSuer 205.
Lewes 232.
Lewitman 192.
Liebowitz 172.
Lind 174.
Lingane 235.
Linn 200.
Linnett 185.

- LoCicero 221.
Loeschke 231.
Loring 221.
Louth 259.
Loving 189.
Lozinski 227.
Lüthi [171].
Luz 209.
- Maals 261.
McColm 259.
McCoubrey 215.
MacDonald 204.
McGehee 200.
McPherson 261.
McReynolds 179.
Madansky 276.
Mändl 260.
Magee 173.
Magnus [239].
Mahadevan 189.
Mallison 266.
Malyschew 247.
Marlott [239].
Marszak 198.
Marszak-Mleury 198.
Matawil 192.
Mathes 208.
Mathieson, A. McL. 192.
Mathieson, D. W. 215.
Matthias 181. 187.
May & Baker, Ltd. 233.
Mayer [223].
Mayne 255.
Meissner 195.
Mendel 225.
Meng, v. 243.
Menzel 261.
Merck & Co., Inc. 253.
Metz 263.
Meyer 178.
Michel 218.
Midlesworth, van 229.
Miller 221.
Modestow 184.
Mössmer 264.
Moewus 225.
Moffett 206.
Moffitt 192.
Monaghan 247.
Mond, Du 174.
Montonna 191.
Marquer 225.
Morris, H. T. 189.
Morris, J. C. 263.
Morrogh 246.
Motte Gates jr., de 255.
Mousseron 202.
Munro 228.
Muralt, v. 231.
Murdock 267.
- Naftalin 237.
Najand 262.
Narasingarao 189.
Nash 235.
- Nehl 247.
Nenadowitsch 192.
New Jersey Zinc Co. 250.
Newton 235.
Nicolai 238.
Nicolas 246.
Niedrach 235.
Nishikawara 225.
Noll 265.
Noller 197. 212.
Norton Co. 260.
Norwood 251.
Novak 266.
Novy 241.
Nowikow 186.
Nurse 256.
Nystérakis 225.
- Ocdhialini 177.
Oldenroth 263.
Olds 184.
Olpin 254.
Osann jr. 246.
Oswald 256.
- Pajenkamp 191.
Papa 210.
Paquet 262.
Pardee 223.
Pasternak 218.
Patel 236.
Pearson 228.
Peat 191.
Pekar 181.
Penman 237.
Perlmutter 226.
Pescz 217.
Petersen 241.
Petit 218.
Phillips Petroleum Co. 251. 269. 271.
Pidd 176.
Pike 241.
Pilgrim 207. 208.
Plakssin 249.
Plotho, v. 222.
Poe 237.
Polaroid Corp. 238.
Polgar 229.
Pomerantschuk 173.
Pomerantz 175.
Pope 220.
Posin 180.
Potapenko 194.
Potter 222.
Powell 177.
Priest 188.
Priester [239].
Pucher 257.
Pure Oil Co. 268.
Puschin 192.
- Radt [219].
Ralston 190.
Ramsey 249.
Ray 204.
Raymond 214.
Reagan 246.
Reaser 227.
Reck 190.
Reid 197.
- Reihlen 188.
Reiner 234. 239.
Reisner 204.
Remy-Genneté 240.
Renfrow 199.
Reynolds Metals Co., Inc. 250.
Rick 243. 267.
Riehl 219.
Risi 240.
Rjabinin 216.
Roberts 192. 193.
Robinson 203.
Roe 200.
Rogers jr. 176.
Rohatgi 232.
Roll 173.
Rose, F. L. 237.
Rose, I. M. 197.
Ross 254.
Rothen 223.
Rousseau 218.
Rowland 247.
Rowley 183.
Rubinowicz 172.
Rueggeberg 197.
Russ 190.
Rybalko 179.
Rykalin 247.
Rykowski 192.
Rytschkowa 187.
- Sa, de 230.
Safford 176.
Sage 184.
Sampey 204.
Sandoz Ltd. 254.
Sarett 219.
Savary 198.
Sax 217.
Scheidler 230.
Schessler 254.
Schiff [180].
Schimmels [189].
Schmachtenberg [171].
Schönfeld [232].
Schreiber 244.
Schubert 264.
Schumacher 223.
Schumb 188.
Schwarz-Wendel [229].
Schwarzkopf 263.
Schweigert 228.
Schwenk 210.
Schwerdtner 263.
Scott 237.
Stailles 243.
Seeley 225.
Segaloff 219.
Segshda 242.
Sexton 224.
Sharon 241.
Sheehan 201.
Sheehy 261.
Shell Development Co. 251. 270.
Shepherd 212.
Sherlock 210.
Sherratt 185.
Shildress 204.
- Shutt 176.
Silverman 222.
Skolnik 195.
Slater 219.
Slimowicz 218.
Smal 256.
Smith, D. C. [229].
Smith, W. A. 247.
Snyder 207. 208.
Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 267. 270. 272.
Sokalduk 237.
Sokoloff 189.
Somers 246.
Späth 259.
Speck jr. 251.
Sperber 210.
Sreenivasan 236.
Ssarkisjan 266.
Ssuworowskaja 249.
Ssyarkin 169.
Stadie 226.
Stafford 220.
Standard Oil Development Co. 238. 252. 267. 268. 271. 272.
Steigerwaldt 226.
Steinberg 238.
Stelzner [219].
Sterling Drug Inc. 253.
Stewart, I. 227.
Stewart, R. D. 227.
Stevemark 236.
Stockhausen 260.
Stolnikow 242.
Street 177.
Stueckelberg 172.
Sulser 265.
Sun Oil Co. 269. 270.
Sutherland 226.
- Taravet 224.
Tatewski 191.
Tauber [221].
Templeman 224.
Terrell jr. 174.
Thews 246.
Thompson, G. B. 215.
Thompson, R. C. 238.
Thompson, R. O. 229.
Thornhill 255.
Threefoot 227.
Tits 198.
Treibs 217.
Tschasstuchin 244.
Tschernych 178.
Turrentine 239.
Tust [189].
Tyner 236.
- Uhl 263.
United States of America, Secretary of Agriculture 252.
- United States of America, Secretary of War 234.
United States Gypsum Co. 243.
U.S. Industrial Chemicals, Inc. 251.
Universal Oil Products Co. 268.
Usines de Melle Soc. An. 252. 270.
- Valentiner 249.
Vallette 231.
Valley jr. [240].
Veer 202.
Veldstra 235.
Velluz 218.
Vendrey 223.
Vogel [266].
Vogt [180].
Vries, de 194.
- Waganow 242.
Wainio 220.
Wakefield, C. C., & Co. Ltd. 270.
Wakeham 263.
Walker 199.
Wallis 232.
Wallman [240].
Walsh 266.
Waltner 175. 234.
Waino 229.
Watminsky 182.
Watson 174.
Weber, A. H. 179.
Weber, H. [232].
Wenderowitsch 178.
Wheeler jr., D. 194.
Wheeler, L. M. 186. 187.
Wheeler, R. W. 266.
Whelan 191.
Whittemore 177.
Wicklund 220.
Wieland 225.
Wietzel 263.
Williams 169.
Wingfoot Corn. 253.
Winternitz 202.
Witmer 175.
Witt 237.
Wittenberger [171]. 254.
Wjal 247.
Wolff, H. 237.
Wolff, I. 225.
Woodruff 206.
Woods 209.
Wormwel 256.
Wright 246.
- Yuan 239.
Yudowitch 234.
- Zahn 267.
Zelss 218.
Ziegler 256. 257. 258.
Zinke 256. 257.
Zunterer 260.

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

WIRGOPLAST GOTHAPLAST

*nach wie vor
in den bekannten und bewährten
Qualitäten*



**VERBANDPFLASTERFABRIK
HANS C. WIRZ GOTHA**

Scientia Chimica

MONOGRAPHIEN / FORTSCHRITTSBERICHTE / LEHRBÜCHER
AUS DEM GESAMTBEREICH DER CHEMIE

Herausgegeben von: ERICH THILO, Direktor des 1. chem. Instituts der Universität Berlin, ge-
meinsam mit ARTHUR LUTTRINGHAUS, Direktor des chem. Institut* der Universität Halle

Erschienen

Band 1 Walter Baukloh: **Physikalisch-chemische Grundlagen der Metallurgie**

XVI+304 Seiten 1919 brosch. DM 20.— gebd. DM 24.—
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/1)

Im Druck

Band 2 Hans F. G. Boit: **Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933**

(Bestell- und Verlagsnummer 2019/2)

Band 3 Karl Fredenhagen: **Grundlagen für den Aufbau einer Theorie der Zweistoff-Systeme**

(Bestell- und Verlagsnummer 2019/3)

Band 4 Sergei Traustel: **Modellgesetze der Vergasung fester Brennstoffe und der Verhüttung von Erzen**

AKADEMIE - VERLAG · BERLIN NW 7

Chemisches Zentralblatt

1949. II. Halbjahr.

Nr. 3/4

27. Juli

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

V. C. Williams, *Phasengleichgewichtsbeschreibung*. Zu den bekannten Ausdrücken isobar u. isotherm, welche Zustände konstanten Druckes u. konstanter Temp. kennzeichnen, führt Vf. nun ein neues Wort *isosyst* ein, welches der griech. Etymologie entnommen ist u. Zustände konstanter Zus. beschreiben soll. Dieses Wort hat sich nützlich erwiesen bei der Beschreibung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten. (J. phys. colloid Chem. 52, 1263—64. Okt. 1948. Evanstone, Ill., Northwestern Univ.) 350.10

Ja. K. Ssyркин, *Theorie des cis- und trans-Eintritts (Austausches) in Komplexverbindungen des Platin*. Die Ausführungen gründen sich auf die Theorie der gerichteten Valenzen. Es wird gezeigt, daß die cis-trans-Orientierungen bei Rkk. innersphär. Austausches durch ds-Hybridisation erklärt werden können. In den Komplexverb. gibt Pt zwei covalente Bindungen auf Kosten der s- u. d-Elektronen unter einem Winkel von 90°; bei Verschiedenheit der Substituenten sind die Valenzen nicht gleichwertig; die am stärksten covalent gebundene Gruppe zieht eine andere cis-gelegene Gruppe hinein. Von hier aus läßt es sich erklären, warum aus K_2PtCl_4 die cis-Verb. $PtCl_2(NH_3)_2$, jedoch aus $Pt(NH_3)_4Cl_2$ die trans-Verb. $PtCl_2(NH_3)_2$ entsteht. Gruppen wie $PAlk_3$, $SAlk_2$, NO_2 , $SC(NH_2)_2$ geben mit Pt Bindungen mit einem bedeutenden Betrag an covalentem Charakter. Gruppen der inneren Sphäre, in trans-Stellung zu den 4 genannten, wirken labilisierend. Covalenz u. Leitfähigkeit werden verglichen. Nichtkomplexe Verb. des Pt^{IV} werden hybridisiert (d^2sp), es entsteht ein unregelmäßiges Tetraeder oder die Symmetrie C_{2v} . $PCl_4 + 2$ Gruppen (z. B. Pyridin) müssen eine cis-Verb. ergeben, was auch durch Vers. bestätigt wird. Wesentlich ist der Grad der Covalenz. Man kann annehmen, daß weniger elektronegative Atome covalentere Bindung mit Pt ergeben werden, jedoch ist dieses Kriterium nicht ausreichend. In bedeutendem Maße covalent sind mit Pt verbunden: NO, CO, C_2H_4 , C_3H_6 u. a. ungesätt. KW-stoffe. Die cis-leiten schwächer als die trans-Verb., trans-Dichlorid — $PtCl_2(NH_3)_2$ — reagiert sofort mit $AgNO_3$, die cis-Verb. leitet anfangs fast garnicht, später noch stärker als erstere. Die Erklärungen durch Elektrostatik u. Polarisation decken das eigentliche Wesen der Vorgänge nicht auf. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim] 1948. 69—82. Jan./Febr. Physikochem. Karpow-Inst.) 261.17

Je. P. Dergunow und A. G. Bergmann, *Komplexbildung und feste Lösungen im ternären System der Fluoride von Kalium, Rubidium und Magnesium*. Es werden Diagramme der binären Systeme $KF-RbF$, $KF-MgF_2$ u. $RbF-MgF_2$ untersucht. KF bildet mit MgF_2 zwei Komplexverb. in den Verhältnissen 1:1 u. 2:1; die Verb. 1:1 ist analog dem natürlichen Carnallit $KMgCl_3 \cdot 6 H_2O$; die Verb. 2:1 schm. unter Zersetzung. RbF bildet mit MgF_2 ebenfalls Komplexverb. mit denselben Verhältnissen. Die Verb. 1:1 ist bei der K-Verb., die Verb. 2:1 bei der Rb-Verb. ausgeprägter. Im Einklang mit den Ionenradien u. den Krystallgittertypen bilden die Komplexverb. im ternären Syst. $KF-RbF-MgF_2$, wie im Syst. $KF-RbF$ kontinuierliche Reihen fester Lösungen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 625—32. Mai 1948. Moskau, Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 421.17

E. Abel, *Über den Mechanismus einiger „Jod“-Reaktionen*. An der TH Wien war für einige Rkk., an denen J beteiligt ist, die Kinetik entwickelt worden. Seither hat sich gezeigt, wie weitgehend Rkk. sich aus Elementarvorgängen, die aus Elektronenübergängen bestehen, aufbauen. Auf dieser Grundlage wird der Mechanismus der damals kinet. untersuchten Rkk. dargelegt. Im besonderen wird für die Umsetzung zwischen HJO_3 u. HJ ein Mechanismus angegeben, der der Kinetik dieser scheinbar pentamolar. Rk. eine einleuchtende Reaktionsfolge zuordnet. Bisher hat sich der der Kinetik der Rk. $\frac{1}{2}HJO_3 + HJ \rightarrow J_2$ zugrunde liegende Mechanismus nicht genau ermitteln lassen. Bes. der Umstand, daß die Geschwindigkeit der J-Entw. in jedem der additiven Reaktionsanteile $JO_3' + J'(a)$, $JO_3' + 2J'(b)$, $JO_3' + J' + J_3'(c)$ dem Quadrat der H-Konz. proportional ist, hat sich der Klarstellung entzogen. Vf. nimmt

an, daß die Halogensauerstoffsäuren z. T. amphoter sind; sie wirken demnach auch (in geringem Maße) als Halogenoxyhydroxyd $\text{XO}_2\cdot\text{OH}$, zumal sie mit dieser Base u. deren Kation XO_2^+ (Halogenoxyion) im Gleichgewicht stehen. Wenn dieses Kation tatsächlich zur kinet. maßgebenden Komponente der Rk. $\text{HXO}-\text{HX}$ wird, so ist die Rolle des H^+ geklärt. Denn aus der Rk. $\text{H}^+ + \text{XO}_2^+ \rightleftharpoons \text{XO}_2\cdot\text{OH}$ folgt: $\text{XO}_2\cdot\text{OH} \rightleftharpoons \text{XO}_2^+ + \text{OH}^-$; $[\text{XO}_2\cdot\text{OH}]$ proportional $[\text{XO}_2^+][\text{H}^+]^2$. In bezug auf die Rolle der X^+ -Ionen kann man annehmen, daß die geschwindigkeitsbestimmende Rk. die des Halogenids X_2O_2 dieses Kations, der Konz. $[\text{X}_2\text{O}_2]$ mit X^+ u. mit X_3^+ ist. Die Rk. des Kations selbst mit X^+ wird nur dann merklich geschwindigkeitsbestimmend, wenn $[\text{X}^+]$ klein genug ist, um $[\text{X}_2\text{O}_2]$ u. daher dessen Anteilnahme an dem Reaktionsausmaß hinreichend herabzudrücken. Im einzelnen ergibt sich folgender Mechanismus der HJO_3-HJ -Rk., wobei die unterstrichenen (bimolar.) Umsetzungen geschwindigkeitsbestimmend sind: zu a), b), c): $\text{JO}_3^+ \rightleftharpoons \text{JO}_2^+ + \text{O}^-$; zu b), c): $\text{JO}_2^+ + \text{J}^- \rightleftharpoons \text{J}_2\text{O}_2^+$; zu a): $\text{JO}_2^+ + \text{J}^- \rightarrow \text{JO}^+ + \text{JO}^-$; zu b): $\text{J}_2\text{O}_2^+ + \text{J}^- \rightarrow \text{J}^+ + 2\text{JO}^-$; zu c): $\text{J}_2\text{O}_2^+ + \text{J}_3^+ \rightarrow \text{J}^+ + \text{JO}^+ + \text{J}_3\text{O}^-$; $\text{JO}^+ + \text{J}^- \rightarrow \text{J}^+ + \text{JO}^-$. (Mh. Chem. 79, 178—85, Juli 1948.) 397.28

Otto Beeck, *Oberflächenkatalyse*. Ein Überblick über das Gebiet der Oberflächenkatalyse wird gegeben. Vf. diskutiert zunächst die heterogene therm. Zers. von KW-stoff - Moll. mittels einer besonderen Molekularstrahlmeth. bei Anwesenheit von Spuren von W oder H_2S , was eine prakt. Anwendung bei der katalyt. Dehydrierung von KW-stoffen findet. Die hierbei auftretende primäre Zers. von CH_4 in $\text{CH}_3 + \text{H}$ u. von C_2H_6 in zwei CH_3 -Radikale konnte durch Messungen mit einem Spezialmassenspektrometer bestätigt werden, desgleichen ihre relative Unempfindlichkeit bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temperatur. Auch Polymerisationsprozesse, z. B. von Olefinen u. Acetylenen, konnten in der Molekularstrahlapp. beobachtet werden. Um quantitative Aussagen machen zu können, ist die Kenntnis des therm. Akkomodationskoeff. nötig, bes. bei niedrigen Drucken (10^{-5} — 10^{-6} mm) u. in einem weiten Temp.-Bereich; hierbei wurde gefunden, daß dieser für die Paraffinserie der Gleichung $\alpha(C_v + R)/M = \text{const}$ gehorcht, wobei α der Akkomodationskoeff., C_v die spezif. Wärme pro Mol bei konstantem Vol. für den idealen Gaszustand, R die Gaskonstante u. M das Mol.-Gew. bedeuten. Ferner sind Adsorptionsvorgänge von besonderer Bedeutung, die von der LANGMUIRSCHEN Schule u. TAYLOR erforscht wurden. Vf. untersucht den Einfl. der Krystallstruktur auf die Adsorption u. die katalyt. Aktivität. Als Beispiel wählt er die Hydrierung von Äthylen bei Anwesenheit von Katalysatoren aus der 8. Gruppe des Period. Systems. Er findet dabei, daß die Aktivität von Ni z. B. 5 mal größer für orientierte Filme als für nichtorientierte ist; ferner gibt er eine Erklärung für die hohe Aktivität von Rh an. Physikal. u. chem. Methoden werden zur Erforschung der Oberfläche, dem Sitz der Oberflächenkatalyse, angewendet: ältere, wie die Adsorptionsmethoden, Röntgen- u. Elektronenstrahlen-Beugungsmethoden u. in neuester Zeit sogar magnet. Methoden. Aber alle diese modernen Studien der Katalyse wären nicht möglich gewesen, wenn nicht die neuen physikal. Analysemethoden wie die Massenspektrometrie u. Absorptionsspektrophotometrie im Infrarot u. Ultraviolett entwickelt worden wären. (Rev. mod. Physics 20, 127—30, Jan. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 311.31

Henry Leidheiser jr. und Allan T. Gwathmey, *Die selektive Abscheidung von Kohlenstoff auf der (111)-Fläche eines Nickelkrystalls bei der katalytischen Zersetzung von Kohlenmonoxyd*. (Vgl. C. 1949, I, 1199) An Kugeln von Nickeleinkrystallen zersetzt sich das CO bevorzugt an den Oktaederflächen unter Abscheidung von C bei 500° . Die Unters. des Nd. ergab 88,52% Cu, 11,01% Ni. Das Graphitgitter fügt sich auch der (111)-Fläche mit nur geringer Störung an. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1206, März 1948.) 338.31

J. T. Kummer, C. L. Browning und P. H. Emmett, *Thermodynamische Berechnungen zur möglichen Teilnahme von Eisencarbiden als Instabile bei der Fischer-Tropsch-Synthese*. Aus den freien Energien der KW-stoff-Bldg. u. Eisencarbidbldg. werden die Gleichgewichtskonstanten für die Paraffin- u. Olefinbldg. aus Eisencarbid u. H_2 bei 227 u. 327° berechnet. Danach ist Bldg. auch der niedrigen Glieder der Olefinreihe sowohl beim Normaldruck- wie auch beim Mitteldruckverf. aus thermodynam. stabilem Fe_2C nicht möglich, bei der Paraffinreihe liegen die Verhältnisse bis $n = 6$ günstiger, doch zeigt auch hier die Bldg. höherer KW-stoffe bes. bei höheren Temp., daß die Red. des Carbides Fe_2C nicht der maßgebende Vorgang sein kann. Auch die direkte Red. des Carbides Fe_3C sowie des hexagonalen Fe_5C werden als für die KW-stoff-Bldg. nicht mögliche Wege angesehen. (J. chem. Physics 16, 739—40, Juli 1948. Pittsburgh, Mellon Inst.) 205.31

Hellmut Fischer, *Die Rolle der Inhibitoren und der Katalysatorgifte bei der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und der elektrolytischen Reduktion*. Im Verfolg

seiner 1941—1944 veröffentlichten Arbeiten über das Auftreten von Inhibitoren bei der kathod. Abscheidung von Metallen befaßt sich Vf. mit der Rolle von Hemmstoffen bei der elektrolyt. Abscheidung von H₂ u. bei der elektrolyt. Reduktion. Es werden die Ähnlichkeiten der Metall- u. H₂-Überspannung sowie die Besonderheiten der H₂-Überspannung herausgestellt. Die allg. Wrkg. von Inhibitoren u. Katalysatorgiften sowie der Einfl. der Oberflächenenergie des Katalysatormetalle werden besprochen. Speziell werden die Inhibitorwrkkg. von *atomarem Wasserstoff* (I), mol. H₂, H-Ionen, nichtabscheidbaren anorgan. Kationen (II) u. anorgan. Anionen (III) erörtert. Des weitern wird die Literatur über den Einfl. von Zusätzen organ. Stoffe zum Elektrolyten besprochen. Es ergibt sich, daß für die Abscheidung von H₂ dem I die entscheidende Bedeutung als Inhibitor zukommt. Die Wrkg. von H₂ u. H-Ion ist demgegenüber vernachlässigbar. Katalysatorgifte wirken bes. durch eine Erhöhung der Beladung der Elektrode mit I. Die II wirken gleichfalls als Inhibitoren. Der Hemmeffekt steigt mit steigender Ionengröße u. Wertigkeit. Die III haben nur geringen physikal. Einfluß. Auf dem Umweg über die Bldg. schwerlös. Verbb. oder von Komplexverbb. (Cyanionen) kann ihr Einfl. aber bedeutend sein. Der Zusatz organ. Stoffe kann die gegensätzlichen Effekte einer Giftwrkg. oder einer Depolarisation durch kathod. Red. bewirken. Es kann hierdurch Erhöhung oder Erniedrigung der Überspannung, bisweilen sogar Auftreten von „Unterspannung“ ausgelöst werden. Die spannungserhöhende Inhibitor- oder Giftwrkg. steigt allg. mit dem katalyt. akt. Zustand des Elektrodenmaterials. — Umfangreiche Literaturzusammenstellung. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 111—33. Mai 1948. Berlin, Siemens u. Halske A. G., Abtlg. für Elektrochem. u. techn. Univ., Inst. für physikal. Chem. u. Elektrochem.) 212,31

D. W. van Krevelen, P. J. Hoftijzer und C. J. van Hooren, *Untersuchung über Gasabsorption*. IV. Mitt. *Gleichzeitige Gasabsorption und chemische Reaktion*. Man kann die Gasabsorption bei gleichzeitig stattfindender chem. Rk. in drei typ. Fälle einteilen. Bei sehr langsamen Rkk. ist die geschwindigkeitsbestimmende Stufe die Diffusion des gelösten Gases durch den fl. Film. Die chem. Reaktionsgeschwindigkeit ist geschwindigkeitsbestimmend bei mäßig schnellen u. langsamen Reaktionen. Für den näher behandelten Fall der sehr schnellen Rkk. sind der Widerstand des Gasfilms gegenüber dem gelösten Gas u. der Widerstand des fl. Films gegenüber dem reagierenden Bestandteil in der Fl. geschwindigkeitsbestimmend. Für die letzte Gruppe werden Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt in den individuellen Massenüberführungszahlen, abgeleitet u. an Verss. über die Absorption von H₂S in NH₂-Lsgg. mit u. ohne Anwesenheit von (NH₄)₂SO₄ sowie von H₂S in Lsgg. von Na₂CO₃-NaHCO₃ geprüft; dabei ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung. (Reueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 133—52. März 1948. Geleen, Central-Inst. für techn. Forsch. der Niederland. Staatsminen.) 116,36

F. Kohlrusch, *Praktische Physik*. Zum Gebr. f. Unterricht, Forschung und Technik. Bd. 2. 19. Aufl. Leipzig, Berlin: Teubner. 1944. (Aug. 1948.) (578 S. m. 328 Abb.) DM 17,80.

M. Lüthi, *Tabellen (mit Logarithmen)* für Chemiker und Physiker für theoretische und praktische Arbeiten. Basel: Wepf & Co. 1948. (231 S.) sfr. 18,00.

Helmut Schmachtenberg, *Umrechnungstabellen für deutsche, englisch-amerikanische und russische Maße und Gewichte*. München: Leibniz. 1948. (53 S.) gr. 8°. DM 3,50.

Walter Wittenberger, *Rechnen in der Chemie*. Eine Einf. Wien: Springer. 1947. (IX + 324 S. m. 273 entwickelten Übungsbeisp., über 1400 Übungsaufgaben samt Lösungen u. 43 Abb.) S 18,—.

A. v. Biehler, *Handbuch der Fotokopie*. Halle (Saale): Wilhelm Knapp. 1948. 215 S., 186 Abb. DM. 9,—. Die Photokopie ist aus der Arbeit der wissenschaftlichen Institute nicht mehr wegdenkbar. Sie ermöglicht eine schnelle Informierung über die Fachliteratur in handlicher Form. Das von fachkundiger Hand geschriebene Buch wird den Institutsleitern wertvolle Dienste leisten. 1,4

A₁. Aufbau der Materie.

Eugene Feenberg, *Bemerkung zur Störungstheorie*. Eine Störungstheorie für stationäre Zustände wird entwickelt, bei der die Energiewerte implizit in einer Gleichung vorliegen, während die Koeffizienten für die Darst. der Wellenfunktion durch Eigenfunktionen explizit gegeben werden. Mit Hilfe einer formalen algebraischen Identität wird die Eigenwertgleichung so in eine semiexplizite Form gebracht, daß diese einen größeren Gültigkeitsbereich hat als die Iteration oder Potenzreihe nach Parametern. (Physic. Rev. [2] 74. 206—08. 15/7. 1948. St. Louis, Mo., Washington Univ.) 388,78

E. L. Hill, *Die formale Erweiterung der Diracschen Gleichung unter kontinuierlichen Transformationsgruppen*. Die Theorie von Gleichungen vom DIRACSchen Typus wird entwickelt, die forminvariant gegenüber allg. endlichen kontinuierlichen Gruppen von

Raum-Zeit-Transformationen sind. Die bei einer gegebenen Gruppe möglichen in-varianten Gleichungen hängen von der Struktur der Gruppe ab, es besteht jedoch in jedem Falle eine Anzahl von linearen homogenen Beziehungen für die β -Operatoren, die für jede Algebra erfüllt sein müssen. Die für die allg., gegenüber der inhomogenen LORENTZ-Gruppe forminvariante Gleichung passende Algebra ist notwendig von unendlicher Ordnung. (Physic. Rev. [2] 73. 910—15. 15/4. 1948. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, Dep. of Physics.) 388.78

A. Rubinowicz, *Das Diracsche Elektron in Impulsdarstellung*. Die DIRACsche Wellengleichung u. ihre Eigenfunktionen werden mit Hilfe eines Operators in eine Darst. im Impulsraum transformiert, die für eine numer. Berechnung geeignet ist. (Physic. Rev. [2] 73. 1330—33. 1/6. 1948. Warsaw, Poland, Univ., Inst. of Theoret. Mechanics.) 388.78

Henri Arzeliès, *Die Beziehungen für den Grenzübergang im Fall zweier in Berührung stehender absorbierender Medien*. Vollständige Behandlung des Übertritts von elektromagnet. Wellen aus einem absorbierenden Medium in ein anderes. Die abgeleiteten Gleichungen geben bei systemat. Anwendung der allg. Theorie der Reflexion eine sehr einfache Form. (Ann. Physique [12] 3. 637—54. Nov./Dez. 1948.) 283.78

L. P. Eisenhart, *Potentiale, für welche die Schrödingergleichung für ein Teilchen separierbar ist*. Vf. führte in Physic. Rev. [2] 45. [1934.] 427 die elf orthogonalen Koordinatensysteme auf, die eine Trennung der Variablen bei der dreidimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung zulassen. Auf eine Anregung von WIGNER wird die STÄCKELsche Form der Potentialfunktion jeweils auf kartes. Koordinaten umgerechnet. Nur in zwei Fällen gelingt es nicht, eine allgemeingültige Form anzugeben. (Physic. Rev. [2] 74. 87—89. 1/7. 1948. Princeton, N. J., Fine Hall.) 388.78

E. C. G. Stueckelberg, *Eine mögliche neue Art von Spin-Spin-Wechselwirkung*. Um die Schwierigkeiten der Erklärung der Hyperfeinstruktur, die sich durch die Experimente von NAFE, NELSON, RABI u. a. (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 914) ergeben haben, zu beseitigen, hat BREIT (Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 984) eine neue Wechselwrg. zwischen den Elektronen u. dem elektromagnet. Feld angenommen. Vf. dagegen schlägt einen neuen Feldtyp vor. Während die Quellen des MAXWELL-Feldes die Ladungen u. Stromdichten sind, stellen die Spindichten die Quellen des neuen Feldes dar. Daher tritt bei der Beschreibung der Wechselwrg. zwischen den elementaren Teilchen ein anderer Term einer reinen Spin-Spin-Wechselwrg. auf. Die nichtrelativist. Gleichungen des neuen Feldes lauten: $\text{rot } \mathbf{Q} = \mathbf{q} \text{ rot } \mathbf{S}$, $\text{div } \mathbf{Q} = 0$; $\text{div } \mathbf{R} = -\mathbf{p} \text{ div } \mathbf{S}$, $\text{rot } \mathbf{R} = 0$; \mathbf{S} = Spindichte, \mathbf{q} = willkürlicher Kopplungsfaktor, \mathbf{Q} u. \mathbf{R} = Feldvektoren. Diese Gleichungen treten an die Stelle der MAXWELL-Gleichungen. (Physic. Rev. [2] 73. 808. 1/4. 1948. Genf, Schweiz, Univ.) 333.78

Benjamin Liebowitz, *Die Natur der energiewachen Strahlung*. Nach Ansicht des Vf. ist die Grundvorstellung über die Natur der Strahlung für den weiteren Fortschritt in der physikal. Theorie noch sehr mangelhaft. Er schlägt daher eine abermalige Überprüfung der geläufigen Annahmen vor, bes. der Korpuskularvorstellung der Strahlung. Neben den theoret. Schwierigkeiten, die sich aus der Annahme ergeben, sprechen gegen sie zuverlässige Experimente, wie z. B. die Photoionisation von Gasen u. Dämpfen durch subenerget. Strahlung. Auch SCHWINGERS klass. Voraussage des Betatronlichtes u. seine kürzliche experimentelle Bestätigung stützten die klass. Theorie der Emission von freien Elektronen. Die Hauptschwierigkeit liegt daher in dem Begriff der Absorption. Zur Berechnung von Absorptionsprozessen hat daher Vf. eine „Postkonzentrations“-Annahme, nach der Strahlungsenergie vor der Absorption wellenförmig, d. h. nichtkonz. in Korpuskeln, vorgeschlagen; aber sie wird nach der Absorption durch schnellen Energieaustausch zwischen vielen Elektronen konzentriert. Die Möglichkeit solcher elektron. Wechselwrgg. scheint bereits in der Quantenstatistik enthalten zu sein. Nach dem gegenwärtigen Stand beziehen sich diese Bemerkungen nur auf niedrige Energien. (Physic. Rev. [2] 73. 1274. 15/5. 1948.) 333.78

John M. Blatt, *Über die Neutron-Proton-Kraft*. Die Experimente zur Streuung von Neutronen an Protonen mit einer Energie < 10 MeV ermöglichen nicht ins einzelne gehende Schlüsse über die Gestalt des Kernfeldes, sie erlauben nur seine Stärke u. Reichweite zu bestimmen. Nach SCHWINGER spielt die Gestalt der Potentialmulde keine Rolle bei der Streuung. Diese wird beschrieben durch die Streulänge u. die effektive Reichweite der Kernkräfte, die für parallelen Spin kleiner, für antiparallelen größer als der Radius der rechteckigen Potentialmulde ist. Über die Größe dieser effektiven Reichweiten geben die Experimente noch keinen Aufschluß, sondern nur eine funktionelle Beziehung zwischen ihnen. Auf Grund neuer Messung im Oak Ridge

Labor. (Physic. Rev. [2] 73. [1948.] 842) kommt VI. zu folgendem Schluß: Die effektive Reichweite ist für parallelen Spin $1,30-1,55 \cdot 10^{-13}$ cm, für antiparallelen Spin ist sie kleiner als $2,0 \cdot 10^{-13}$ cm. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Hypothese, daß die Kernkräfte unabhängig von der Ladung sind. (Physic. Rev. [2] 74. 92-96. 1/7. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Labor. for Nuclear Sci. and Engng.) 388.82

G. F. Chew und M. L. Goldberger, *Neutronen-Protonen-Streuung bei hohen Energien*. Vff. haben die Streuung von Neutronen mit hohen Energien durch Protonen unter Benutzung des durch die symm. Mesonentheorie gegebenen Potentials der Wechselwrgk. bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Tensorkräfte untersucht. Durchgehend wurde die Meth. der Phasenveränderung benutzt, da die BORNsche Approximation unzuverlässige Werte bcs. im Hinblick auf die Winkelverteilung ergeben hat. In einer Tabelle sind die Werte für die Gesamtwirkungsquerschnitte u. für das Verhältnis R der Intensität bei 180° zu der bei 90° , wie sie sich für die verschied. Potentiale ergeben, zusammengestellt. In allen Fällen ist R viel zu groß. Die Berücksichtigung der Tensorkräfte dagegen red. den Wert von R schätzungsweise um den Faktor 2. Genaue Berechnungen für diesen Fall werden durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 73. 1409. 1/6. 1948. Chicago, Ill., Univ., Inst. for Nuclear Studies.) 333.82

G. Awakjanz, *Unelastische Streuung langsamer Neutronen in ferromagnetischen Stoffen bei tiefen Temperaturen*. Unter Zugrundelegung der Arbeiten von Bloch werden Stöße langsamer Neutronen in ferromagnet. Stoffen bei niederen Temp. theoret. behandelt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 444-48. Mai 1948. Physikal. Lebedew-Inst.) 421.82

A. Achieser und I. Pomerantschuk, *Über die Refraktion von Neutronen*. Es werden Formeln für die Brechungskoeffizienten langsamer Neutronen für gewöhnliche Krystalle u. magnetisierte Stoffe (Ferro- u. Paramagnetica) abgeleitet. In letzterem Fall hängen der Brechungskoeff. sowie der Totalreflexionswinkel ab von der Orientierung des Neutronenspins gegenüber der magnet. Induktion. Dieser Umstand kann benutzt werden zur Gewinnung eines vollständig polarisierten Neutronenbündels. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 475-478. Mai 1948. Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 421.82

J. O. Hirschfelder, J. L. Magee und M. H. Hull, *Durchgang von γ -Strahlung durch dicke Schichten*. I. Mitt. *Ebene Strahlgeometrie, Klein-Nishina-Streuung*. Es wird ein Weg zur angenäherten Berechnung der Intensitätsschwächung eines γ -Strahlen-Bündels beim Durchsetzen dicker Materieschichten angegeben. Als Schwächungsprozeß wird nur COMPTON-Streuung zugrunde gelegt u. von der KLEIN-NISHINA-Formel für den Streuquerschnitt ausgegangen. Demgemäß wird die Geltung bewußt beschränkt auf die Energiebereiche $\sim 0,1-10$ MeV für Durchgang durch Al oder ~ 1 MeV für Durchgang durch Pb usw., in denen einerseits photoelektr. Effekt, andererseits Elektronenpaarerzeugung keine Rolle spielen. Die gesamte Intensität wird summiert aus den Anteilen von n-fach gestreuter Strahlung ($n = 0, 1, 2$), die als Funktion durchgesetzter Dicke (in Einheiten „mittlere freie Weglänge“ = Streuquerschnitt \cdot Elektronendichte) berechnet werden. Die sukzessive Streustrahlung wird jeweils als energiehomogen u. um einen einheitlichen, als klein betrachteten effektiven Winkel gestreut angenommen. Neben ausführlichen Tabellen über Zwischenwerte der Rechnung werden für 1, 3 u. 5 MeV explizite Formeln für die Strahlschwächung als Funktion durchgesetzter Dicke mitgeteilt (vgl. nachst. Referat). (Physic. Rev. [2] 73. 862-62. 15/4. 1948. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Sci. Labor.) 277.93

Joseph O. Hirschfelder und Edward N. Adams II, *Durchgang von γ -Strahlung durch dicke Schichten*. II. Mitt. *Ebene Strahlgeometrie, Eisen und Blei*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Gültigkeitsbereich der im I. Teil entwickelten Berechnungen wird erweitert durch Hinzunahme der Wirkungsquerschnitte für photoelektr. Absorption u. Elektronenpaarerzeugung zu den Streuquerschnitten σ_n der n-fach gestreuten Strahlungsanteile ($n = 0, 1, 2, \dots$). Für verschied. Durchgangsstoffe u. die Strahlenergien 1, 3, 5 MeV werden Schwächungskoeffizienten, Ionisationsvermögen u. durchgesetzte Schichtdicke nach Schwächung der Strahlintensität auf verschied. Bruchteile $0,5-10^{-6}$ des Anfangswerts tabellar. mitgeteilt. Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse lassen nur einen rohen Vgl. mit den Berechnungen zu. Die Notwendigkeit von Vergleichsmessungen nach neuen Gesichtspunkten wird erörtert. (Physic. Rev. [2] 73. 863-68. 15/4. 1948. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) 277.93

Victor Francis Hess und J. Donald Roll, *Die Identifizierung des Überschusses der γ -Strahlung aus Granit*. Vff. bestimmten neu die Intensität der γ -Strahlung von KCl

u. K_2SO_4 mit der gleichen App., mit der sie den Überschuß der γ -Strahlung bei Granit bestimmten. Die γ -Strahlung des Granits soll danach durch das im Gestein enthaltene K verursacht werden. Der Beitrag dieser γ -Strahlung zur Ionisation der Atmosphäre soll dem früher von HESS (Ergebn. kosm. Physik 2. [1934.] 95) angegebenen Wert entsprechen u. die Summe der durch die γ -Strahlung der Uran-Radium- u. Thorium-Reihe verursachten Ionisationen übersteigen. (Physic. Rev. [2] 73. 916—18. 15/4. 1948. New York, Fordham Univ.) 286.93

David E. Alburger, *Die Absorption der ^{24}Na - γ -Strahlung in Blei, Kupfer und Aluminium.* Über die Absorption von γ -Strahlen in verschied. Stoffen liegt eine Reihe von experimentellen u. theoret. Unters. vor (HEIBLER, The Quantum Theory of Radiation, Clarendon Press, Oxford 1939; KLEIN u. NISHINA, Z. Physik 52. [1929.] 833; SIEGBAHN, Physic. Rev. [2] 70. [1946.] 129; CORK u. PIDD, Physic. Rev. [2] 66. [1944.] 227; GROETZINGER u. SMITH, C. 1945. II. 1708). Um genaue Werte für die Absorptionskoeffizienten zu erhalten, hat Vf. Absorptionsmessungen der ^{24}Na - γ -Strahlung in Pb (Dicke 0—16 cm), Cu (22 cm) u. Al (61,5 cm) mit Hilfe eines GEIGER-MÜLLER-Zählers durchgeführt. Die Zerlegung der erhaltenen Kurven in zwei Anteile ergibt folgende Werte für die Koeffizienten, für Pb: $0,454 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$ u. $0,62 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$, für Cu: $0,311 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$ u. $0,46 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$, für Al: $0,088 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$ u. $0,144 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte stimmen gut überein mit den von HEITLER theoret. berechnet für die ^{24}Na - γ -Strahlung mit Energien von 2,76 MeV u. 1,38 MeV. Die Arbeit enthält eine ausführliche Beschreibung der Meßapparatur. (Physic. Rev. [2] 73. 344—46. 15/2. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) 333.93

David L. Falkoff, *Polarisationsbeziehung aufeinanderfolgender γ -Strahlquanten.* Neuere Experimente von BRADY u. DEUTSCH (vgl. nachst. Ref.) über die Winkelbeziehung von γ -Strahlquanten, die bei aufeinanderfolgenden Kernübergängen emittiert werden, stehen in hinreichender Übereinstimmung mit der Theorie. MADANSKY hat angegeben, daß es möglich ist, eine Polarisationsbeziehung zwischen aufeinanderfolgenden Quanten mit Hilfe des photoelektr. oder COMPTON-Effektes zu untersuchen. Der Vf. zeigt an Hand der Theorie, daß die Messung der Polarisationsbeziehung in der Kernspektroskopie benutzt werden kann, um zwischen dem elektr. u. magnet. Multipolcharakter des γ -Überganges zu entscheiden. Die Polarisationsbeziehungen ergänzen somit die Beobachtungen der Winkelverteilung, durch die die Multipolordnungen getrennt werden können. (Physic. Rev. [2] 73. 518. 1/3. 1948. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) 388.93

Edward L. Brady und Martin Deutsch, *Eine Winkelbeziehung der γ -Strahlen.* Für ^{60}Co wurden folgende Werte gefunden: $\epsilon_{180} = 0,216 \pm 0,025$; $\epsilon_{135} = 0,075 \pm 0,026$; $\epsilon_{120} = 0,048 \pm 0,025$; $\epsilon_{60} = 0,002 \pm 0,022$, wobei ϵ_0 definiert ist als die Differenz der während Koinzidenzen beim betreffenden Winkel u. der wahren Koinzidenzen bei 90° , dividiert durch den Wert bei 90° . (Physic. Rev. [2] 73. 1266. 15/5. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 286.93

Nelson James Terrell jr., *Ein Paarzeugungsspektrometer für γ -Strahlen.* Zum Zweck der Messung der Energie kurzwelliger γ -Strahlen (3—15 MeV) wurde ein Paarzeugungsspektrometer entworfen. Elektronen u. Positronen, die von einem Bleistrahler emittiert werden, beschreiben in einem gleichförmigen Magnetfeld Halbkreise von 180° u. werden von 4 GEIGER-Zählern registriert, von denen 2 in der Nähe der Brennpunkte der Strahlen stehen. Elektron-Positron-Koinzidenzen werden als Funktion der Feldstärke bestimmt, u. die Teilchenenergie E_m , entsprechend dem maximalen Zähleransprechen, bestimmt die Energie der γ -Strahlen nach der Beziehung $E_\gamma = 2 E_m + 1,02 \text{ MeV}$. Es wurden Vorvers. angestellt. (Physic. Rev. [2] 73. 647—48. 15/3. 1948. Houston, Tex., Rice Inst.) 194.93

Jesse W. M. DuMond, David A. Lind und Bernard B. Watson, *Präzisionswellenlängen- und Energiemessung der γ -Strahlen von ^{198}Au mit einem fokussierenden Quarzkristallspektrometer.* Unter Verwendung eines in Oak Ridge mit Neutronen aktivierten Goldstreifens, dessen Aktivität 1 Curie betrug, wurde die von dem Isotop ^{198}Au (Halbwertszeit 2,7^d) emittierte γ -Strahlen-Linie von 0,41 MeV mit Hilfe eines Spektrometers mit gebogenem Quarzkristall (Krümmungsradius 2 m) untersucht. Die γ -Strahlung wurde mit einem besonderen GEIGER-Zähler für γ -Strahlen gemessen, der ebenso wie der Spektrograph von DuMOND entwickelt wurde (Rev. sci. Instruments 18. [1947.] 626). Wiederholte Messungen ergaben folgende Präzisionswerte: $\lambda = 30,082 \pm 0,004 \text{ X} = (30,143 \pm 0,004) \cdot 10^{-11} \text{ cm}$; $E = 0,41118 \pm 0,00005 \text{ MeV}$. Als vorläufiger Wert für die Energie wird empfohlen: $E = 0,4112 \pm 0,0001 \text{ MeV}$. Zwei schwache Linien von 0,208 MeV, u. 0,157 MeV, die bei β -spektroskop. Messungen gefunden wurden (LEVY u.

GREULING, C. 1948. II. 792), konnten bestätigt werden. — Wegen des geringen Reflexionsvermögens — nur 0,3% der auf den Krystall fallenden Strahlung werden im vorliegenden Fall reflektiert — ist die direkte spektroskop. Meth. zur Unters. schwacher γ -Strahlen-Quellen ungeeignet; vorläufig sind Strahlungsquellen von 100 mCurie bis 1 Curie erforderlich. Die Bedeutung der Krystallspektroskopie in γ -Strahlen liegt in der erreichbaren hohen Präzision u. hohen Auflösung. (Physic. Rev. [2] 73. 1392—94. 1/6. 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) 272.93

—, *Die Verwendung von Diamanten zum Nachweis atomarer Strahlung.* Diamanten sind, wie Unters. von CURRISS ergeben haben, hochempfindlich gegen γ -Strahlen, so daß man sie in gleicher Weise wie GEIGER-MÜLLER-Zähler verwenden kann. Versieht man einen Diamanten mit Messingelektroden u. legt eine Spannung von ca. 1000 V an, so löst er bei Absorption von γ -Strahlen scharfe elektr. Impulse aus. Die Diamanten müssen zur Erzielung höchster Empfindlichkeit farblos u. ohne Sprünge sein. Die Eig. der Diamanten, Impulse zu erzeugen, wird der sehr regelmäßigen Gitteranordnung der C-Atome zugeschrieben; ein durch die γ -Strahlung befreites Photoelektron löst nach kurzem Weg eine Elektronenlawine aus, worauf der Krystall sehr rasch in den unionisierten Zustand zurückkehrt. Wegen dieser extremen Schärfe der Impulse kann der Diamantzähler viel mehr Impulse je Zeiteinheit registrieren als ein n. Zählrohr. Er wurde noch nicht auf die Wrkg. von β -Strahlen geprüft, doch wird ein ähnlicher Effekt erwartet. Der künstliche Diamant zeigt keinen wesentlichen Preisunterschied gegenüber dem Zählrohr, arbeitet ebenfalls bei Zimmertemp. u. mit mindestens der gleichen Empfindlichkeit wie dieses, hat aber die Vorteile, prakt. unzerstörbar u. sehr klein zu sein. (J. Franklin Inst. 245. 337—39. April 1948. Nat. Bur. of Standards.) 283.93

F. N. D. Kurie, *Über den Gebrauch des Kurieplans.* Es wird darauf hingewiesen, daß allein durch den KURIEPLAN nicht auf die Komplexität eines Spektr. geschlossen werden kann. (Physic. Rev. [2.] 73. 1207. 15/5. 1948. St. Louis, Univ., Dep. of Phys.) 286.95

Enos E. Witmer und Martin A. Pomerantz, *Die effektive Weglänge durch ein vertikales Höhenstrahlenteleskop.* Für die effektive Weglänge durch ein Höhenstrahlenteleskop worden Ausdrücke abgeleitet unter Zugrundelegung einer mit $\cos^2 \Theta$ (Θ Zenithwinkel) gehenden u. einer isotropen Intensitätsverteilung. (Physic. Rev. [2.] 73. 651. 15/3. 1948. Univ. of Pennsylvania and Bartol Res. Found.) 194.100

Enos E. Witmer, *Die effektive Weglänge durch ein vertikales Teleskop für kosmische Strahlen.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Früher berichtete Berechnungen der durchschnittlichen Weglängen beim Durchgang eines kosm. Strahlteilchens durch eine vertikale Koinzidenzählerkette sind erweitert worden auf den allgemeineren Fall einer beliebigen Dimension. Die früheren Resultate galten nur für Teleskopreihen, deren Breitenausdehnung zu vernachlässigen ist gegenüber der Länge. Vf. gibt die entsprechenden Beziehungen an. (Phys. Rev. [2] 73. 1274. 15/5. 1948. Univ. of Pennsylvania.) 333.100

Enos E. Witmer und Martin A. Pomerantz, *Die wirksame Weglänge in einem senkrechten Höhenstrahlenteleskop.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Infolge der endlichen Apertur der Zählrohranordnung ändert sich die durchlaufene Strecke mit dem Winkel, u. für genaue Unters. ist die Best. des mittleren Wegs im Teleskop hinsichtlich aller die Strahlung betreffenden Bedingungen notwendig. In 7 Abbildungen werden die Ergebnisse der Rechnung demonstriert, wobei gleichgroße Zähler angenommen wurden. Die mittlere Weglänge durch eine vertikale Zählranordnung ändert sich nicht sehr bei Änderung der Zenitwinkelverteilung unter der Voraussetzung, daß die Entfernung der äußersten Strahlen mit den Längen vergleichbar ist. Sogar für geometr. Anordnungen, die hinsichtlich der Winkeldefinition unbefriedigend erscheinen, kann die Abweichung der mittleren Weglänge von der senkrechten Weglänge klein sein. (J. Franklin Inst. 246. 293—309. Okt. 1948. Philadelphia, Univ., Randal Morgan Labor. of Physics; Swarthmore, Franklin Inst., Bartol Res. Found.) 286.100

Arthur Waltner, *Eine vereinfachte Niederdrucknebelkammer.* Da die bisherigen Niederdrucknebelkammern sehr kompliziert gebaut sind, hat Vf. die Konstruktion einer vereinfachten Kammer, anwendbar für Drucke von wenigen cm.Hg, angegeben. Die Expansion wird durch einen Elektromagneten ausgelöst. Das Gebiet unter der Blende ist teilweise evakuiert, wodurch eine Kontrolle der Geschwindigkeit der Expansion durch Veränderung des Druckes in diesem Gebiet ermöglicht wird. Spezialphotogeräte dienen zur Aufnahme der Spuren. (Physic. Rev. [2] 74. 127. 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.) 333.100

R. B. Leighton und Carl D. Anderson, *Über eine kleine radiale Nebelkammer für große Höhen.* Für Freiballonexperimente in großen Höhen wurde eine Nebelkammer

von 10 cm Durchmesser u. 5 cm Tiefe gebaut, die mit einer automat. Temp.-Korrektion über 20° versehen ist. Expansion findet alle 20 Sek. statt, stereoskop. Aufnahmen werden auf 35 mm-Film gemacht. Bei 3 Aufstiegen wurden 120 Spuren in Höhen bis zu 25 000 m aufgenommen, unter denen sich zahlreiche Elektronenschauer u. hochionisierende Teilchen finden. (Physic. Rev. [2] 73. 650. 15/3. 1948. California Inst. of Technol.) 194.100

T. H. Johnson und R. P. Shutt, *Hochdrucknebelkammer mit intensivem Magnetfeld*. Es wird eine Hochdrucknebelkammer zum Photographieren von im Gas zerfallenden Mesonen beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit, ein Meson am Ende seiner Bahn zu photographieren, ist proportional dem Bremsvermögen des Gases, der Empfindlichkeitszeit u. dem Fensterquerschnitt. Die durch Diffusion bestimmte Empfindlichkeitszeit ist dem Druck proportional, u. damit ist der Wahrscheinlichkeitsfaktor der Kammer dem Quadrat des Druckes proportional. Das Magnetfeld muß dabei nur mit der Quadratwurzel des Druckes vermehrt werden. In Ar bei 300 at kann das Moment des Teilchens in einem Magnetfeld von 30 000 Gauß auf 10% bestimmt werden. Das Magnetfeld wurde mittels eines Minenräumgenerators von 2160 kW erzeugt. (Physic. Rev. [2] 73. 1240—41. 15/5. 1948. Brookhaven, Nat. Labor.) 286.100

R. B. Brode, *Ein Apparat zur Messung der Mesonenmasse in großen Höhen*. Nebelkammern wurden über- u. unterhalb des Spalts eines permanenten Magneten von 5000 Gauß angeordnet. Dünne Be-Folien trennen die Nebelkammern von dem mit He gefüllten Raum zwischen den Polen. Die Richtungsabhängigkeit der Teilchen ober- u. unterhalb des Magneten kann genau gemessen werden. Die damit erzielbaren Massenmessungen sollen ebenso genau sein wie die mit anderen Methoden erzielbaren. (Physic. Rev. [2] 73. 533. 1/3. 1948. Berkeley, Univ.) 286.100

Richard W. Safford, *Über die Wahrscheinlichkeit des Endens von Mesonenspuren in einer Hochdrucknebelkammer*. Es werden Vergleichsberechnungen für eine mit Ar von 200 at gefüllte Nebelkammer bei einem Magnetfeld von 30 000 Gauß u. für eine Nebelkammer von Atmosphärendruck u. ohne Magnetfeld ausgeführt. Streuungen wurden nicht berücksichtigt. Ist die Wahrscheinlichkeit bei 1 at ohne Magnetfeld $P = 1$, so ist bei der Hochdruckkammer ohne Magnetfeld $P = 200$, mit Magnetfeld $P = 450$ u., wenn das Magnetfeld mit 20 cm Pb umgeben wird, $P = 350$. (Physic. Rev. [2] 73. 1241. 15/5. 1948. Brookhaven, Nat. Labor.) 286.100

L. Madansky und R. W. Pidd, *Charakteristik des Parallelplattenzählers*. Es wird kurz ein Zähler mit parallelen Platten beschrieben, dessen Verzögerungszeit kleiner als 10^{-8} Sek. ist. Die Wirksamkeit bei Elektronen beträgt jedoch nur 10%. (Physic. Rev. [2] 73. 1215—16. 15/5. 1948. Ann Arbor, Univ., Randall Labor. of Phys.) 286.100

B. G. Farley, *Eine Impulsübertragungstechnik zur Koinzidenzzählung*. Zur Unterscheidung von Amplitudenkoinzidenzen wurde eine Schaltung mit differenzierendem Transformator entwickelt. Impulse von 100 V Höhe u. 0,1 μ Sek. können erzeugt werden. Die Unterscheidungszeit eines solchen Kreises mit Proportionalzählern beträgt 10^{-7} bis 10^{-8} Sekunden. (Physic. Rev. [2] 73. 1240. 15/5. 1948. Yale Univ.) 286.100

Mary Jane Auld und F. T. Rogers jr., *Bandbreite für die Energie in dem elektrostatischen Analysator*. Sei m_0 die Ruhemasse von Teilchen, e ihre Ladung, X die durchschnittliche Feldstärke eines elektrost. Analysators, ξ die kinet. Energie der Teilchen in Einheiten von $m_0 c^2$, sei ferner der Plattenabstand $\sigma \ll D$, wobei D die durchschnittliche Länge der Bahnen, die das Feld vollständig durchqueren, bedeutet, u. $\zeta = Xe D/m_0 c^2$, dann ergeben Näherungsberechnungen für senkrecht zur x -Richtung in das Analysatorfeld einfallende Teilchen, daß nur solche Partikel, deren Energien in dem Bereich $W_1 \approx (2\sigma/\zeta D) \xi^2 (2 + \xi)^2 / [1 + (1 + \xi)^2]$ liegen, imstande sind, den Analysator zu durchqueren. Partikel mit anderen Energien stoßen mit einer der Platten zusammen. Für Teilchen, die in anderen Richtungen eintreten, ist die Bandbreite generell geringer. (Physic. Rev. [2] 74. 128. 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.) 333.100

F. T. Rogers jr., *Betrachtungen über die Verwendung von Feldabweichungen zur Bestimmung der Mesonenmasse*. Da man jetzt mit Hilfe des elektrost. Analysators in der Lage zu sein scheint, Partikelchen relativist. Geschwindigkeiten konvergent zu machen, dürfte es lohnend sein, die Anwendung früherer Experimente (Phys. Rev. [2] 57. [1940.] 379) an β -Teilchen des RaB auf die Partikel niedriger Energie in der kosm. Strahlung zu prüfen. Solch ein Experiment würde Werte zur Berechnung von mv^2/e bzw. mv/e liefern. Der Analysator würde zum großen Teil Unbestimmtheiten der Streuung an dem Eintrittsschlitz eliminieren, so daß die Werte mv^2/e u. mv/e für die einzelnen Teilchen sehr genau ermittelt werden können (bis auf einen Bruchteil von 1%). (Physic. Rev. [2] 74. 128. 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.) 333.100

W. A. Bowers, *Brennpunkteigenschaften des elektrostatischen Analysators*. Numer. Integrationen der relativist. Bewegungsgleichungen geladener Teilchen in einem radialen elektr. Felde, in dem die Kraft umgekehrt proportional zum Abstand von einer festen Achse ist, wurden durchgeführt (ROGERS u. HORTON, *Rev. Sci. Instruments* 14, [1943.] 216), um die Gültigkeit der Brennpunktstheorie erster Ordnung zu prüfen. Diese Theorie sagt vollkommene Vereinigung eines monoenerget. Strahles von Partikeln, die von einer linearen Quelle parallel zu der Feldachse emittiert werden, voraus. Ergebnisse der numer. Integrationen besagen, daß die Verbreiterung der Brennpunktlinie abhängt von der Strahlenenergie, vom Abstand der Quelle vom Analysator u. von der Winkelbreite des durch den Analysator gehenden Strahles. So beträgt in einem besonderen Falle die Breite der Brennpunktlinie etwa 3% des Analysatorradius. (*Physic. Rev.* [2] 74, 128. 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.) 333.100

Mary Jane Auld, *Aktuelle Fragen beim Gebrauch des elektrostatischen Analysators*. HUGHES u. ROJANSKI (*Physic. Rev.* [2] 34, [1929.] 284) haben in ihren Berechnungen gezeigt, daß ein nichtrelativist. monoenerget. Bündel von Partikelstrahlen gesammelt werden kann durch ein Radialfeld, in dem das $1/r$ -Kraftgesetz gilt. Diese Berechnungen wurden auf den relativist. Fall durch ROGERS u. HORTON (*Rev. Sci. Instruments* 14, [1943.] 216) ausgedehnt. Die inzwischen erfolgte weitgehende Verwendung des elektrost. Analysators auch bei Verss. mit hohen Teilchengeschwindigkeiten u. solchen, die große Genauigkeit verlangen, macht eine Untersuchung der Physik des Instrumentes selbst erforderlich. Vf. führt die hierbei auftretenden Probleme im einzelnen an u. weist auf die Bedeutung ihrer Lösung bei der Verwendung des Instrumentes hin. (*Physic. Rev.* [2] 74, 129. 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.) 333.100

W. L. Whittemore und J. C. Street, *Der Gebrauch von Silberchlorid als Ionisationsanzeiger für kosmische Strahlen*. Gewisse aus einem AgCl-Krystall herausgeschnittene Stücke geben konstante u. befriedigendere Werte als Ionisationsanzeiger über einige Tage, wenn sie mit fl. N₂ gekühlt u. nicht zu starker Strahlung ausgesetzt werden. Sättigung wird bei 2000 V/cm erreicht. Bei Zimmertemp. wird eine beträchtlich höhere Sättigungsspannung benötigt. (*Physic. Rev.* [2] 73, 543. 1/3. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 286.100

C. M. G. Lattes, G. P. S. Occhialini, C. F. Powell und C. F. Frank, *Die Beobachtung von Bahnen langsamer Mesonen in photographischen Schichten*. Inhaltsgleich mit den Arbeiten von LATTES, OCCHIALINI u. POWELL (C. 1948. I. 430; II. 367) u. FRANK (*Nature* [London] 160, [1947.] 525). (*Успехи Физических Наук* [Fortschr. physik. Wiss.] 34, 370—97. März 1948.) 270.100

H. Jepsen-Marwedel, *Technik und Wissenschaft des Glases*. Vf. stellt die Berechtigung fest, von einer Wissenschaft des Glases zu sprechen. Neben dem „Glas als Stoff“ steht der Begriff „Glas als Zustand“ u. im Verlauf der Entwicklung wurde „Glas“ schlechthin der Inbegriff für durchsichtige, glasig erstarrende, anorgan. entstandene Schmelzflüsse. Später fallen darunter auch organ. Stoffe. DIETZEL schlägt die Bezeichnung „Vitroide“ (entspr. Kolloiden u. ä.) vor, so daß sich als Schema ergeben würde:

Vitroide

1. Elemente (glasiges Selen usw.)	2. Anorgan. Glas mit der üblichen Unterteilung	3. Organosilicate	4. Organ. Gläser mit der üblichen Unterteilung
-----------------------------------	--	-------------------	--

Nach der so gewonnenen Einteilung kann man das Glas betrachten kulturell als Stoff, chem.-physikal. als Zustand, technolog. als Gegenstand techn. Probleme u. wirtschaftlich als Grundlage einer hochentwickelten Industrie. Vf. geht dann auf die Gründe der glasigen Erstarrung ein u. gibt als maßgebend für unsere Anschauung darüber die Theorie von ZACHARIASEN an. Für die Festigkeit des Glases ist der übermäßig große Streubereich statist. ermittelter Bruchbelastungswerte bes. kennzeichnend. Hierfür dürften in erster Linie die „Vernetzungslücken“ verantwortlich zu machen sein. Viele Eig. u. Besonderheiten des Glases ergeben sich aus seiner Konstitution als Fl. extrem hoher Viscosität (Polierbarkeit, Möglichkeit des Verspinnens vom breiten Glasband bis zum feinsten Faden). Vf. weist dann hin auf die Abhängigkeit wichtiger Eig. (Zähigkeit, Ausdehnung, Lichtbrechung, chem. Auslaugbarkeit) von der Einwirkungsdauer bestimmter Temp. (Wärmevergangenheit) u. zeigt Fehler als physikal. Störungserscheinungen auf, die sich aus dem quasistabilen Zustand des Glases ergeben u. nicht „Entgleisungen von der Regel techn. Handelns“ sind. (*Glashütte* 75, 2—5. April 1948.)

G. M. Bartenew, *Die Erscheinung der Glashärtung*. Es wird die Härtung dünner, ebener Glasplatten für den Fall symm. Abkühlung experimentell u. theoret. unter Zurendelegung des NEWTONSchen Gesetzes untersucht. Im Einklang mit der Theorie ist der Grad der Härtung oberhalb einer gewissen Temp. (im untersuchten Fall 600°) unabhängig von dieser Temperatur. Die Dicke der neutralen Schicht (~ 0,57 der Plattendicke), sowie das Verhältnis der Spannung an der Oberfläche zu der im Innern (~ 1,9) ist ebenfalls in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 383—88. März 1948.) 421.143

A. M. Wenderowitsch und W. I. Tschernych, *Untersuchung des Poole-Effektes in Gläsern*. I. Mitt. *Untersuchung von oberflächenvergüteten Gläsern*. Elektr. Leitfähigkeitsmessungen von Gläsern in Abhängigkeit von der Feldstärke. Oberflächlich krist. amorphe Gläser besitzen im kryst. Teil hohe, im amorph gebliebenen Teil geringe Leitfähigkeit. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 317—28. März 1948. Sibir. Physikal. Techn. Inst.) 421.143

Herbert M. Meyer, *Die zwei Arten des Alterns*. Über die Frage der Alterung existieren zwei Meinungen, die eine führt sie zurück auf ein einziges, kontinuierliches Phänomen (Fällung der sekundären Phase), die zweite führt sie auf zwei Phänomene zurück, auf Störung innerhalb der Matrix bei tieferen Alterungstemp. u. Fällung bei höheren Temperaturen. Von MERICA wurde zuerst die Hypothese der „Krit. Dispersion“ von sekundären CuAl-Teilchen vertreten. FRAENKEL nahm „Kalte u. warme Alterung“ an. HONDA erklärte die Alterung durch eine vor der Fällung eintretende Störung der festen Lösung. In Europa unterstützte man vor allen Dingen die Hypothese von HONDA. Röntgenograph. beobachteten PRESTON u. GUINIER kleine Inhomogenitäten, die sich auf bevorzugten Gitterebenen innerhalb der Matrix bildeten, während bei höheren Alterungstemp. ein lokales Übergitter beobachtet wurde, bevor die metastabile Umwandlung in Erscheinung trat. Von FINK, MEHL u. anderen wurde diese Struktur sowie die Verbindung zwischen den WIDMANSTÄTTENSchen Figuren u. der Fällung auf bevorzugten Gitterebenen untersucht. Nach Beobachtung mkr. kleiner Teilchen in frühen Stadien der Alterung neigten die Forscher in den USA. wieder mehr der Hypothese von MERICA zu; die Teilchen sind jedoch nach der Ansicht von GAYLER nicht reell. Tatsächlich entwickelt sich die Alterung in zwei verschied. Wegen entsprechend der Temp., u. beide Wege können zur Fällung führen. (Physic. Rev. [2] 73. 1263. 15/5. 1948. Newark, N. J.) 110.144

Doris Kuhlmann, *Zur Theorie der Nachwirkungserscheinungen*. Dem Zeitgesetz der Nachwirkung $x = A \ln t - B$, in dem t die Zeit, x die sich durch die Nachwirkung ändernde Größe u. A u. B Konstanten bedeuten, liegt der Gedanke zugrunde, daß es durch eine Inhomogenität der untersuchten Probe zustande kommt. Genügend kleine als homogen zu betrachtende Bezirke sollen einzeln einen einfachen Zusammenhang zwischen der sich durch die Nachwirkung ändernden Größe u. der Zeit zeigen. Die makroskop. beobachtete Nachwirkung entsteht dann durch Überlagerung aller beteiligten Elementarvorgänge, für die eine Aktivierungsenergie U erforderlich ist. Das Zeitgesetz ergibt sich, sobald U linear von x abhängt. Es wird nun untersucht, ob ein solcher Zusammenhang zwischen U u. x möglich oder in einzelnen Fällen sogar theoret. vorherzusagen ist. So werden die elast. Nachwirkung amorpher Stoffe mit einem Hinweis auf das Zeitgesetz des radioaktiven Zerfalls der Metalle sowie die dielekt. Nachwirkung betrachtet, ob durch plausible Annahmen bzgl. der Zahlenwerte für die Nachwirkung bedingenden Größen keine Widersprüche auftreten. Dabei werden die von v. WARTENBERG (1918) u. BECKER (1926) entwickelten Vorstellungen herangezogen. Die oben erwähnten kleinen Bereiche verformen sich unter dem Einfl. der örtlich verstärkten Spannung plast., während in den Fällen, in denen man die Nachwirkung beobachtet, die in dem weitaus größten Teil des Vol. durchschnittlich herrschende Spannung zu klein ist, um eine wahrnehmbare Fließgeschwindigkeit hervorzurufen. Unter Annahme des NEWTONSchen Reibungsgesetzes u. der Zahl der Platzwechsel der Moll. mit u. ohne mechan. Spannung wird ein exponentielles Fließgesetz abgeleitet, das den weiteren Überlegungen zugrunde liegt. Damit läßt sich das eingangs genannte Zeitgesetz ableiten. Bei Metallen kann die Gültigkeit dieses Gesetzes nur für lange Beobachtungszeiten gezeigt werden, während sich für kürzere Zeiten eine Abweichung im Sinne kleinerer Fließgeschwindigkeiten ergibt. Auch bei der dielekt. Nachwirkung u. der Änderung magnet. Eigg. im Laufe der Ausscheidungshärtung wird das logarithm. Zeitgesetz gefunden, dagegen sind die Verhältnisse bei der magnet. Nachwirkung wesentlich unübersichtlicher. (Z. Physik 124. 468—81. 8/9. 1948.) 322.144

J. S. Bowles und W. Boas, *Die Wirkung der Krystallanordnung auf die „sekundäre Rekristallisation“ in Metallen.* Die Einw. des Verformungsgrades u. der Art der Anordnung der Krystalle auf die „sek. Rekristallisation“ wurden getrennt behandelt, indem diese Erscheinungen an Proben untersucht wurden, welche zwar gleich stark verformt waren, aber einmal durch Walzen in stets gleicher Richtung u. das andere Mal durch „compression rolling“, d. h. ein Walzen, bei dem bei jedem Stich die Walzrichtung wahllos geändert wird. Die Walzproben der 1. Art besaßen die übliche bevorzugte Krystallorientierung; die Walzproben der 2. Art wiesen Faserstruktur auf. Die Unters. wurden an Cu, Ag u. 2 Arten von Al durchgeführt. Es wurde gefunden, daß „sek. Rekristallisation“ unbekümmert um die Krystallanordnung eintreten kann; u. zwar um so schneller, je größer die Gleichförmigkeit der Krystallorientierung ist. Es wurde gefunden, daß „sek. Rekristallisation“ um so schneller eintreten kann, je größer die Gleichförmigkeit der Krystallanordnung ist, u. daß sie eher durch einen Unterschied in der Wachstums erleichterung als in der Neigung zum Wachsen überhaupt hervorgerufen wird. Weiter wurde gefunden, daß weder Rekristallisation noch „sek. Rekristallisation“ die Art der Anordnung der Krystalle, die nach einer Verformung besteht, verändern. Es wurde gezeigt, daß das Vorhandensein einer Orientierungsverwandtschaft nicht notwendigerweise ein Beweis zugunsten von BURGERS „unfreier Ort“ (nuclear spot)-Theorie ist. (J. Inst. Metals 74. 501—19. 1948. Melbourne, Australien, Univ.) 469.144

Paul A. Beck, *Einfluß der rekristallisierten Korngröße auf das Kornwachstum.* Vf. hatte früher (Physic. Rev. [2] 73 [1948.] 526) bei seinen Unters. an Al hoher Reinheit gefunden, daß die augenblickliche Geschwindigkeit des Kornwachstums bei einer gegebenen Temp. nur von der Korngröße D in dem betrachteten Augenblick abhängt. Es war gefunden worden, daß die augenblickliche Geschwindigkeit des Kornwachstums unabhängig ist von der besonderen Zeit-Temp.-Beziehung, welche bisher benutzt wurde, um diese Korngröße hervorzubringen. Nach theoret. Überlegungen berichtet Vf. über Verss. an 70–30-Messing, das eine Korngröße von 0,028 mm hatte, die durch Walzen um 33% reduziert worden war. Trägt man den log der Korngröße gegen den log der Anlaßzeit (450°) graph. auf, so erhält man angenähert eine gerade Linie. Dies würde besagen, daß der hypothet. Kornwachstumsmechanismus zu derselben Korngröße in der gleichen Anlaßperiode führen würde, wie es die Rekristallisation tut. (J. appl. Physics 19. 507—09. Mai 1948. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Metallurgy.) 110.144

G. Arnold und A. H. Weber, *Untersuchung der Krystallorientierung in Aluminium durch Beugung langsamer Neutronen.* An verschied. Al-Proben (kalt gezogenem, halbhartem Al, zusammengepreßtem Al-Pulver, 99,95%ig. gegossenem Al u. weichem Al 2–SO) wurde die Krystallorientierung durch Messung des totalen Wirkungsquerschnitts im Gebiet der therm. Neutronen nach der Transmissionsmeth. bestimmt. Es konnten eindeutig Orientierungseffekte bei den einzelnen Proben nachgewiesen werden. Gegenüber röntgenograph. Methoden hat die vorliegende Meth. den Vorteil, daß man aus den Wirkungsquerschnitten direkt die Intensität erhält u. daß man ferner mit wesentlich größeren Proben arbeiten kann. (Physic. Rev. [2] 73. 1385—89. 1/6. 1948. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.) 110.146

F. P. Rybalko und M. W. Jakutowitsch, *Deformation flacher Aluminiumkrystalle.* Die Einkrystalle waren nach dem Verf. der Rekristallisation erhalten worden: 4 mm dicke Al-Bleche wurden in der Kälte auf 1 mm Dicke ausgewalzt, u. Blättchen 10 × 100 mm ausge schnitten, gefräst, mit Schmirgelpapier abgerundet, bei 400° (1 Stde.) u. 500° (1,5–2 Stdn.) abgebrannt, um 3% ausgezogen, bei 460° (40 Min.) u. 500° (5 bis 5,5 Stdn.) rekristallisiert, zur Homogenisierung noch 2 Stdn. bei 600° gegläht. Die erhaltenen 1 × 8 × 50–70 mm großen Blättchen wurden mit HCl–HNO₃-Gemisch (3:1) geätzt u. um 7–15% ausgezogen. Die Orientierung der Krystalle wurde opt. (ЯКОВЛЕВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 3. [1933.] 454.), die ursprüngliche Orientierung nach GÖLLER u. SACHS (Z. Physik 41. [1927.] 103.) bestimmt. — Nach dem Ausziehen ist in einem Teilstück des Krystalls eine andere Orientierung als die ursprüngliche zu beobachten, der Krystall hat sich scheinbar in 2 Teile geschieden, die in verschied. Grade an der Deformation beteiligt waren, was bei stärkerem Ausziehen noch ausgesprochener auftritt, wobei mechan. Zwillingsbildg. entsteht. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 915–20. Juli 1948. Swerdlowsk, Inst. für Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.148

Andrew W. McReynolds, *Anomale plastische Deformation in Messing und Aluminium.* Die Kraft-Spannungs-Kurve von festen Körpern zeigt im allgemeinen einen flachen

Verlauf mit konstanter Neigung im elast. Gebiet u. gleichmäßig abnehmender Neigung im plast. Gebiet. Diese Deformation wird erklärt als Summe einer großen Zahl kleiner unabhängiger Gleitungen. Messungen an 70–30 Cu-Zn u. 2 S-Al bei Zimmertemp. u. niedriger konstanter Belastungsgeschwindigkeit ergaben, daß die Deformation in Stufen sehr schnellen Fließens fortschreitet, worauf nur elast. Spannung folgt. Dieses Phänomen ist temperaturabhängig u. tritt bei 2 S-Al nicht unterhalb -50° , bei Cu, Cd u. 99,98%ig. Al. nicht unter 20° auf. (Physic. Rev. [2] 73. 1262. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) 110.148

N. F. Laschko, *Über einige Grenzzustände des Metalls*. Es werden einige Grenzzustände des Metalls betrachtet, bei denen sich ein Kriterium der Stabilität des Metallgitters angeben läßt, welches auf diffusionslose Prozesse angewandt wird. 1. Es wird die Zerstörung des Gitters durch den Schmelzprozeß mit jener durch Explosion verglichen. Für den Übergang fest \rightarrow fl. gilt $\Delta v/v = 0,06$ bis $0,07$ (v-Volumen). Für die Gitterzerstörungsenergie durch elast. Ausziehen gilt $Q_0 = X^2/2 E$ (Q Schmelzwärme, ρ spezif. Gewicht, X maximale Zerstörungsspannung, E YOUNGS Modul). Daraus folgt $\sqrt{2} Q_0/E \cdot (1-2\nu) = \Delta v/v$. Die Berechnung für $\Delta v/v$ ergibt: Au 0,034, Cu 0,052, Ni 0,057, Pt 0,042, Ag 0,042, Sn 0,048, Fe 0,054, Al 0,054, also annähernd 0,06, wie oben angegeben. Daraus folgt für die wahre Zerreißfestigkeit $X \approx 0,2 E$. — 2. Dieser Grenzzustand wird auch in einigen Geschossen verwirklicht, z. B. den sogenannten Kumulativen, bei welchen ein elast. Abreißen der zu äußerst gelegenen Atome unter dem Einfl. der Explosion angenommen werden kann, deren Kraft $X = 0,2 E$ erreicht. Dann beträgt die Abreißarbeit der Atome $A = \alpha \cdot 0,2 E h$, wobei α ($1/2 < \alpha < 1$) den Grad des Wachstums der angelegten Spannung kennzeichnet (in der Zeit Δt beim Atomweg h). Es folgt $m v^2/2 = \alpha \cdot 0,2 E$, daraus für Stahl $v > 2000$ m/sec, wiederum im Einklang mit der Erfahrung. — 3. *Martensit* als Beispiel der Stabilität fester Lsgg. (C in Fe). Hier gilt $(2,84^2 \cdot 3,04 - 2,86^3)/(2,86)^3 = 0,05$ für $\Delta v/v$ (allg. Änderung des Volumens). 4. Für die Grenzänderung gilt $[a(1 + \beta c)/(1 + \alpha T)]^3 = [a(1 + \beta c_1)/(1 + \alpha T_1)]^3 - (\alpha \text{ linear. Ausdehnungskoeff., } c \text{ Konz., } \beta \text{ VEGARD-Koeff., } T \text{ Martensit-Umwandlungstemp.})$ — die zur bekannten Umwandlungsgleichung $c - c_1 = \alpha/\beta \cdot (T_1 - T)$ führt. — 5. Für feste Lsgg. anderer Metalle in Fe wird als Beispiel das α -Fe-Gitter genommen: aus $\{[(2 + \alpha)/\sqrt{3}]^3 - (2/\sqrt{3})^3\} : (2/\sqrt{3})^3 = 0,066$ folgt $\alpha = 0,043 = 4,3\%$ (α lineare relative Atomgrößendifferenz). Die Rechnung ergibt für α (% Differenz im Vgl. mit Fe): V 6, Cr 1, Mn-Co-Ni je 2, Rh 5, Ir 6,0, Pd 7,7, Pt 8,6. Die vereinfachten Annahmen stimmen daher nicht mehr für Pd u. Pt. Die Stabilitätsbedingung ist als Kriterium der chem. Bindung des betreffenden Atoms mit dem Fe-Atom brauchbar. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 986–89. Juli 1948.) 261.148

Leonard I. Schiff, *Quantum mechanics*. New York: McGraw-Hill. 1948. (416 S. m. Diagr.) \$ 5,50.

Hermann Vogt, *Atomenergie und Atomumwandlungen. Eine Einf. in d. aktuellen Probleme d. Kernphysik f. Techn. u. Naturwissenschaftler*. Darmstadt: Demmig. 1948. (VII + 234 S. m. Abb.) 8°. DM 10,—.

A_2 . Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

D. Q. Posin, *Der Mikrowellendurchbruch*. Sehr ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung u. der Meßergebnisse. Die beobachteten Funkendurchbrüche bei 1,25; 3 u. 10 cm Wellenlänge finden an der engsten Stelle eines sich allmählich u. reflexionsfrei verjüngenden u. dann wieder erweiternden Wellenhohlleiters statt. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wird mit Vorionisierung gearbeitet. Parameter sind Abmessungen des Wellenleiters, Gasdruck, Impulsbreite u. Impulsfrequenz. Erwartungsgemäß ist die Durchbruchfeldstärke (ermittelt aus der Geometrie des Wellenleiters sowie der oscillograph. u. bolometr. gemessenen Leistung) von der Impulsbreite stark, von der Impulsfrequenz weniger stark abhängig. Diskussion der Gültigkeit des PASCHENSCHEN Gesetzes u. Ableitung einer halbempir. Formel für den Mikrowellendurchbruch. (Physic. Rev. [2] 73. 496–509. 1/3. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) 298.162

D. Q. Posin, *Druckfehlerberichtigung: Der Mikrowellendurchbruch*. Berichtigung eines Druckfehlers in der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1118. 1/5. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) 298.162

B. W. Gorelik und W. T. Dmitrijev, *Zur Frage der „wahren“ Leitfähigkeit fester Dielektrika*. Auf Grund von Messungen an NaCl (Feldstärken bis 10^5 V/cm, Temp. bis 180°) erklären Vff. die Leitfähigkeitszunahme im Existenzgebiet der Polarisations-EK. durch die Theorie von JOFFE (C. 1923. III. 1549). (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 329–32. März 1948. Leningrad.) 421.162

Jacob Harry Jurmain, *Anwendung der Tensoranalyse auf Elastizität und Piezoelektrizität*. Systemat. Entw. der Tensorrechnung für die Theorien der Elastizität u. Piezoelektrizität mit einfachen Anwendungen auf elementare elast. Verformungen. Aufstellung eines Formelschemas für die Kombination elast. u. piezoelekt. Probleme. Nach Einführung geeigneter Randbedingungen werden die Gleichungen integriert. (J. Franklin Inst. 245. 475—500. Juni 1948. Cambridge, Mass., Baird Associates.) 298.165

A. De Bretteville jr., *Anomale Effekte in den Hystereseschleifen eines Einkristalls von BaTiO₃*. Kinematograph. wurden die auf einem Kathodenstrahlscillographen zu beobachtenden Hystereseschleifen eines versilberten BaTiO₃-Einkristalles bei einer maximalen Feldstärke von 2570 V/cm Spitzenspannung (Wechselstrom) u. 60 Hz bei 90 u. 85° aufgenommen. Aus den Aufnahmen ergab sich für die Orientierung der Schleifen, daß die Ladung oder die Polarisationsachse vertikal, die Spannungs- oder die Feldstärkeachse horizontal ist. Phänomenolog. ist der BARKHAUSEN-Effekt von ferromagnet. Material analog dem oben genannten Effekt in ferroelekt. Material. (Physic. Rev. [2] 73. 807—08. 1/4. 1948. Fort Monmouth, N. J., Squier Signal Labor.) 110.165

B. Matthias und A. von Hippel, *Gebietstruktur und dielektrisches Verhalten von Einkristallen von Bariumtitanat*. Nach der Meth. von BLATTNER, MATTHIAS u. MERZ (C. 1948. II. 25) bzw. BLATTNER, MATTHIAS, MERZ u. SOHERRER (Experientia [Basel] 3. [1947.] 4) wurden aus ternären Schmelzen hexagonale, kub. u. monokline Einkristalle von BaTiO₃ hergestellt. Da nur die kub. Kristalle ferroelekt. Eigg. zeigen, wurden von diesen die DE., der Verlustfaktor u. die piezoelekt. Eigg. in Abhängigkeit von der Temp., der kristallograph. Orientierung u. der angewandten Spannung bestimmt. BaTiO₃ zeigt zwischen etwa 120° u. der Temp. der fl. Luft drei Übergänge. Mit fallender Temp. ändert sich bei etwa 120° die Symmetrie der Kristalle von kub. zu pseudokub.; dies ist der „CURIE-PUNKT“ des Materials, bei welchem sich die Ferroelektrizität entwickelt. Daneben werden, bes. bei hohen Feldstärken bei etwa 5° u. —70° anomale dielekt. Eigg. beobachtet. In diesen Temp.-Gebieten wird jedoch nicht der ferroelekt. Zustand beeinflusst, sondern nur die Lage der opt. Achsen. Nahe 5° scheint sich die Achse um 90° zu drehen; gleichzeitig werden die Kristalle, die zuvor aus einem einzigen Gebiet bestanden u. ein einachsiges Interferenzbild zeigten, opt. stark doppelbrechend. Bei —70° wurde das umgekehrte Verh. beobachtet. Aus den dielekt. u. opt. Unters. können die folgenden Schlüsse gezogen werden: In der kub. Struktur, oberhalb des CURIE-Punktes schwingen die Ti⁴⁺-Ionen um die Zentren der Ti-O-Oktaeder mit großen induzierten Dipolmomenten, aber ohne gegenseitige effektive Kopplung. Bei Annäherung an den CURIE-Punkt überwindet die Einw. zwischen diesen induzierten Dipolen die Wärmebewegung u. die Ti-Ionen werden in eine exzentr. Lage verschoben gegen eines der sechs umgebenden Sauerstoffatome zu. Durch die Verschiebung wird die Symmetrie des Kristalls tetragonal; gleichzeitig zerfällt er in einzelne Gebiete. Mit sinkender Temp. folgen bei etwa 5° u. —70° zwei Umwandlungen mit gleichzeitiger Symmetrieänderung. Diese Übergänge sind vorauszusehen, wenn man in Betracht zieht, daß das Ti-Ion die 3d-, 4s- u. 4p-Bahnen zur Bldg. von covalenten Bindungen benutzen kann. Unterhalb des CURIE-Punktes werden zuerst oktaedr. Bahnen bevorzugt; bei Kontraktion des Gitters u. Abnahme der Wärmeschwingungen können auch andere hybride Bahnen vorherrschend werden. Der ferroelekt. Zustand in den Tartraten u. Phosphaten wird wahrscheinlich durch Wasserstoffbindungen verursacht, die covalent in der einen u. ionenartig in der anderen Richtung sind. Diese Beschreibung kann man auch auf die Ti-O-Bindung anwenden. Permanente Dipole in festen Körpern können sich wegen verhinderter Rotation nicht frei auffadeln, jedoch durch Schwingungen induzierte Dipole. Der duale Bindungscharakter kann hohe Dipolmomente geben u. kann durch gegenseitige Kopplung unter günstigen strukturellen Bedingungen die Wärmebewegung des Gitters sogar oberhalb Zimmertemp. überwinden. (Vgl. auch C. 1949. II. 187.) (Physic. Rev. [2] 73. 1378—84. 1/6. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.) 110.165

L. D. Landau und Ss. I. Pekar, *Die effektive Masse des Polarons*. Es wird vermutet, daß der Träger des Stromes in Kristallen mit Ionengitter nicht das Leitfähigkeitsband-Elektron, sondern das Polaron ist, dessen genaue Theorie PEKAR in früheren Arbeiten gibt (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 16. [1946.] 335. 341; C. 1946. I. 4; 1948. II. 1042; 1949. I. 571). Es werden die Abhängigkeit der Energie des Syst. von der Translationsgeschwindigkeit des Polarons u. eine Bewegungsgleichung des Polarons im äußeren Feld gegeben. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 419—23. Mai 1948. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 421.165

H. Kallmann und R. Warminsky, *Über den Verstärkungseffekt der elektrischen Leitfähigkeit von Cadmiumsulfidkrystallen bei Bestrahlung mit α -Teilchen, Elektronen und γ -Quanten.* An einer Reihe von größeren CdS-Krystallen wurde das Leitvermögen bei Anregung durch energiereiche Quanten- u. Korpuskularstrahlen ermittelt. Nur Krystalle mit starker Lumineszenz zeigten auch ein gutes Leitvermögen. Die an gering leuchtenden Krystallen gemessenen Ströme entsprechen ungefähr der Zahl der je Sek. erregten Elektronen, während bei gut leuchtenden Krystallen die Ströme ein hohes Vielfaches dieser berechneten Werte betrogen (Verstärkungsfaktor). Der Umstand, daß nach Abschaltung der erregenden Strahlung noch eine Elektrizitätsmenge transportiert wurde, die sehr viel größer war als die während der gesamten Bestrahlung erregte Elektronenzahl, deutet auf die große Beweglichkeit langlebiger Elektronen. Aus Vers., bei denen mit einzelnen Teilchen angeregt wurde, ergab sich, daß ein kurzzeitiger Ladungsstrom mit hoher Verstärkung nur bei wenigen Krystallen vorhanden ist. Da bei Bestrahlung mit α -Teilchen, die den Krystall nur in der Nähe der Oberfläche erregen, nur große Ströme bzw. Impulse auftraten, wenn die Bestrahlung in der Nähe der negativen Elektrode erfolgte, muß angenommen werden, daß die Träger des Leitungsstromes Elektronen sind. Das Leitvermögen hängt von der Vorbehandlung der Krystalle ab. Nach Vorbestrahlung mit ultrarotem Licht war der bei Erregung der α -Strahlen fließende Strom um mehrere Zehnerpotenzen kleiner. Bestrahlung mit sichtbarem Licht hatte den umgekehrten Effekt zur Folge. Durch Licht kann also im Krystall eine Vorerregung (durchgehende Leitfähigkeitsbänder) geschaffen werden, durch Ultrarot können diese Elektronen wieder ausgeleuchtet werden. Die beobachteten Erscheinungen werden durch das Vorhandensein langlebiger Elektronen mit relativ großer Beweglichkeit erklärt, die metall. Leitfähigkeitsbänder durch den ganzen Krystall hindurch bilden. (Ann. Physik [6] 4. 69—84. 1948. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.) 102.165

J. P. Butler und A. R. Gordon, *Thermodynamik von Natriumchlorid in 50 Prozentiger wässriger Methanollösung aus Messungen der elektromotorischen Kraft an Konzentrationsketten mit Überführung.* Die EKK. der Kette mit Überführung Ag, AgCl/NaCl(m₁)/NaCl(m₂)/AgCl, Ag werden bei 25° im Konzentrationsbereich von 0,003 bis 0,08 mol. gemessen, wobei eine 50 mol-%ig. wss. Methanollsg. als Lösungsm. dient. Die Meßgenauigkeit entspricht etwa der von entsprechenden Ketten mit wss. Lösung. Die Aktivitätskoeffizienten wurden aus den EKK. u. den bekannten Überführungszahlen berechnet, zur Extrapolation wurde eine modifizierte DEBYE-HÜCKEL-Gleichung benutzt, welche die Koeffizienten bis herauf zu 0,025 mol. Lsgg. wiederzugeben gestattet. Als mittlerer Ionendurchmesser wurden 4,45 Å benutzt, in zufälliger Übereinstimmung mit dem Ionendurchmesser in rein wss. Lösung. Die Bedeutung des mittleren Ionendurchmessers für die Ionenleitfähigkeit in wss. u. Methanol-W.-Lsg. wird erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2276—78. Juni 1948. Toronto, Canada, Univ.) 205.168

Richard Louis Bateman und Dwight T. Ewing, *Die elektrische Leitfähigkeit von Strontiumchlorid und Strontiumbromid in Äthanol-Wasser-Mischungen.* Vff. untersuchen den Einfl. von Temp., Konz. u. Lösungsmittelzus. auf die Äquivalentleitfähigkeit A_c von SrCl₂ u. in geringerem Umfang auch von SrBr₂ in Äthanol-W.-Mischungen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit wird zunächst die Grenzleitfähigkeit A_0 graph. extrapoliert, da eine Anwendung der ONSAGERSchen Gleichung wegen des Fehlens von Überführungsmessungen nicht möglich ist. Mit zunehmendem Alkoholgeh. nehmen A_c u. A_0 ab, u. zwar ist bei mittlerem Alkoholgeh. die Abnahme von A_c geringer als bei höheren u. niedrigeren Alkoholgehalten. Vff. erklären dies damit, daß bei niedrigerem Alkoholgeh. die Viscositätsänderung u. in stärker alkoh. Lsgg. die DE.-Änderung bestimmend für die Leitfähigkeitsänderung ist. Die WALDENsche Regel $A_0 \cdot \eta = \text{const}$ ist daher besser zu ersetzen durch den Ausdruck $A_0 \cdot \eta / D = \text{const}$ ($D = DE$). Der Koeff. $\Delta A_c / \Delta T$ ist in allen untersuchten Fällen positiv u. nimmt mit der Temp. ab. Auch dies läßt sich durch den verschied. Einfl. von η u. D u. deren Temp.-Abhängigkeit qualitativ gut erklären. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2137—40. Juni 1948. Michigan State Coll., Keweenaw Chem. Labor.) 211.168

Ja. P. Hochstein, *Von der Diffusion der Elektrolyte und der Methodik der Berechnung der Diffusionskoeffizienten für die das Salz bildenden Ionen.* Zur Best. des Diffusionskoeff. bediente sich Vf. der opt. Verff., indem er einen App. von LAMM u. 2 Mikrodiffraktionsmeter anfertigte, davon eines, das auf der Totalreflexion basiert (abgeändert, vgl. FURTH, Physik. Z. 26. [1925.] 719; ZUBER, Physik. Z. 30. [1929.] 882; Z. Physik 79. [1932.] 280. 291) (Genauigkeit 2—5%). Die andere App. benutzt die FRESNELSche Lichtbeugung; sie gibt die Diffusionskoeffizienten auf $\pm 1\%$ genau (die beiden erst-

genannt auf 2—5%). Mit diesen 3 Apparaten konnte er nachweisen, daß die Formeln von ONSAGER u. FROSS (1932), GORDON (1937) u. DATWIAN (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 6. 575) schon bei 1-1-valenten Elektrolyten Abweichungen bei der Berechnung von D_{Salz} zeigen. Die geringste Abweichung (+5,3%) zeigt DATWIANS Formel. Die Berechnung der Änderung des Diffusionskoeff. eines 2-1-Elektrolyten (BaCl_2) in Abhängigkeit von der Konz. konnte weder nach ONSAGER-FROSS (nicht einmal qualitativ) noch nach DATWIAN befriedigend erfolgen. Vf. schlägt für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten eines Z_K, Z_A -wertigen Salzes folgende Formel vor:

$$D_{\text{Salz}} = \frac{RT(Z_K + Z_A)}{F^2 Z_K Z_A} \cdot n_A \cdot n_K \cdot \lambda'_{\text{Salz}} \cdot \Omega' \cdot \Omega'' \left[1 - \frac{Z_K \cdot Z_A \cdot 0,41 \sqrt{I'}}{(1 + A\sqrt{I'})^6} + B\Gamma \right].$$

Die Indices K, A beziehen sich auf Kation u. Anion, Z sind die Wertigkeiten, n_A u. n_K die Überführungszahlen, λ'_{Salz} die Äquivalentleitfähigkeit des Salzes, I' die gesamte ionale Konz., Ω' u. Ω'' Korrektionsglieder für elektrophoret. u. Relaxationseffekte bzw. für die Ionenbeweglichkeit bei Ggw. eines äußeren Feldes. Die Berechnung des Diffusionskoeff. u. der Äquivalentleitfähigkeit des BaCl_2 mittels dieser Formel ergab nur Abweichungen kleiner als 5%. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 871—84. Juli 1948. Moskau, Inst. für Geochem. u. analyt. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.168

George Antonoff und Anne Rowley, *Anodisches Verhalten von Aluminium in einem Magnetfeld*. Vf. untersuchen im Hinblick auf die Gleichrichterwrkg. von Al-Elektroden das Verh. einer Al-Anode im Magnetfeld. Zwei Al-Elektroden in einer $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. an eine 45-V-Batterie angeschlossen, lassen nur dann Strom hindurch, wenn man sie zwischen die Pole eines starken Magneten bringt. In einem weiteren Experiment verwenden Vf. einen starken Elektromagneten, in dessen Pole sie zwei Eisenstäbe, die mit Glaskappen isoliert sind, einführen u. bringen lediglich die Al-Anode ins Magnetfeld. Bei Stromdurchgang scheidet sich an der Anodenoberfläche, innerhalb eines Kreises vom gleichen Durchmesser wie der gegenüberliegende Eisenstab, ein Nd. ab, dessen Analyse jedoch nicht gelang. Ein permanenter Magnet gibt die gleichen Erscheinungen, jedoch nicht so ausgeprägt wie der Elektromagnet. Ohne Magnetfeld kann man den Nd., bes. auf reinem Al, hin u. wieder ebenfalls beobachten. (J. physik. colloid Chem. 52. 1105—08. Juni 1948. New York, Fordham Univ., Dep. of Chem.) 211.173

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Joseph Joffe, *Fugazitäten in Gasmischungen*. Zur Berechnung der Fugazitäten der einzelnen Bestandteile in einem Gasmisch wird ein Verf. angegeben, das ähnlich wie das von GAMSON u. WATSON, aber über einen verschied. Zustandsbereich anwendbar ist. Weiter wird eine strenge thermodynam. Beziehung für die Fugazität eines Gasmischtes abgeleitet. Unter Anwendung der Fugazitätsregel der additiven Voll. von LEWIS-RANDALL erhält man eine Näherungsgleichung, die zur Berechnung der Fugazität des Gemisches aus den Fugazitäten der reinen Komponenten bei mittleren Drucken dienen kann. Die mit den verschied. Gleichungen bis zu Drucken von 1000 at bei $\text{Ar-C}_2\text{H}_4$ - u. $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Gemischen erhaltenen Fugazitätswerte werden mit den experimentell gemessenen verglichen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1738—41. Sept. 1948. Newark, N. J.) 116.179

E. N. Dobrocvetov, *Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme und des spezifischen Gewichtes binärer chemischer Verbindungen vom Abstand der Zentren der Ionen*. Wie Vf. zeigt, kann bei bin. chem. Verb. mit Ionenkristallgittern die Abhängigkeit der D. (d) u. der spezif. Wärme (c) vom Abstand der Ionenzentren durch nachst. Gleichungen a ausgedrückt werden. Für Körper mit der Koordinationszahl 8 gilt $S = \sqrt[4]{4 \sqrt{3} \pi / c \cdot d}$,

bei 6 gilt $S = \sqrt[4]{4 \sqrt{2} \pi / c \cdot d}$ u. bei 4 gilt $S = \sqrt[4]{4 \sqrt{\pi} / c \cdot d}$, S = Ionenabstand). (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 16—23. 1948. Belgrad, Univ., Chem.-techn. Inst.) 146.182

G. M. Bartenew, *Zur Theorie der anomalen Erscheinungen in der Nähe der Schmelzpunkte*. Es werden die Anomalien für die spezif. Wärme u. den Vol.-Ausdehnungskoeff. in der Nähe des F. berechnet. Der berechnete Ausdehnungskoeff. stimmt sehr gut mit den Messungen von STRELKOW (C. 1938. I. 3014) an einem Zn-Einkristall überein. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 587—90. Mai 1948. Moskau, Wiss. Forschungs-Inst. für Harzird., Physikal. Labor.) 421.182

Gerd Burkhardt, *Zusammensetzung, innere Energie und spezifische Wärme der Luft bei hohen Temperaturen.* Die Zunahme der spezif. Wärme der Luft bei hohen Temp. u. die sie bedingenden Vorgänge sind bei einer Reihe von Erscheinungen, so z. B. beim Studium des Plasmas von Gasentladungen, bes. beim Lichtbogen, von Bedeutung. Unter Zugrundelegung der PLANCKschen Zustandssumme wird die Zus. der Luft aus Moll., Atomen, Ionen u. freien Elektronen als Funktion der Temp. bis 30 000° berechnet. Angegeben werden die Zus. der Luft bei konstanter D. u. bei konstantem Druck (1 at) sowie Energie u. spezif. Wärme bei konstanter Dichte. Bei etwa 6600 u. 24 000° zeigt die spezif. Wärme Maxima, bei etwa 10 500° ein Minimum. (Z. Naturforsch. 3a, 603—07. Aug./Nov. 1948. Kiel, Univ., Inst. für theoret. Physik.) 205.182

B. H. Sage, R. H. Olds und W. N. Lacey, *Zwei Gasmischungen, die Wasserstoff und Stickstoff enthalten.* Ermittelt werden die thermodynam. Eig. einer Gasmischung aus H₂ u. N₂ sowie einer fünf Komponenten, nämlich H₂, N₂, CO₂, CO u. CH₄ enthaltenden Mischung bis zu Drucken von 1050 bzw. 700 at (15 000 bzw. 10 000 lbs./sq. in.) u. Temp. von 4—238° C (40—460° F). Die Daten der bin., 76 Mol-% H₂ enthaltenden Mischung wurden aus den Druck-Vol.-Beziehungen sowie den spektroskop. ermittelten Molwärmern der Komponenten erhalten. Die Werte für das Fünf-Komponenten-System wurden in gleicher Weise ermittelt, die hier nicht bekannten Druck-Vol.-Beziehungen wurden experimentell bestimmt. Vol., Enthalpie u. Entropie werden im genannten Temp.- u. Druckbereich tabellar. u. graph. dargestellt. (Ind. Engng. Chem. 40, 1453 bis 1459. Aug. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 205.182

W. A. Kirejew, *Über die Bedingungen der Anwendbarkeit additiver Schemata zur Berechnung der Entropie anorganischer Verbindungen.* Obzwar die Entropie anorgan. Verb. nicht nach einfachem additiven Vorf. berechenbar ist, zeigt Vf., daß man den gesuchten Werten recht nahe kommen kann, wenn man bei Vgl. den Einfl. der verschied. Valenz, des verschied. Aggregatzustandes u. der Verschiedenheiten der Mol.-Struktur auszuschließen versucht, indem man nur „gleichtypige“ Verb. miteinander vergleicht, die diese Verschiedenheiten nicht aufweisen. Er zeigt an Beispielen, wie diese Berechnung zu erfolgen hat, um gute Werte zu liefern: Ca-Sr-Ba-Orthosilicate u. -Chromite (+ Be-Chromit), Na₂PtCl₆, Na-K-Tl-Oxyde, Säuren HClO₃-HBrO₃-HJO₃, Doppelsalze u. Krystallhydrate. Er berechnet auch die Entropie für Eis u. kryst. HNO₃, u. es erweist sich, daß die Entropie der Krystallhydrate der Entropiesumme wasserfreies Salz + Eis nahe kommt. Bei geeigneter Wahl der Vergleichsverb. erhält man brauchbare Entropiewerte nach (modifiziertem) additivem Schema. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 847—58. Juli 1948. Moskau, Bau-Ing.-Kuibyschew-Inst.) 261.187

W. Kondratjew, L. Karmilowa und Je. Kondratjewa, *Über den Mechanismus der Verbrennung mit kalter Flamme.* (Vgl. C. 1947, 319; vgl. auch Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20, [1946.] 345; 21, [1947.] 761, 769.) Vers. über die Kaltflammenverbrennung von Ae. u. Acetaldehyd ergeben, daß atomare Gase in der Zone der kalten Flamme prakt. fehlen. Flammentemp. beim Ae. 210—360°; Gasdruck 15—20 mm Hg; Anteil am Verbrennungsgemisch 17—73%; beim Aldehyd (hier nur ein Vers.) 420°; 50 mm Hg; 39%. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 561—64. Mai 1948. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 421.190

L. N. Chitrin (unter Mitarbeit von Modesstow), *Einfluß des Drucks auf die Geschwindigkeit der Ausbreitung der Kohlenoxydflamme.* Die Versuchsaapp. ist dieselbe wie bei Wobonkow u. Ssokolik (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 6, [1935.] 10) mit Reaktionsrohr u. 30-Liter-Ballon als Barokammer. Die Entflammung erfolgte durch Funken von einem 5000-V-Transformator, die Geschwindigkeit der Flammenausbreitung wurde wie üblich mit Photofilm auf Drehtrommel gemessen. Es wurden 8 CO-Luft-Mischungen mit 25; 30; 34,8; 40; 44,8; 55; 59% CO von geringen bis 1,0 at Drucken untersucht u. qualitative Übereinstimmung mit UNBELOHDE-ANWANDTEB (Gas- u. Wasserfach 17, [1917.] 225, Gasbrennverfahren) gefunden. Ausbreitungsgesetz: $u_0 = u_0 \rho_{\min} + A(p - p_{\min})^{0,75}$ (für O₂-CO-Gemische $p - p_{\min}^{1,0}$). ρ_{\min} u. p_{\min} = minimaler Druck u. D., u_0 = Grenzgeschwindigkeit. Die Gemische wurden vor dem Vers. mindestens 1 Tag bei 15—16° gehalten, sie enthielten 1,7% Wasser. Einfache, theoret. erwartete Gesetzmäßigkeiten können nur durch Vgl. der überschüssigen Geschwindigkeit u. a. Parameter mit den minimalen oder Grenzwerten gefunden werden, dann ist die Rk. in den Luft-CO-Gemischen 1,5ter, in den O₂-CO-Gemischen 2,0ter Ordnung. Diese Differenz ist noch durch Spezialvers. zu überbrücken. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 823—31. Juli 1948. Moskau, Staatl. Lomonossow-Univ., Inst. für Physik.) 261.190

S. Sherratt und J. W. Linnett, *Die Bestimmung der Flammgeschwindigkeiten in Gasgemischen*. Vff. beanstanden, daß bei den meisten bisherigen Messungen der Flammgeschwindigkeit nicht die Bewegung der Flamme gegenüber dem unverbrannten Gas berücksichtigt wird. Deshalb wurden Verss. am BUNSEN-Brenner durchgeführt. Die Ausbildung des leuchtenden Kogels ist ein Maß der Verbrennungsgeschwindigkeit. Die mathemat. Beziehung zwischen Kegelausbildung u. Flammgeschwindigkeit wird abgeleitet. Aus den im direkten Licht u. im Schattenbild gemachten Aufnahmen wird die Verbrennungsgeschwindigkeit von KW-stoff-Luft-Gemischen bestimmt. Dabei ergibt sich, daß bereits ein Vorwärmen des Gases um nur 36° die Verbrennungsgeschwindigkeit um 30% erhöht. (Trans. Faraday Soc. 44, 596—608. Aug. 1948. Oxford, Inorganic Chem. Labor.) 287.190

A₄. Grenzschiehtforschung. Kolloidchemie.

M. F. Bon, *Über die Adsorption an der Quecksilberoberfläche in Berührung mit Elektrolytlösungen*. Die Oberflächenspannung (OS) verschied. wss. Lsgg. (H₂SO₄, HNO₃, HCl, NaCl) im Kontakt mit einer Hg-Oberfläche u. ihre Abhängigkeit von der Konz. wurde mit der Tropfenmeth. bei 25° bei konstant gehaltener Polarisationsspannung (PS) gemessen (EK. zwischen tropfenbildender Capillare u. Hg-Elektrode am Boden der Lösung). Die Kurven gleicher Spannung im Syst. OS/log Konz. bestehen aus 3 Geraden u. 2 Knickpunkten. Aus ihnen lassen sich graph. die Elektrocapillarkurven (Kurven konstanter Zus., die für jede Konz. die Änderung der OS mit der PS anzeigen) ableiten, die in bestimmten Konzentrationsbereichen ebenfalls 2 Knickpunkte aufweisen. Aus der Anwendung der GIBBSschen Formel ergibt sich, daß den Geraden der Kurven gleicher Spannung ein Konzentrationsgebiet der Lsg. entspricht, in dem die Grenzfläche Hg/Lsg. durch einen im ganzen Bereich konstanten Überschub an adsorbierten Ionen gekennzeichnet ist, eine Erscheinung, die als „Epiphase“ (EP) bezeichnet wird. Die Änderung der Oberflächenkonz. u. das Verrücken der Konzentrationsbereiche mit der PS werden beobachtet. Die Konst. der EP verändert sich in bestimmten Konzentrationsbereichen ziemlich sprunghaft, wodurch sich die beiden Knickpunkte in den Elektrocapillarkurven erklären. Diese Sprünge werden begleitet von einer plötzlichen Änderung der Oberflächenladungsdichte u. des Widerstandes am Kontakt Tropfen/Lösung. Zur näheren Unters. der Veränderung der EP wurden elektrometr. u. polarometr. Messungen herangezogen. Jede Änderung der EP wird durch einen plötzlichen Sprung des Potentials der Hg-Elektrode, die die Tropfen am Boden der Lsg. sammelt, angezeigt, ebenso durch Sprung der Stromstärke, die durch die Lsg. hindurchgeht. Durch diese Messungen wird auch die Natur der Störung aufgeklärt, die in der Nachbarschaft des Maximums der Elektrocapillarkurve auftritt u. die durch den in der Lsg. gelösten O₂ verursacht wird. Die Messungen wurden auf eine Reihe weiterer Elektrolyte ausgedehnt, wobei aber vorläufig nur die 2, bzw. in manchen Fällen 3 Konz. angegeben werden, bei denen die Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf die Änderung der Konst. der EP anzeigen. Die Messungen werden fortgesetzt. (Ann. Physique [12] 3. 680—724. Nov./Dez. 1948. Paris, Univ.) 377.199

D. B. Broughton, *Adsorptionisothermen binärer Gasgemische*. Auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wird eine Beziehung abgeleitet, die zwischen den isothermen Adsorptionsgleichgewichten der einzelnen Komponenten u. ihrer bin. Mischung gültig sein muß, wobei konstanter Gesamtdruck vorausgesetzt wird. Die Beziehung ist bei der Kontrolle experimenteller Werte nützlich. Die aus der LANGMUIRSchen Theorie für bin. Gemische abgeleitete Beziehung steht, von Spezialfällen abgesehen, nicht in Übereinstimmung mit den hier abgeleiteten Gleichungen. Prüfung der Beziehungen an zwei aus der Literatur entnommenen Fällen ergibt eine halb-quantitative Übereinstimmung mit den Meßdaten, jedoch sind sie zur völlig eindeutigen Beurteilung nicht genügend vollständig. (Ind. Engng. Chem. 40. 1506—08. Aug. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 205.207

G. Ss. Koschurnikow, *Adsorptionsschichten als passivierender Faktor*. Als passivierende organ. Fil. wurden Phenol, n-Valeriansäure, n-Butylalkohol verwendet. Mit diesen Fil. wurden chem. reines Fe-Pulver, Al₂O₃ u. techn. Fe₂O₃ in Pulverform, Fe (Stahl mit 0,32% C, 0,65 Mn, 0,46 Ni, 0,28 Si, 0,18 Cr) u. Zn (99,28%) in Blattform (30·20·3 mm) behandelt (10—60 Min.) u. nach Filtration (bei Pulvern) die Adsorptionisothermen aufgenommen. Bei Adsorption von Blattstücken wurde mit dest. W. gewaschen, getrocknet, auf die Oberfläche Fil. (Säuren z. B.) in Tropfenform aufgetragen, der Randwinkel (des Tropfens) gemessen u. die Hysteresis- u. Gleichgewichtskurven aufgestellt. Es entsteht eine Chemo-Adsorptionsschicht, die jedoch in saurem Medium sehr kurzlebig ist (die Auflösung des Fe erfolgt in Säuren ebenso rasch wie bei unpassiviertem Fe). Die Adsorptionsschicht kann jedoch „befestigt“ werden durch

Erhitzen in Formaldehyddampf oder Benetzen mit Urotropin, am besten unter Durchleiten eines Stromes (bis 0,2 Amp) durch die passivierende Phenollsg. vor der Befestigung (mit Urotropin). Die dabei entstehende Adsorptionsschicht verlangsamt die Auflösung des Fe in 10%ig. H_2SO_4 sehr erheblich. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 388—97. März 1948.) 261.207

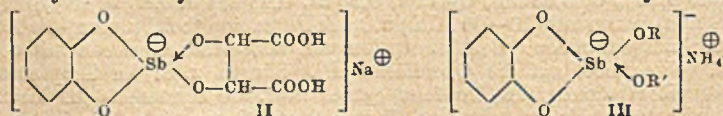
Je. N. Gapon und T. B. Gapon, *Chromatographische Ionenadsorption im Austausch*. I. Mitt. *Theorie des Ionenaustauschchromatogramms*. Beim Ausbau der Theorie geht man am besten von der Isothermengleichung für die Austauschadsorption aus, die für einwertige Ionen mit der Gleichung von GANS (1913) ident. ist. Es wird eine angenäherte Theorie des dynam. Adsorptionsaustausches für 2 u. 3 einwertige Ionen entwickelt (für mehrwertige Ionen entstehen erhebliche mathemat. Schwierigkeiten). Es werden die Bedingungen für die Entstehung eines prim. Ionenaustauschchromatogramms festgestellt, wenn 2 einwertige Ionen durch eine Permutitsäule filtriert werden, die ein drittes einwertiges Ion enthält; dann werden die Prozesse analysiert, die beim Auswaschen des prim. Chromatogramms auftreten. Das Berechnungsschema für das Chromatogramm wird infolge mathemat. Schwierigkeiten nicht auf die Differentialgleichung der Sorptionsdynamik gegründet, sondern nach dem Verf. der endlichen Differenzen mit 9 Schichten (ausreichend) in Formel- u. Tabellenform gegeben. Nach Einführung der Bezeichnungen werden die Berechnungsformeln für die Systeme XM_1 , $XM_2 + M_1Z$, M_2Z u. XM_1 , XM_2 , $XM_3 + M_1Z$, M_2Z , M_3Z entwickelt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 859—69. Juli 1948. Moskau, Techn. Mikojan-Inst. für Fisch-Ind. u. -Wirtschaft.) 261.207

I. I. Nowikow, *Gesetzmäßigkeiten der Zerstäubung von Flüssigkeiten in Zentrifugaldüsen*. Es wird eine hydrodynam. Theorie der Zentrifugaldüsen unter Vernachlässigung der Zähigkeit gegeben u. der Mechanismus des Übergangs des sich bildenden Flüssigkeitsfilms in Tröpfchen betrachtet. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 345—54. März 1948.) 421.219

B. Anorganische Chemie.

W. H. Frey, *Herstellung von Schwefelwasserstoff (Thermodynamik)*. Theoret. Unters. über die verschied. Möglichkeiten der H_2S -Herstellung. 1. Das Syst. S, H_2O u. Kohle. Bei der H_2S -Bldg. nach $2C + 2H_2O + S_2 = 2CO + 2H_2S$, für die hohe Temp. Vorbedingung ist, treten zahlreiche Nebenrkk. auf, deren Prodd. bei der thermodynam. Analyse berücksichtigt werden müssen. Die durchgeführte Berechnung ergibt, daß H_2S -Bldg. mit über 90%ig. Ausbeute, bezogen auf S, nur zwischen 600 u. 800° eintritt u. daß das COS-Maximum mit 6—7% bei 800° liegt. 2. Das Syst. CS_2 u. H_2O . Bei der in 2 Stufen ($CS_2 + H_2O = COS + H_2S$; $COS + H_2O = CO_2 + H_2S$) verlaufenden Umsetzung sind als Nebenprodd. außer COS noch H_2 , S_2 u. CO (bei tiefen Temp. noch S_3 u. S_8) zu erwarten. Die Rechnung ergibt bei unterhalb 600° annähernd quantitativen Umsatz zu H_2S (95—99%). 3. Das Syst. Pyrit u. H_2O . Die Zers. folgt der Gleichung: $9FeS_2 + 16H_2O = 3Fe_3O_4 + 16H_2S + 2SO_2$. Für die Berechnung wird die Gesamttrk. in Einzelstufen zerlegt. Die Zers. des FeS_2 erfolgt fast nur bis zum FeS. Durch großen Kohleüberschuß (5—6fach) u. überschüssiges W. läßt sich die SO_2 -Bldg. unterdrücken. Im ganzen verläuft der Prozeß so ungünstig, daß er techn. bedeutungslos wird. 4. Das Syst. KW-stoffe u. S. Mit höhermol. KW-stoffen läßt sich in fl. Phase mit 10fachem S-Überschuß über 70% des H in H_2S umsetzen (250°). Wegen des hohen S-Geh. der Rückstände hat sich das Verf. aber nicht durchsetzen können. Aussichtsreicher sind Gasphaserverff., bei denen der C möglichst ganz in CS_2 umgewandelt wird. Für die Rk. $CH_4 + 2S_2 = CS_2 + 2H_2S$ errechnet sich zwischen 400 u. 800° ein Umsatz von nahezu 100%. Mit Al_2O_3 wurden bei ca. 700° Umsätze von über 95% erzielt. Aus den mitgeteilten Daten für weitere KW-stoffe wird errechnet, daß der Meth. bei Anwendung geeigneter Katalysatoren techn. Bedeutung zukommt. (Chimia [Zürich] 2. 265—73. 15/12. 1948. Schweizerhall, Säurefabrik, Forschungslabor.) 407.238

L. M. Wheeler und C. K. Banks, *Antimonylbrencatechin*. I. Mitt. *Seine Koordinationsverbindungen mit einfachen Aminen und Alkoholen*. Antimonylbrencatechin,

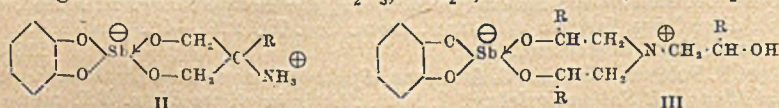


$C_6H_4O_2SbOH$ (I), bildet mit Alkoholen u. Aminen zusammen kryst. Verb., die die Eigg. von Salzen haben. 14 solcher Antimonylbrencatechin-Alkohol-Amin-Komplexe

werden mit verschied. Alkoholen u. Amin dargestellt. Sie werden als Ammoniumsalze von komplexen Antimonylbrenzcatechinsäuren angesehen. Der gleiche Strukturvorschlag wird auch auf den I-Weinsäure-Komplex (II) ausgedehnt.

Versuche: Jeweils 0,2 Mol des Alkohols u. 0,5 Mol desamins werden mit 0,2 Mol I umgesetzt u. bilden den Komplex. In III: R = R' = CH₃, Trihydrat, aus Methanol, F. 273°; R = H, R' = n-C₂H₅, Monohydrat, aus W., 274°. — In IV: R = R' = H, Dihydrat (aus Äthylenglykol), kryst. aus W., F. 275°; R = CH₃, R' = H, Dihydrat (aus Propylenglykol), kryst. aus W., F. 269°; R = CH₂OH, R' = H, Dihydrat (aus Glycerin), kryst. aus W., F. 238°; R = CH₂OH, R' = C₂H₅, Tetrahydrat, aus W. F. 86—90°. — Ganz analog zusammengesetzt sind die Komplexsalze (Kation = R⁺) aus 2 Mol I u. 1 Mol folgender Alkohole (V): V = Sorbit, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O aus W., F. 170°; V = Mannit, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O, aus W. + Aceton, F. 114°; V = Mannit, R⁺ = [NH₄]⁺ · 2 H₂O, aus W., F. 272°; V = Mannit, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H]⁺, aus W., F. 90°; V = Dextrose, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O, aus W. + Aceton, F. 106°; V = Dextrose, R⁺ = [N(C₂H₅)₃H]⁺, aus W., F. 90°; V = Galaktose, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O, aus W., F. 106°; V = Lävulose, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O, aus W., F. 106°. — (J. Amer. chem. Soc. 70, 1264—66. März 1948. Res. Laborr. of Parke, Davis u. Co.) 373.267

L. M. Wheeler und C. K. Banks, *Antimonylbrenzcatechin*. II. Mitt. *Seine Koordinationsverbindungen mit Aminoalkoholen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten, ob Aminoalkohole allein zur Bldg. von Komplexen mit Antimonylbrenzcatechin (I), C₆H₄O₂SbOH, befähigt sind. Es gelang, mit verschied. Aminoalkoholen 6 solche Koordinationsverb. darzustellen u. zu isolieren. Dem einfachsten dieser Körper wird die Struktur II zugeschrieben. In II: R = C₂H₅, 4 H₂O, F. 114—115°; R = CH₂OH, 4 H₂O,



F. 110°; R = CH₂OH (3 Mol I auf 2 Mol Aminoalkohol), Diäthylaminsalz, 9 H₂O, F. 174—176°. — In III: R = H, 2 H₂O, F. 258—260°; R = H (3 Mol I auf 2 Mol Aminoalkohol), Diäthylaminsalz, 9 H₂O, F. 107°; R = CH₃, F. 114°. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1266—67. März 1948.) 373.267

A. K. Babko und T. N. Rytschkowa, *Salicylatkomplexverbindungen des Aluminiums*. Bei der Rk. zwischen Al-Salz u. Na-Salicylat steigt die Acidität, sie muß daher unter Komplexbldg. erfolgen, d. h. aus dem Na-Salicylat werden unter Eintritt des Al 3 H⁺ abgeschieden, welche titriert werden konnten (0,1nNaOH + Phenolphthalein). Beim Mischen von 0,5 Mol Na-Salicylat-Lsg. (pH 8,5) u. 0,1 Mol Al(NO₃)₃ (pH 4,1) ist das pH des Gemisches 3. Um die Reaktionskonstante zu bestimmen, wurden Al(NO₃)₃-u. Fe(NO₃)₃-Lsgg. mit Na-Salicylat (Sal) u. Acetattampferlsg. (damit pH 3,0 oder 3,4 wird) vermischt u. nach 1, 4 u. 24 Stdn. die Extinktion gemessen. Es wurde gefunden: K_{FeSal} = 4 · 10⁻¹⁷, K_{AlSal} ~ 0,8 · 10⁻¹⁴, K_{CuSal} = 2 · 10⁻¹¹; die Stabilität der Salicylatkomplexe folgt daher der Reihe FeIII > AlIII > CuII, d. h. schon geringe Cu-Mengen stören das Gleichgewicht, was im Pulfrich mit Lichtfilter (bei 450 mμ durchlässig) beobachtet werden konnte. — Bei hohen [H⁺]-Konz. entsteht hauptsächlich HSal⁻, bei geringeren AlSal⁺, das bei pH ~ 3,5 im Gleichgewicht [AlSal⁺] = [HSal⁻] ist. — Vers. mit Ionenüberführung bestätigten den stufenförmigen Charakter der Komplexbldg., das Auftreten des Kations AlSal⁺ bei niedrigem pH so wie jenes der Komplexanionen AlSal₂⁻ u. AlSal₃⁻ bei steigendem pH. Die erste Stufe der Rk. zwischen Al u.

Salicylsäure ist das komplexe Kation [C₆H₄ <C(=O)O> Al]⁺. (Журнал Общей Химии

[J. allg. Chem.] 18, (80.) 1617—25. Sept. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 261.302

B. Matthias, *Das Wachstum von Bariumtitanatkrystallen*. (Vgl. C. 1948. I. 875.) Gut ausgebildete Einkristalle von BaTiO₃ wurden erhalten durch Abkühlen einer 1 Mol BaCl₂, etwa 0,53 Mol BaCO₃ u. 0,26 Mol TiO₂ enthaltenden Schmelze in einem Pt- oder Kohletiegel von 1200° innerhalb mehrerer Stdn. auf 800° in N₂-Atmosphäre. Bei Benutzung von Pt-Tiegeln löst sich etwas Pt auf unter Verfärbung der Kristalle; durch mehrstd. Tempern bei 200° kann die Verfärbung aufgehoben werden. Bei Verwendung von Kohletiegeln färben sich die Kristalle wegen Red. von TiO₂ bläulich; sie können regeneriert werden durch Erhitzen in O₂-Atmosphäre auf 600—800°. Be-

nutzt man als Schmelze Alkalicarbonat u. löst stöchiometr. Mengen BaCO_3 u. TiO_2 auf, so erhält man neben kleinen kub. hexagonale u. monokline Krystalle. (Vgl. auch C. 1949. II. 181.) (Physic. Rev. [2] 73. 808—09. 1/4. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.) 110.318

Georges Carpeni, *Zwischenprotonische Kräfte in zweibasischen Säuren. II. Mitt. Betrachtungen über die Struktur der Germaniumsäuren.* Es werden einige Beziehungen zwischen der räumlichen Struktur u. der wechselseitigen Wrkng. der sauren Gruppen bei den zweibas. Mono- u. Pentagermaniumsäuren besprochen. Der Abstand zwischen den ionisierbaren Protonen wird berechnet einmal aus ster. Modellbetrachtungen, zum anderen auf Grund rein elektrostat. Betrachtungen. Der Wert für die DE. wird diskutiert u. der mögliche Einfl. eines Resonanzeffektes besprochen. Ferner werden ster. Vgll. gezogen mit anderen zweibas. Säuren, u. a. Kohlensäure, Schweflige Säure, Fumarsäure, o- u. m-Phthalsäure. Als Formel für die zweibas. Monogermaniumsäure wird GeO_4H_4 oder auch $\text{GeO}_3\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angenommen. Die Möglichkeit einer Polymorphie des Germaniumoxydes wird als unwahrscheinlich angesehen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 128—36. Juni 1948. Paris, Fac. des Sci., Inst. de Chim., Labor. d'Electrochim.) 377.324

Homer F. Priest und Walter C. Schumb, *Gefärbte Komplexe von Wolframhexafluorid mit organischen Verbindungen.* Das an sich farblose WF_6 gibt mit einer Anzahl organ. Lösungsmittel gefärbte Lsgg., die bei -78° zum Teil zu farblosen Krystallen erstarren. Für die Farbtintensität gilt das BEERSche Gesetz, sie ist proportional der Konz. der beiden Komponenten. Vff. nehmen daher als Ursache für die Färbungen die Bldg. eines Komplexes $\text{WF}_6 \cdot 1$ Mol Lösungsm. an. Die Farbe hängt von der Konst. des Lösungsm. ab, arom. KW-stoffe (Bzl., *Toluol*) geben rote Lsgg., Ketone (*Aceton*, *Cyclohexanon*) ebenfalls, Lsgg. in *Ae.* oder *Diäthylcarbitol* sind violettbraun, in *Dioxan* schwach rot. Aliph. KW-stoffe u. chlorierte Verb. geben keine Färbungen, bei Hydroxylverb. scheint die Alkoholyse des WF_6 die Komplexbldg. zu stören, daher sind auch diese Lsgg. farblos. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2291—92. Juni 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 218.338

Robert T. Foley und Robbin C. Anderson, *Spektrophotometrische Untersuchungen der Komplexbildung mit Sulfosalicylsäure. I. Mitt. Mit dreiwertigem Eisen.* Vff. messen die Lichtabsorption von 400—700 μ verschied. Lsg. von Sulfosalicylsäure u. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, deren pH -Wert mit HClO_4 u. NaOH zwischen pH 1 u. 9 beliebig eingestellt wurde. In sauren Lsgg. (bis pH 2,4) bilden die Partner im Verhältnis 1:1 violette Komplexe. Temp.-Abhängigkeit der Lichtabsorption ergibt, daß die Stabilität des Komplexes von der Säurestärke abhängt. Bei höheren pH -Werten reagieren die Partner in etwas anderen Verhältnissen, ohne daß genaue Formeln angegeben werden können. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1195—97. März 1948. Texas, Univ., Dep. of Chem.) 345.346

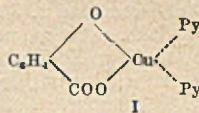
C. S. Gibson, R. V. G. Ewens und M. E. Foss, *Trimethylplatinderivate. cis-Dipyridintetrachlorplatin (I), $\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_4$* , das sich für die Darst. von Trimethylplatinderiv. bes. eignet, bildet mit CH_3MgJ in ausgezeichneter Ausbeute die Komplexverb. $(\text{CH}_3)_3\text{PtPy}_2\text{J}$ (II), die sich oberhalb 150° allmählich zers. u. in gelöstem Zustand in CHCl_3 , Pyridin u. Bzl. beim E. dimerisiert. Bei weiterer Behandlung mit Pyridin geht II in die Verb. $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{py})_2\text{J}$ (III) vom F. 168° über, die mit der von LILE u. MENZIES (Nature [London] 162. [1948.] 299) aus $(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}$ u. Pyridin erhaltenen Verb. ident. ist. III dissoziiert in Benzollsg. in Pyridin u. das dimere II. Das noch verbleibende Pyridin in II ist fest gebunden u. kann nicht durch Säuren oder Alkali verdrängt werden, wohl aber durch Äthylendiamin unter Bldg. von $2(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{en})_2\text{J}$. Während I mit CH_3MgJ leicht reagiert, versagt die Umsetzung mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$. *trans-Dipyridintetrachlorplatin* gibt mit CH_3MgJ keine Alkylderiv., sondern wird unter Bldg. von *trans-Pt(py)₂J* reduziert. (Nature [London] 162. 693. 30/10. 1948. London, Univ., Guy's Hosp. Med. School, Chem. Dep.) 301.355

R. M. Keefer, *Wechselwirkung von Ionen und Dipolionen. IV. Mitt. Die Löslichkeit von Kupferjodat in Glycin- u. Alaninlösungen.* (III. vgl. C. 1942. II. 510.) Es wird die Löslichkeit von Kupferjodat in Glycin- u. Alaninlsg. nach früher angegebener Meth. (KEEFER, REIBER u. BRISSON, C. 1942. I. 1109) bestimmt. Wie bereits für Silberjodat u. Bleijodat festgestellt, zeigt auch Kupferjodat in Aminosäurelsg. größere Löslichkeit als z. B. in Kaliumchloridlösung. Ursache ist die Bldg. der Komplexe CuHR^{++} , CuR^+ u. CuR_2 . Die entsprechenden Dissoziationskonstanten in mit Kupferjodat gesätt. Glycin- u. Alaninlsgg. werden berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 476—79. Febr. 1948. Univ. of California, Coll. of Agric.) 343.358

Hans Reihlen, *Oxycarbonsäuren als Komplexsalzbildner. I. Mitt. Kupfer-Alkali-Tartrate und das Schweitzersche Reagens.* Es wird gezeigt, daß die überraschend große

Zahl wohldefinierter Bodenkörper, die in den Systemen Weinsäure, Alkalilauge, Schwermetallsalz auftreten, darauf zurückzuführen ist, daß die Weinsäure je nach dem pH der Lsg. als 1-, 2-, 3- oder 4fach negativ geladenes Ion auftritt u. daß jedes dieser Ionen charakterist. Komplexsalze bildet. Die betreffenden pH -Gebiete werden abgegrenzt. Ferner wird gezeigt, daß die Tatsache, daß sich Wein- u. Mesoweinsäure gegen Cu^{2+} im Gegensatz zu Sb^{3+} völlig gleich verhalten, es wahrscheinlich macht, daß der innerkomplexe Ring zwischen der Carboxyl- u. der α -Hydroxylgruppe, nicht zwischen den benachbarten Hydroxylgruppen geschlossen wird. Schließlich wird erklärt, warum sich Cellulose zwar in Kupferoxyd-, nicht aber in Kupfersulfatammoniak löst. Dieser Vorgang ist eine echte Komplexbldg. zwischen Cu^{2+} u. $(C_6O_5H_9)_n^{2-}$ -Ionen, der pH -abhängig ist, denn die Cellulose-, „Ionen“ liegen nur in stark alkal. Lsg. in merklicher Konz. vor. Im Kupfersulfatammoniak wird die Basizität durch die entstehenden Ammonsalze herabgesetzt u. die Cellulose wieder ausgefällt. (Z. anorg. Chem. 257. 340—48. Dez. 1948. Tübingen, Univ., Chem. Inst., Anorgan. Abtlg.) 236.358

A. K. Babko, *Komplexbildung im ternären System: Kupferion, Pyridin, Salicylat (in Lösung)*. Zur Unters. gelangten tief gefärbte Lösungsmittel, die Cu^{II} , Pyridin (Py) u. Salicylat (Sal) enthielten, u. zwar im Anschluß an eine frühere Arbeit (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) [1947.] 443). Entsprechend dem Verf. von Jov zum Nachw. tern. Verb. wird die opt. Dichte von 55 Lsgg. im Pulfrich mit 6 verschied. Lichtfiltern gemessen; die Meßergebnisse werden im Dreieckdiagramm eingezeichnet; das Verf. beruht auf dem Aufstellen der „Isochromen“ für bin. Systeme (als Schnitte des tern. Systems). — Es wird gezeigt, daß 2 bin. Komplexe $CuPy_2^{2+}$ u. $CuSal_2^{2-}$ sowie eine tern. Verb. $[CuPy_2Sal]$ entstehen, letztere absorbiert sehr stark im Rot u. Violett, das Maximum der Farbintensität tritt bei $Cu: Py: Sal = 1: 2: 1$ auf, sie ist jedoch noch bei $Py: Sal^{2-} = 100: 1$ u. $1: 100$ nachweisbar, ihre Struktur wäre schemat. 1. Die Verb. zeigt somit in der Lsg. Stabilität. Sie ist in $CHCl_3$ lösl., maximal (Farbmaximum — tiefblau) bei $Cu: Py = 1: 2$, während die bin. $CuSal$ - u. $CuPy$ -Komplexe sich in $CHCl_3$ nicht lösen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1607—16. Sept. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chemie der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 261.358



Paul Tust und M. Schimmels, Einführung in die Chemie auf einfachster Grundlage. T. 2. Systematik d. anorganischen Chemie auf d. Grundlage d. Periodensystems d. Grundstoffe. Wiesbaden: Herrosé. 1948. (263 S. m. 2 gef. Taf.) DM 10, —.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

T. S. Lovering, V. P. Sokoloff und H. T. Morris, *Schwere Metalle in verändertem Gestein über nicht erkennbaren Erzkörpern, East Tintic Distrikt, Utah*. Als Ergänzung zu geochem. u. geolog. Unters. über nicht erkennbare Erzgänge in dem hydrothermal veränderten Gestein des obigen Gebietes wurde ein neues Verf. ausgearbeitet. Es besteht darin, mit Hilfe von Diphenylthiocarbazon oder Dithizon bei der Feldarbeit in den Ammoniumacetatauszügen des pulverisierten Gesteins schwere Metalle nachzuweisen. Farbige Dithizonate werden gebildet mit Cu, Bi, Hg, Ag, Au u. Pd. In dem in Frage kommenden Gebiet konnte in dem pyritisierten Rhyolith Zn mit etwas Pb u. Cu nachgewiesen werden. In Gesteinen, unter denen Erz nicht vermutet worden war, verliefen die Unters. negativ. (Econ. Geol. 43. 384—99. Aug. 1948.) 110.371

C. Mahadevan und A. Narasingarao, *Optisch positiver Hypersthen der Charnockite des Gunturdistriktes*. Bei der mkr. Unters. der Charnockite der Kondaviduberge wurde ein abnormer, opt. positiver Hypersthen neben n. gefunden. Sein Pleochroismus ist X: goldgelblichgrün (statt rosa); Y: hellgrünlich; Z: bläulich bzw. graugrün. $+2V = 74$ oder 69° , $ZAc = 8^\circ$, $Z =$ spitze Bisektrix (n.: $-2V = 56-66^\circ$). Wahrscheinlich enthält dieser Hypersthen einen Al_2O_3 -Überschuß, den das Gestein aufweist. (Current Sci. 17. 25. Jan. 1948. Andhra, Univ. Waltair, Geology Dep.) 231.372

Clifford Frondel, *Neue Daten über Elpasolit und Hugemannit. Elpasolit* aus dem Pikes Peak-Granit bei St. Peters Dome in Colorado war von Cross u. Hillebrand 1885 als ein neues Na-K-Aluminiumfluorid beschrieben worden. Das Mineral kommt dort sehr selten vor, vergesellschaftet mit Kryolith, Pachnolit, Thomsenolit, Proposit u. Gearsutit. Das Originalmaterial wurde erneut untersucht. Das Mineral ist vollkommen isotrop mit einem Brechungsindex von $1,376 \pm 0,002$ u. einer D. von $2,995 \pm 0,01$, die Härte ist $2\frac{1}{2}$. Pulveraufnahmen ließen sich unter Annahme einer kub. Zelle mit $a = 8,093 \text{ \AA}$ auswerten. Das Diagramm unterschied sich deutlich von dem des

Kryoliths, dagegen stimmten die Netzebenenabstände gut überein mit der künstlich hergestellten Verb. K_2NaAlF_6 . In der Zelle sind 4 Moll. der obigen Zus. enthalten. — *Hagemannit* von Ivigtut, das von SHEPARD 1866 als neues Fluorid von Na, Ca, Mg, Al u. Fe beschrieben worden war, wurde erkannt als ein variables Gemisch von Ralstonit u. Thomsenolit, das durch Eisenoxyd gefärbt ist. (Amer. Mineralogist 33. 84—87. Jan./Febr. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Mineralogy and Petrography.) 110.380

E. Wm. Heinrich, *Pegmatite mit Fluorit und Mineralien der seltenen Erden von Chaffee und Fremont Counties, Colorado*. Es wird über eine kleine Gruppe von Pegmatiten aus dem obigen Gebiet berichtet, die dadurch charakterisiert ist, daß in ihnen Fluorit assoziiert ist mit den seltenen Erdmineralien *Euxenit, Monazit, Allentit* u. *Gadolinit*. (Amer. Mineralogist 33. 64—75. Jan./Febr. 1948. Ann Arbor, Mich., Univ.) 110.384

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

A. W. Ralston, R. A. Reck, H. J. Harwood und P. L. DuBrow, *Die Löslichkeiten von langkettigen Dialkyldimethylammoniumchloriden in organischen Lösungsmitteln*. Vff. stellten zwecks Best. ihrer Löslichkeit *Diocetyl-* (I), *Didecyl-* (II), *Didodecyl-* (III), *Ditetradecyl-* (IV) u. *Diheptadecyldimethylammoniumchlorid* (V) nach dem gleichen Verf. her, z. B. III: *Dodecylamin* (A) (F. 28,26°) wurde mit 50% RANEY-Ni suspendiert in A, 2,5 Stdn. auf 200° erhitzt, u. *Didodecylamin* (B) auskryst.; B wurde in A. gelöst u. mit Ameisensäure u. 36%ig. Formalinlg. versetzt. Nach dem Entweichen von CO₂ wurde 1/2 Stde. gekocht, neutralisiert u. dest.; so erhaltenes *Didodecylmethylamin* (Kp._{0,35} 183°; F. 10,4°) in Essigester gelöst u. mit CH₃Cl 1 Stde. in der Bombe bei 80° erhitzt; III entstand als kryst., hygroskop. Prod. aus Essigester. I u. II waren im Gegensatz zu IV u. V ebenfalls äußerst hygroskopisch. — *Octyldodecyldimethylammoniumchlorid* (VI), aus Dodecylchlorid in A. u. CH₃NH₂ durch 8std. Erhitzen bei 125° in einer Bombe; das aus Skollysolve F (C) dest. *Methyldodecylamin* mit Octylbromid 5 Stdn. auf 90° erhitzt, das gebildete *Octyldodecylmethylamin* (Kp._{0,25} 170°) mit C extrahiert u. dest., dann mit CH₃Cl 1 Stde. im Bombenrohr auf 80° erhitzt, aus Essigester, hygroskopisch. — Es werden die Löslichkeiten in Hexan, worin I, II u. VI unlösl. sind, Bzl., CHCl₃, CCl₄, CH₃OH, Aceton u. Acetonitril bestimmt. (J. org. Chemistry 13. 186—90. März 1948. Armour and Co., Res. Labor.) 374.400

Lewis F. Hatch, Leon B. Gordon und John J. Russ, *Allylchloride*. IV. Mitt. *Relative Reaktionsvermögen mit Kaliumjodid in Aceton*. (III. vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2614.) Vff. untersuchten die Rk. einer Reihe von Allylchloriden mit KJ in trockenem Aceton (Kp. 56,6°) bei 20° nach einem Verf. von TAMELE u. Mitarbeitern (C. 1942. I. 862), mit deren Gleichung die spezif. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bestimmt u. daraus die relative Reaktionsfähigkeit R bezogen auf Allylchlorid R = 1 berechnet wurde. Nach wachsendem R geordnet: *1-Chlorpropen*-(I) (Mischung von *cis-* u. *trans-*, Kp. 33—34°) k = 0,00, R = 0; *2,3-Dichlorpropen*-(I) (Kp.₁₅₀ 48°) k = 0,158; R = 0,72; *2-Brom-3-chlorpropen*-(I) (Kp.₁₅₀ 61,6°, n_D²⁵ = 1,4968, D.₄²⁵ = 1,6290) k = 0,190, R = 0,87; *Allylchlorid* (Kp. 44,9°) k = 0,218, R = 1,00; *Methylallylchlorid* (Kp. 72,1°) k = 0,344, R = 1,58; *hochsd. 1,3-Dichlorpropen* (Kp. 64,7°, n_D²⁰ = 1,4745) k = 0,632, R = 2,90; *niedrigsd. 1,3-Dichlorpropen* (Kp. 57,0°, n_D²⁰ = 1,4673) k = 1,87, R = 8,58; *hochsd. 1,3-Dichlor-2-methylpropen*-(I) (Kp.₇₅₄ 132,0°, n_D²⁵ = 1,4740, D.₄²⁵ = 1,1667) k = 1,84, R = 8,45; *niedrigsd. 1,3-Dichlor-2-methylpropen*-(I) (Kp.₇₄₁ 130°, n_D²⁵ = 1,4698, D.₄²⁵ = 1,1629) k = 7,16, R = 32,8; *1,1,3-Trichlor-2-methylpropen*-(I) (Kp.₁₅₀ 101,0°, n_D²⁵ = 1,4933, D.₄²⁵ = 1,3211) k nicht berechnet, R > 33. — Das Vinyl-Cl-Atom reagierte nicht mit KJ, sondern nur das Allyl-Cl. Der Einfluß der relativen

Elektronegativität des Substituenten am C-Atom 2 ($\overset{1}{C}-\overset{2}{C}-\overset{3}{C}$) ist nicht groß. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit fallender Elektronegativität des Substituenten: $CH_3 > H > Br > Cl$. Der Einfluß einer negativen Gruppe auf das C-Atom 2 bewirkt, daß das Allyl-C-Atom verhältnismäßig weniger negativ wird u. das J⁻ weniger anzieht. Die Wrkg., die der Substituent am C-Atom 1 ausübt, ist infolge ster. Hinderung bzw. elektrost. Interferenz verwickelter, da hier die geomet. Konfiguration eine Rolle spielt. Eine Gruppe mit großem negativen Feld in *cis*-Stellung hindert elektrost. die Annäherung des J⁻. Im *cis-1,3-Dichlorpropen* z. B. wird angenommen, daß das Allyl-Cl-Atom entgegengesetzt dem Vinyl-Cl liegt, so daß J⁻ sich dem C-Atom durch das negative Feld des Vinyl-Cl hindurch nähern müßte, was auch an Hand eines Modells infolge ster. Hinderung nur schwer möglich ist. Im Gegensatz dazu muß die *trans*-Verb. leichter reagieren; es wird daher angenommen, daß die jeweils höhersd. Verbb. als die schwerer

reagierenden die cis-Isomeren sind. Beim 1.1.3-Trichlor-2-methylpropen-(I) ist der aktivierende Einfl. eines anderen Vinyl-Cl-Atoms etwas größer als der desaktivierende eines Cl-Atoms in cis-Stellung, so daß diese Verb. etwas reaktionsfähiger als trans-1.3-Dichlor-2-methylpropen-(I) ist. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1093—96. März 1948.)

374.400

F. B. Goldblum und R. E. Montonna, *Eine Studie des Mechanismus der Piria-reaktion*. Vff. untersuchten die zuerst von PIRIA (Liebig's Ann. Chem. 78, [1851.] 31), später von HUNTER u. SPRUNG (J. Amer. chem. Soc. 53, [1931.] 1432, 1443) u. von LAUER, SPRUNG u. LANGKAMMERER (C. 1936, II, 1342) untersuchte Einw. von NaHSO₃ auf α -Nitronaphthalin. Das dabei entstehende α -Naphthylamin (I) muß auf Grund des in den Arbeiten angenommenen Reaktionsmechanismus gleichzeitig zur Bldg. von 3 Moll. NaHSO₄ (II), die ebenfalls entstehende Naphthionsäure (III) zur Bldg. von 2 Moll. II u. die außerdem entstehende α -Naphthylaminsulfonsäure-(2.4) (IV) zur Bldg. von 1 Mol. II Veranlassung geben. Vff. bestimmten analyt. die Menge der reinen III, den Gesamt-N der „Disulfonsäurefraktion“ u. den in der Rk. gebildeten Gesamt-S. Hieraus u. aus den bekannten Mol.-Geww. berechneten sie an Hand eines Rechen-schemas die Menge an I u. an IV in der „Disulfonsäurefraktion“, ohne diese vorher zu bestimmen, u. legten die Ergebnisse tabellar. fest, wobei sich vollkommene Übereinstimmung zwischen den errechneten u. den experimentell gefundenen Werten ergab. (J. org. Chemistry 13, 179—85. März 1948. Univ. of Minnesota, School of Chem.) 374.400

S. Peat, E. J. Bourne und W. J. Whelan, *Photochemischer Abbau von Stärke*. Im Verlaufe von Unterss. über den Abbau von Kohlenhydraten unter der Einw. von Sonnen- oder UV-Licht ergab sich, daß Amylose (I) in verd. Lsg. u. in Ggw. von Luft bei Bestrahlung mit UV-Licht von $< 3660 \text{ \AA}$ abgebaut wird. Dieser Abbau erfolgt ebenso wie bei Amylopektin, nicht unter dem Einfl. von gefiltertem Licht von 3660 \AA , tritt hier jedoch bei Zugabe von ZnO ebenfalls schnell ein. Der Reaktionsverlauf ist mit oder ohne Sensibilisator nahezu gleich, nur ist die Anfangsgeschwindigkeit in seiner Ggw. größer. Die Anfangsstufen dieses aeroben Abbaus von I gleichen denen der sauren Hydrolyse. Als Reaktionsprodd. wurden gefunden Formaldehyd (II), Ameisensäure (III) u. CO₂, nicht aber Glucuronsäure u. Acetaldehyd. Folgender Reaktionsverlauf wird angenommen: A. Oxydation von I zu einer oxydierten Amylose (IV) mit derselben Durchschnittskettenlänge. IV gibt mit Jod keine Farbrk., reduziert dagegen SHAFER-HARTMANN-Reagens. B. Lichtkatalysierte Hydrolyse von IV unter Aufspaltung der glykosid. Bindung. C. Oxydation der gebildeten II u. III zu CO₂. — Zum Nachw., daß A u. C nur in Ggw. von CO₂ ablaufen, wurde versucht, auch einen anaeroben Abbau von I durchzuführen, der auch (mit sehr kleiner Geschwindigkeit) stattfindet. Die Abbauprodd. geben keine Farbrk., entfärben aber Cu-Salz-Lsgg.; sie reagieren nicht weiter. Bes. konnten III u. CO₂ nicht nachgewiesen werden. (Nature [London] 161, 762—63. 15/5. 1948. Edgebaston, Birmingham, Univ., Chem. Dep.) 207.400

Ju. K. Jurjew, W. M. Tatewski und I. P. Gragerov, *Spektren der Kombinationsstreuung bei Thiophan und seinen Homologen*. Untersucht wurden Thiophan sowie α -u. β -Methyl-, -Äthyl-, -Propyl- u. -Butylthiophan in Mengen von 2,5—7 cm³ mit einem Dreiprismenglasspektrographen; Beleuchtungsanordnung von SCHÖBYGIN mit 3 Hg-Lampen von insgesamt 1500 W Stärke; Anregung durch Hg 4358 Å. — Es werden sämtliche gemessenen Linien für alle 9 obengenannten Verb. mit Angabe der geschätzten Intensität u. der Linienform gebracht. Sämtliche Spektren zeigen die offenbar für Thiophan kennzeichnende intensive $\Delta\nu$ 690 cm⁻¹, die β -Alkyle weisen die starren Linien im Bereich 712—720 u. 732—741 cm⁻¹ auf, die bei α -Alkylen fehlen oder schwach sind. Von höheren Frequenzen zeigen α -Alkyle $\Delta\nu \sim 2907$, $\beta \sim 2880$ cm⁻¹. Die Analyse der Naphthafractionen nach dem Kombinationsstreuungsverf. wird erleichtert, wenn man beachtet, daß Mercaptane ab C₂H₅SH ein $\Delta\nu$ 652 cm⁻¹, Äthylensulfid eine intensive 625 u. schwache 660 cm⁻¹ aufweisen, während Thioäther u. Thiophenreihe keine kennzeichnenden allg. Linien besitzen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 783—86. Juli 1948. Moskau, Staatl. Lomonossov- Univ. u. Selinski-Labor. für organ. Chem.) 261.400

Horst Pajenkamp, *Über die Herstellung und das Ramanspektrum des Cyclobutans*. Cyclobutan wurde aus 1.4-Dibrombutan durch Rk. mit metall. Na in sd. Xylol erhalten. Eine Trennung von dem gleichfalls bei der Rk. entstehenden n-Butan (30—40%) konnte nicht erzielt werden, so daß im RAMAN-Spektr. auch die Linien dieses KW-stoffes auftraten. Trotzdem konnte das RAMAN-Spektr. des Cyclobutans mit einiger Sicherheit festgelegt werden. Die Zuordnung der Frequenzen zu bestimmten Mol.-Schwingungen wurde vorgenommen u. die Ergebnisse werden mit berechneten Werten verglichen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 104—07. Mai 1948. Göttingen, Univ., Anorgan.-Chem. Inst.) 238.400

N. A. Puschin, P. Matawul, I. I. Rykowski und M. Nenadowitsch, *Brechungsexponent flüssiger Gemische*. V. Mitt. *Systeme mit Ameisensäure*. Es werden fl. Gemische der Ameisensäure (I) mit 3 arom. Aminen u. 2 N-haltigen Heterocyclen im ABBE-Refraktometer bei ~ 0 bis 60° ($\pm 0,1^\circ$) gemessen, wobei gefunden wird, daß die Abweichungen von der Additivität (Mischungsregel) am größten sind bei der Zus. 2 Mol HCOOH (I) + 1 Mol organ. N-Verbindung. — Meßergebnisse: 1. I $n_D^{10} = 1,3752$, $n_D^{60} = 1,3563$. 2. Anilin $n_D^{20} = 1,5962$, $n_D^{60} = 1,5648$; Tabelle für 12-Anilin-I-Gemische gibt n_D^{40} u. Δn_D^{40} . 3. Methylanilin $n_D^{20} = 1,5709$, $n_D^{60} = 1,5508$; Tabelle für 21 Gemische (20 u. 40°). 4. Dimethylanilin $n_D^{20} = 1,5582$, $n_D^{60} = 1,5374$; Tabelle für 15 Gemische mit I (n_D u. Δn_D 20 u. 40°). 9. Pyridin $n_D^{20} = 1,5097$, $n_D^{60} = 1,4872$; 12 Gemische mit I, 20° . 6. Chinolin $n_D^{20} = 1,6340$, $n_D^{60} = 1,6077$; Tabelle für 12 Gemische mit I (n_D^{20} u. Δn_D^{20}). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1573—79. Sept. 1948.) 261.400

Ss. Ja. Lewitman und N. F. Jermolenko, *Änderung des Brechungsexponenten im System CH₃COOH-H₂O*. Die Messungen wurden mit einem PULFRICH-Refraktometer für die Na-Linie 5893 Å ausgeführt. Eine Na-Spektrallampe OSRAM diente als monochromat. Lichtquelle. Die Meßtemp. 10, 20 u. 30° wurden mittels HÖRLERS Ultrathermostat auf $\pm 0,01^\circ$ konstant gehalten. In einer Tabelle werden Ergebnisse von Messungen u. Berechnungen für die reinen Stoffe u. 37 Mischungen CH₃COOH-H₂O für die 3 genannten Temp. gegeben. Das Maximum (Zus.-Brechungsexponent) tritt bei der Zus. 2 CH₃COOH-H₂O auf, das Maximum der Abweichung von der Additivität zeigt sich bei CH₃COOH-2 H₂O. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1567—72. Sept. 1948. Inst. für Chem. der Akad. der Wiss. der Weißruss. SSR.) 261.400

W. E. Moffitt und C. A. Coulson, *Die freien Radikale CH₂(CH)_{2m-1}CH₂*. Mittels der Vorstellung der freien Elektronendichte versuchen Vff. quantenmechan. die Lage der freien Valenz in Mol. der allg. Formel CH₂(CH)_{2m-1}CH₂ zu berechnen. Nach der HLSP-Meth. ist $x = (E-Q)/\alpha$ ($E =$ Energie, Q u. $\alpha =$ COULOMB- bzw. Austauschintegral) u. für den Grundzustand des Mol. CH₂ $\frac{a}{1}$ CH $\frac{b}{2}$ CH $\frac{b}{2}$ CH $\frac{a}{1}$ CH₂ (I) gilt (α negativ) $E = Q + 1,856 \alpha$, entsprechend der Wellenfunktion Ψ u. einer Resonanzenergie $E_R = 0,856 |\alpha|$. Die Berechnung der Ordnungen der wirksamen Bindungen, gemäß der PENNEYSCHEN Regel, liefert bei $I_{pa} = 0,773$ u. $p_b = 0,512$ (plus 1 für den Betrag der σ -Bindung). Das entspricht Bindungsabständen von 1,37 bzw. 1,41 Å. Nach PAULING ist die Ordnung der freien Bindung am C-Atom i definiert durch den Term:

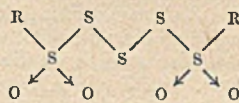
$$x_i = \sum_{\mu} \omega_i^{(\mu)} |A^{(\mu)}|^2 / \sum_{\mu} |A^{(\mu)}|^2$$

Der Faktor $\omega_i^{(\mu)}$ ist 1, wenn die freie Bindung dem C-Atom i in der Struktur $\Psi_i^{(\mu)}$ zugewiesen wird, andernfalls ist er 0. Für die anderen C-Atome finden Vff. $x_1 = 0,323 = x_5$, $x = 0,353$. Danach ist die freie Valenz gleichmäßig zwischen dem End- u. dem mittleren C-Atom verteilt, mit etwas größerer Wahrscheinlichkeit für C₃. Beim Mol. CH₂(CH)₂CH₂ ergibt sich $x_1 = 0,242 = x_7$; $x_3 = 0,258 = x_5$. Die freie Valenz ist gleichmäßig über die ungerade indicierten C-Atome verteilt, mit einer leichten Bevorzugung von C₃ u. C₅. Die wirkliche Ordnung der freien Bindung bei alternierenden C-Atomen der Kette wird bes. durch die „normalisierende“ Bedingung bestimmt, daß die Gesamtordnung der freien Bindung 1 ist. Dann gilt allgemein für eine Kette

von $2m + 1$ C-Atomen: $x_{2l+1} \approx \frac{1}{m+1}$ ($l = 0, 1, \dots, m$) u. $\sum_l x_{2l+1} = 1$. — Die Berechnung von I nach der LCAO MO-Meth. liefert für $p_a = 0,789$ u. $p_b = 0,577$, entsprechend Bindungsabständen von 1,37 bzw. 1,40 Å. Es wird gezeigt, daß das Nichtbindungselektron mit dem freien Valenzelektron u. dessen Dichte an C_r mit der Ordnung der freien Bindung zu identifizieren ist, deren Wert $\frac{2}{n+2}$ oder 0 ist, je nachdem, ob r ungerade oder gerade ist. Für $n = 5$ ist $x_1 = x_3 = x_5 = 0,333$; $x_2 = x_4 = 0$ u. für $n = 7$ ist, unter der Annahme $x_2 = x_4 = 0$, $x_1 = x_3 = x_5 = x_7 = 0,25$. Die allg. Formel für x_{2l+1} ist die gleiche wie die nach der 1. Meth. entwickelte. (Trans. Faraday Soc. 44. 81—84. Jan./Febr. 1948. Oxford, Phys. Chem. Labor.; London, Wheatstone Phys. Labor.) 207.400

I. M. Dawson, A. McL. Mathieson und Monteath Robertson *Die Struktur gewisser Polysulfide und Sulfonylsulfide*. I. Mitt. *Eine vorläufige Röntgenuntersuchung*. Röntgenograph. untersucht werden die folgenden Verbb.: Diphenyldisulfid (I), Di-*p*-tolylidisulfid (II), 2,2'-Dijoddiäthyltrisulfid (III), 2,2'-Dichloridiäthylidisulfid (IV), Diphenyldisulfon (V), Di-*p*-tolylsulfon (VI), Bisphenylsulfonylsulfid (VII), Bis-*p*-tolylsulfonylsulfid (VIII), Bisphenylsulfonyltrisulfid (IX) u. Bis-*p*-tolylsulfonyltrisulfid (X). Ergebnisse: I krist.

aus A. in langen Nadeln oder Leisten; F. 59°. Rhomb.-hemiedr. mit $a = 8,11 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 23,67 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 5,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $D_2^4 - P 2_1 2_1 2_1$. In der Elementarzelle sind 4 Moll. enthalten. — II, nadelförmige Krystalle aus A. mit F. 46°. Zeigt schwachen pyroelektr. Effekt. Monoklin.-hemiedr. mit $a = 7,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 5,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 14,81 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 95,4 \pm 0,2^\circ$. Raumgruppe $C_2^2 - P 2_1$ (oder $C_{2h}^2 - P 2_1/m$) mit 2 Moll. in der Elementarzelle. — III kryst. tetragonaltrapezoedr. in Form dünner Platten aus A.-Benzol. Die Elementarkörperdimensionen sind $a = 6,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 29,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $D_4^4 - P 4_1 2_1$, oder $D_4^8 - P 4_2 2_1$ mit 4 Moll. in der Elementarzelle. Diese Raumgruppe verlangt für das Mol. eine zweizählige Symmetrieachse. Aus Raumerfüllungsgründen wird für das Mol. die Struktur $J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$ angenommen. Die Moll. bilden in diesem Fall Zickzackkettenstruktur mit der Kettenachse parallel der c-Achse. — IV ließ sich wegen seiner großen Flüchtigkeit nur sehr schwer umkrystallisieren. Es kryst. rhomb. mit $a = 5,47 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 8,01 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 22,5 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $D_2^4 - P 2_2 2_2$ mit 4 Moll. in der Zelle. Die Molekularanordnung ist wahrscheinlich dieselbe wie die von III. — V mit F. 193° kryst. aus Eisessig in gut ausgebildeten, triklinen Prismen. Die Elementarkörperdimensionen wurden bestimmt zu $a = 6,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 7,90 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 8,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 57^\circ 48'$, $\beta = 112^\circ 41'$, $\gamma = 116^\circ 17'$. Raumgruppe ist $C_1^1 - P 1$ oder $C_1^1 - P \bar{1}$; die Elementarzelle enthält 1 Molekül. Aus Dimensionsgründen wird angenommen, daß die Benzolringe nahe der c-Achse liegen. Diskussion der Intensitäten führt zu dem Ergebnis, daß die S-S-Linie mit der b-Achse einen kleinen Winkel bildet. — VI kryst. ebenfalls triklin u. ist mit V isomorph. Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 7,21 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 8,14 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 9,97 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 56^\circ 2'$, $\beta = 128^\circ 12'$, $\gamma = 122^\circ 56'$. Raumgruppe wie bei V mit 1 Mol. in der Zelle. — VII mit F. 133° kryst. aus Eisessig in leistenförmigen, monoklin-prismat. Krystallen, die nach der b-Achse gestreckt sind. Die Zelle hat die Dimensionen $a = 15,88 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $b = 5,52 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 15,88 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $\beta = 117,9^\circ$. Raumgruppe ist $C_{2h}^6 - A 2/a$ oder auch $C_2^4 - A a$ mit 4 Moll. pro Elementarzelle. Eine vorläufige rohe Strukturanalyse führte zu dem Ergebnis, daß das einzelne Mol. als Symmetrieelement eine zweizählige Achse besitzt, die parallel der kristallograph. b-Achse liegt u. daß ferner die beiden äußeren S-Atome eine tetraedr. Verteilung der Bindungen besitzen. — VIII hat F. 138°, ist isomorph mit VII u. hat die Elementarkörperdimensionen $a = 16,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 5,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 13,88 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 119,9^\circ$. Raumgruppe u. Anzahl der Moll. pro Zelle wie VII. — IX mit F. 103° kryst. tetragonaltrapezoedr. aus Eisessig in Form kleiner Bipyramiden. Die Zelldimensionen sind $a = 7,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 26,29 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $D_4^4 - P 4_2 1$ oder $D_4^8 - P 4_3 2_1$ mit 4 Moll. im Elementarkörper. Aus der Raumgruppe folgt, daß das Mol. genau eine zweizählige Symmetrieachse parallel zur (110)-Ebene des Krystalls besitzen muß. Aus Dimensionsgründen folgt weiter, daß als Form des Mol. nur A in Frage kommen kann. — X ist isomorph mit IX, hat F. 180° u. die Zelldimensionen $a = 7,70 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 29,50 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Die Molekularanordnung ist die gleiche wie die von IX; die lange Achse des Mol. liegt im Krystall in Richtung der c-Achse. (J. chem. Soc. [London] 1948. 322—28. März. Glasgow, Univ.) 110.400



I. M. Dawson und J. Monteath Robertson, *Die Struktur gewisser Polysulfide und Sulfonylsulfide*. II. Mitt. *Die Krystallstruktur von 2,2'-Dijoddiäthyltrisulfid*. (I. vgl. vorst. Ref.) Mittels einer quantitativen Röntgenanalyse wurde die Krystall- u. Molekularstruktur von 2,2'-Dijoddiäthyltrisulfid aufgeklärt. Die Dimensionen der tetragonalen Elementarzelle betragen bekanntlich (vgl. I. c.) $a = 6,01 \text{ \AA}$, $c = 29,4 \text{ \AA}$, Raumgruppe ist $D_4^4 - P 4_1 2_1$ mit 4 Moll. in dem Elementarbereich. Auf Grund der erhaltenen Intensitätsdaten wurde eine FOURIER-Analyse entlang der b-Achse auf die (010)-Ebene durchgeführt, aus der sich die Lage der einzelnen Atome bestimmen ließ. In der Zelle liegen je 8 J-, 8 C₁-, 8 C₂- u. 8 S₁-Atome in der allgemeinsten achtzähligen Punktlage u. 4 S₂-Atome in der vierzähligen Punktlage mit einem Freiheitsgrad. Folgende Parameter (in Å) wurden bestimmt (der Ursprung befindet sich auf einer 2-Achse parallel b bei $-a/4$, $-b/4$ von der 4₁-Achse): J: $x = -0,694$ (Å), $y = 1,500$, $z = -1,531$, C₁: $x = -2,4$, $y = 1,4$, $z = -0,4$, C₂: $x = -2,3$, $y = 2,68$, $z = 0,45$, S₁: $x = -1,96$, $y = 1,81$, $z = 1,98$, S₂: $x = -2,68$, $y = 2,68$, $z = 3,675$. Das Mol. hat die Form einer Zickzackkette, wobei die Ebenen der C-C-J-Teile beinahe rechte Winkel mit der Ebene der zentralen S-Teile der Kette bilden. Innerhalb des Mol. gelten die folgenden Abstände: S-S = $2,04 \pm 0,04$ (Å), C-S = $1,79$, C-C = $1,54$ u. C-J = $2,05$. Die Bindungswinkel sind S-S-S = $113 \pm 2^\circ$, S-S-C = 120° , S-C-C = 96° u. C-C-J = 100° . Zwischen den einzelnen Moll. ist der J-J-Abstand niemals kleiner als $4,4 \text{ \AA}$; der kürzeste inter-

mol. Abstand J-S beträgt 3,80 Å. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1256—62. August. Glasgow, Univ.) 110.400

G. Potapenko und D. Wheeler jr., *Eine neue Methode zur Bestimmung der Relaxationszeit und des Dipolmoments polarer Substanzen; ihre Anwendung auf Fettsäuren*. Die Meth. besteht in der Messung der DE. ϵ' u. des Absorptionsfaktors ϵ'' bei konstanter Frequenz u. Temp. als Funktion der Konz. an verd. Lsgg. polarer Stoffe in unpolarem Lösungsm. bei einer Frequenz in der Nähe des Maximums der Dipolabsorption. Ausgehend von der einfachen DEBYE-Theorie der Reibungsdispersion werden aus den auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werten des Real- u. Imaginärteils der Mol.-Polarisation das Dipolmoment μ u. die Relaxationszeit τ berechnet. Mol.-Polarisation für $\lambda = \infty$, Mol.-Refr. u. Ultrarotglied müssen bekannt sein. Nach dieser Meth. wurden Lsgg. von H-, CH₃-, C₂H₅- u. n-C₃H₇-COO H in Dioxan bei $\lambda = 25,6$ cm mit einem LECHER-Syst. nach der BRUDE-COOLIDGE-Meth. mit SLÄTIS-Korrektion untersucht u. folgende Werte erhalten (1. Zahl = μ in D, 2. Zahl = $\tau \cdot 10^{10}$ Sek., Reihenfolge wie oben): 1,98/0,171; 1,75/0,260; 1,50/0,285; 1,58/0,350. Berechnet man aus τ das Mol.-Vol. $V = \tau kT/3 \eta^*$ mit der „effektiven mol. Viskosität“ $\eta^* = 0,36 \cdot \eta$ (FISCHER, C. 1939. II. 3972), so erhält man Werte, die mit den aus covalenten Radien errechneten innerhalb 10% übereinstimmen. Vff. schließen daraus, daß sich bei den Fettsäuren das Mol. als Ganzes in das elektr. Feld einstellt. (Rev. mod. Physics 20. 143—50. Jan. 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) 292.400

Cecil H. Hale und Thomas de Vries, *Überführungszahlen und Hydratation einiger quaternärer Ammoniumsalze*. Vff. bestimmten unter Verwendung der von WASHBURN (C. 1909. I. 1735; II. 330) entwickelten NERNSTschen Meth. u. mit Hilfe einer in Anlehnung an die Angaben von MAC INNES u. DOLE (C. 1931. II. 19) gestalteten App. (Abb.) die Überführungszahlen von Tetramethylammoniumjodid (I), Tetraäthylammoniumjodid (II), Tetra-n-propylammoniumjodid (III) u. Tetra-n-butylammoniumjodid (IV) bei 25° in 0,1 mol. Lösungen. Für die Kationen finden sie die Werte 0,322 (I), 0,236 (II), 0,175 (III) u. 0,104 (IV). Die Überführungszahlen nehmen also mit zunehmender Größe des Kations ab. — In den Lsgg. der gleichen quaternären Ammoniumjodide bestimmten Vff. mit Hilfe von Maltose bzw. Aceton bzw. Äthylacetat als nichtleitenden Bezugssubstanzen den elektrolyt. Transport des Wassers. In jedem Falle ergab sich eine Wasserüberführung zur Kathode. Da jedoch mit von HEVESY angenommen werden muß, daß die untersuchten quaternären Ammoniumionen nicht hydratisiert sind, erklären Vff. ihre Resultate durch Annahme einer geringfügigen Assoziation der Bezugssubstanzen mit den Jodionen: nimmt man an, daß weder die Kationen noch die Jodionen hydratisiert sind, daß also das W. während der Elektrolyse nicht bewegt wird, so braucht nur ca. 1% der Jodionen mit je 1 Mol. Maltose pro J⁻ assoziiert zu sein, um die gemessenen Überführungszahlen zu erklären; wird die Existenz von J⁻ · 5 H₂O bzw. von J⁻ · 10 H₂O angenommen, so müssen ca. 2 bzw. 3% der Jodionen an je 1 Mol. Maltose gebunden sein. Da also die verwendeten Bezugssubstanzen in geringem Maße zur Anode bewegt werden, kann mit ihnen der Hydratationsgrad der Kationen nicht bestimmt werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2473—75. Juli 1948. West Lafayette, Ind.) 239.400

Melvin Fields und Elkan R. Blout, *Polarographische Untersuchungen an aliphatischen Polyenaldehyden*. In der vorliegenden Mitt. wird über das Verh. ungesätt. Aldehyde vom Typ CH₃-(CH=CH)_x-CHO (x = 1, 2, 3, 4 u. 5) an der Hg-Tropfелеktrode berichtet. Die Aldehyde werden nach einem bereits früher (BLOUT, C. 1948. II. 1053) beschriebenen Verf. gewonnen u. gereinigt. Die App. entspricht der von LINGANE u. KOLTHOFF (C. 1940. I. 835. 3897) verwendeten Anordnung. Die Messungen in 50%ig. Dioxan u. Pufferlsgg. zwischen pH 1 u. 11 (Na-Acetat + HCl bzw. Essigsäure u. NaOH + NH₄Cl) wurden bei 25 ± 0,5° ausgeführt; gemessen wurden Crotonaldehyd (I), 2,4-Hexadienal (II), 2,4,6-Octatrienal (III), 2,4,6,8-Decatetraenal (IV) u. 2,4,6,8,10-Dodecapentaenal (V). — Die polarograph. Kurven zeigen zwei definierte Wellen von gleichem Höhenunterschied. Die Werte für das Verhältnis $i_d/C_m^{1/2}$ für die 1. Welle sind mit geringen Abweichungen bei allen Aldehyden vom pH unabhängig; außerdem sind sie in erster Annäherung von der Anzahl der C-C-Doppelbindungen unabhängig. Der geringe Abfall mit steigendem Mol.-Gew. wird auf eine Herabsetzung des Diffusionskoeff. zurückgeführt. Die Halbwertspotentiale der 1. u. 2. Welle, (E_{1/2})₁ u. (E_{1/2})₂ als Funktion von der Anzahl der C-C-Doppelbindungen für verschied. pH-Werte, zeigen eine Verschiebung der E_{1/2}-Werte gegen weniger negative Potentiale beim Übergang von I gegen V, wobei die Inkremente für eine Doppelbindung mit steigendem Mol.-Gew. wesentlich abnehmen. Für alle Aldehyde (I—V) ist (E_{1/2})₁ annähernd eine lineare Funktion vom pH; das Inkrement pro Einheit beträgt 0,06 V, I u. II zeigen keine nennenswerten Abwei-

chungen im p_H -Bereich 6—8. $(E_{\frac{1}{2}})_2$ verschiebt sich mit wachsender C-C-Doppelbindungszahl gleichfalls nach weniger negativen Werten, in der für die $(E_{\frac{1}{2}})_1$ beschrieben charakterist. Weise. Ein $(E_{\frac{1}{2}})_2$ -Minimum für I—V liegt bei p_H 8. — Die Berechnung des Diffusionskoeff. (D) nach der Gleichung von ILKOVIC, $i_d = 605 n D^{1/2} C_m^{1/4} t^{1/4}$ ergab für I $D = 6,1 \cdot 10^{-6}$ ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$) für II $D = 5,3 \cdot 10^{-6}$, für III $D = 5,1 \cdot 10^{-6}$, für IV $D = 4,3 \cdot 10^{-6}$, für V $D = 4,2 \cdot 10^{-6}$. Der etwas zu geringe Wert für II wird auf eine Zers. zurückgeführt. — $\log i/(i_d - i)$ gegen $E_{d.e.}$ aufgetragen, entsprechend der Beziehung $E_{d.e.} = E_{\frac{1}{2}} - 0,059/\alpha \cdot \log i/(i_d - i)$, ergibt eine gerade Linie; eine Ausnahme macht IV bei p_H 7. (J. Amer. chem. Soc. 70. 930—35. März 1948. Cambridge 39, Mass., Polaroid Corp., Chem. Res. Labor.) 179.400

H. P. Meissner und S. H. Greenfeld, *Zusammensetzung und Siedepunkte von binären Azeotropen*. Es werden empir. Beziehungen angegeben zur Berechnung der Zus. u. des Kp. bei Atmosphärendruck von bin. Azeotropen, wenn die atmosphär. Kpp. der Komponenten bekannt sind. Im allg. stimmt die Voraussage auf $\pm 2,0^\circ$. Diese Beziehungen betreffen aber nur Systeme, in denen die eine Komponente ein KW-stoff oder halogenierter KW-stoff u. die andere ein Aldehyd, Alkohol, Monocarbonsäure, Kresol, Ester, Keton oder Phenol ist. (Ind. Engng. Chem. 40. 438—42. März 1948. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.) 101.400

Herman Skolnik, *Beziehungen von azeotropen Befunden*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Suche nach dem besten azeotropen Mittel zur Trennung der Bestandteile eines Gemisches zeigt die graph. Meth. von MAIR, GLASGOW u. ROSSINI (J. Res. nat. Bur. Standards 27. [1941.] 39) bestimmte Mängel, zu deren Abstellung ein neues Verf. ausgearbeitet wurde. Dieses ist gegründet auf die Beziehungen zwischen a) dem azeotropen Kp. u. dem \log der Mol-% des azeotropen Mittels im Azeotropen; b) dem azeotropen Kp. u. den Kpp. der reinen Komponenten des Azeotropen; u. c) den Kpp. der reinen Bestandteile u. dem \log der Mol-% an azeotropem Mittel im Azeotropen. Die Beziehungen a) u. b) sind geradlinige Funktionen, von denen c) unmittelbar abteilbar ist. Diese 3 Beziehungen werden angewandt zur Verknüpfung der azeotropen Befunde der Systeme: *Bzl.-gesätt. KW-stoffe, Bzl.-Alkohole u. A.-KW-stoffe*. Der Vorteil der neuen Meth. liegt darin, daß azeotrope Daten mittels zweier geradliniger Funktionen verknüpft u. aufgetragen werden können u. daß ein azeotropes Syst., wie das einer Komponente A mit Homologen von B, auch beschrieben werden kann, wenn verhältnismäßig wenig Befunde vorliegen. — Es wird der Ausdruck „relativer azeotroper Effekt“ eingeführt als Maß der azeotropen Wrkg. eines azeotropen Mittels in verschied. Systemen, verglichen mit der azeotropen Wrkg. von Bzl. an gesätt. KW-stoffen. (Ind. Engng. Chem. 40. 442—50. März 1948. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.) 101.400

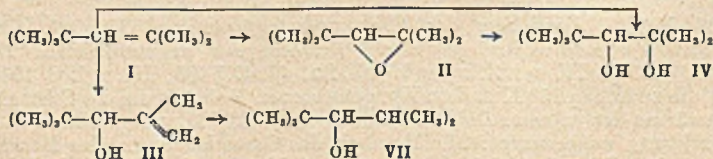
August Kruis, *Ergebnisse der Tieftemperaturforschung*. V. Mitt. *Molwärme, Schmelz- und Verdampfungswärme sowie Entropie des asymmetrischen Dideuterioäthylens* $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$. (IV. vgl. Z. Naturforsch. 2a. [1947.] 495; III. vgl. C. 1947. 1739.) Es werden die zwischen 15°K . u. dem Kp. gemessenen Molwärmern, die Schmelz- u. Verdampfungswärme des *asymm. Dideuterioäthylens* (I), CH_2CD_2 , mitgeteilt u. in einer Entropiebetrachtung ausgewertet. Die Reinheit des Gases ist durch eine Messung seines Mol.-Gew. u. seiner Schmelzscharfe sichergestellt. C_2H_4 zeigt schon 3° unterhalb des F. einen anomalen Anstieg der Molwärme; I zeigt hinsichtlich der Molwärme das für eine deutierierte Verb. als n. anzusehende, in bezug auf den F. ein abweichendes Vorh., die Punkte der Molwärmekurve liegen gegenüber denen der H-Verb. höher. Die Schmelztemp. ist um $0,59^\circ$, die Schmelzwärme größenordnungsmäßig um 1 cal erhöht. In der isotopen Beeinflussung des Schmelzvorgangs überwiegt der Einfl. der damit gekoppelten Umwandlung. Beim Kp.₇₆₀ des C_2H_4 beträgt die statist. Entropie für I 49,84, die calor. bestimmte 49,84. Die Differenz von 1,36 entspricht sehr genau dem Betrag $R \ln 2$. Offenbar reicht der feine Unterschied zwischen dem Kraftfeld um ein H-Atom u. dem um ein D-Atom nicht aus, um ein völlig geordnetes Gitter herzustellen, bei I sind die Lagen der Moll. regellos verteilt. Bei C_2H_4 ist eine Differenz zwischen statist. u. calor. Entropie nicht beobachtet. (Z. Naturforsch. 3a. 596—602. Aug./Nov. 1948. München, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 205.400

Herbert Kahler, *Die Diffusion und Sedimentation von thymonucleinsaurem Natrium*. Dialysiertes thymonucleinsaures Na wird bei 5 u. 20° in Salzlsgg. verschied. Konz. nach der Skalenmeth. von LAMM auf sein Diffusionsverh. untersucht. Die erhaltene Diffusionskurve weicht von dem idealen Verlauf ab u. deutet auf Polydispersität u. Konzentrationsabhängigkeit. Die Diffusionskonstante nimmt mit der Konz. nach der Beziehung $D = D_0(1 + k_D \cdot c)$ zu, in starker Salzlsg. nimmt der Wert von k_D ab. Es wird gezeigt, daß für ein polydisperses Syst., wenn alle Komponenten eine lineare

Konzentrationsabhängigkeit besitzen u. das Syst. eine konstante Polydispersität zeigt, auch die mittlere Diffusion über alle Komponenten ebenfalls linear verläuft. Mit Hilfe der Ultrazentrifuge wird ferner die Sedimentationsgeschwindigkeit in Pufferlsgg. bzw. in Lsgg. von KCl oder CaCl₂ bei verschied. Konz. bestimmt. Die Sedimentation wird durch die Beziehung $1/s - 1/s_0 = k_s \cdot c$ wiedergegeben. Die Sedimentation in Ggw. von 3nKCl gibt eine etwas höhere Sedimentationsgeschwindigkeit, während in 0,09 mol. CaCl₂ die Geschwindigkeit derjenigen für unendliche Verdünnung nahekommt. Die Sedimentationsgeschwindigkeit in W. bei 0,2% Thymonucleat ist etwa $\frac{1}{4}$ von derjenigen in Pufferlösungen. Unter Benutzung der BOLTZMANNschen Gleichung wird als Grenzwert bei unendlicher Verdünnung $D_0 = 0,45 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Als Grenzwert für unendliche Verdünnung ergeben sich dabei $12,5 \cdot 10^{-13}$ cgs.-E., woraus sich ein Mol.-Gew. von 1 500 000 u. ein Formfaktor $a/b = 284$ errechnet. Es wird auf die Beziehung zwischen dem Mol.-Gew. von Nucleat u. Nucleohiston hingewiesen. (J. phys. colloid. Chem. 52, 676—89. April 1948. Bethesda, Md.) 116.400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

A. Byers und W. J. Hickinbottom, *Reaktionen ungesättigter Verbindungen*. V. Mitt. Die Einwirkung organischer Persäuren auf β -Diisobutylene (2.4.4-Trimethylpenten-2). (IV. vgl. C. 1936, I. 2533.) β -Diisobutylene (I) liefert bei der Oxydation mit Perbenzoesäure 2.3-Epoxy-2.4.4-trimethylpentan (II) (vgl. auch MEERWEIN, J. prakt. Chem. 113. [1926.] 9) neben geringen Mengen (<1%) 2.4.4-Trimethylpent-1-en-3-ol (III). Peressigsäure in Eisessig oxydiert I in exothermer Rk. zu einem Prod., das nach der alkal. Hydrolyse in eine Mischung von 2.4.4-Trimethylpentan-2.3-diol (IV) (vgl. auch PRILESCHAJEV, Ber. dtsh. chem. Ges. 42. [1909.] 4811) mit III u. einem Alkohol der Zus. C₁₈H₃₀O₃ (V) übergeht (vgl. BÖESEKEN (C. 1935, II. 3756 u. früher. IV entsteht auch bei der Hydrolyse von II; seine Konst. ergab sich aus der oxydativen Spaltung zu Trimethylacetaldehyd (VI) u. der unabhängigen Darst. aus I bei der Oxydation mit tert.-Butylhydroperoxyd u. Osmiumtetroxyd. III ging beim Hydrieren in 2.4.4-Trimethylpentan-3-ol (VII) über. V besteht wahrscheinlich aus einem Isomerenmisch eines einwertigen Alkohols. Ein aus ihm dargestelltes Dihydropyrazol war mit einem aus 1.2-Epoxy-2.4.4-trimethylpentan-3-ol gewonnenen Prod. identisch. Es wird angenommen, daß in V ein Äther vom Typ HO·C₈H₁₅·O·C₈H₁₅O, als substituiertes Dioxan formuliert, vorliegt; 4 Formeln werden diskutiert. Die Anwendung von Perameisensäure (vgl. SWERN u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1504), die experimentell durch Zugabe von H₂O₂ (30%ig.) zu I in Ameisensäure durchgeführt werden konnte, führt im wesentlichen zu dem Monoameisensäureester von IV als Reaktionsprod.; die Ausbeute an Nebenprod., z. B. III u. VI, ist unbedeutend.



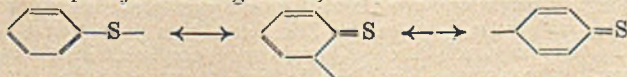
Versuche: I, Kp.₇₄₈ 104,1⁰, n_D²⁰ = 1,4160; charakterisiert durch Ozonolyse zu VI; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 208°; Semicarbazon, F. 190°; entsteht ebenfalls neben IV, C₈H₁₆O₂, aus PAe. prismat. Nadeln, F. 65—66°, bei der Oxydation von I mit tert.-Butylhydroperoxyd in Ggw. von OsO₄. IV-Mononitrobenzoat, C₁₅H₂₁O₅N, aus PAe. Nadeln, F. 77—78°. IV liefert bei der Oxydation mit Bleitetraacetat oder wss.-alkoh. HJO₄ VI. 2.2.3.3-Tetramethylbutyraldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon, C₁₄H₂₀O₄N₄, beim Erwärmen von IV mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 50%ig. wss.-alkoh. H₂SO₄, aus A. + Pyridin goldgelbe Nadeln, F. 163—164°. — Oxydation mit Perbenzoesäure: II, C₈H₁₆O, aus I in trockenem Chlf. mit Perbenzoesäure bei Zimmertemp. im Dunkeln, Kp.₇₆₀ 130—131°, n_D²⁰ = 1,4092, liefert bei der Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ IV. II, Kp.₇₆₀ 150—160°, entsteht als Nebenprod., Ausbeute <1%; charakterisiert als p-Nitrobenzoat. — Peressigsäure (vgl. FINDLEY, SWERN u. SCANLAN, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 412), aus Essigsäureanhydrid mit 30%ig. H₂O₂ in Ggw. von H₂SO₄ bei 20 bis 25° (12 Stdn.); die Gehaltsbest. wurde nach der Meth. von SMITH (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49. [1930.] 675) durchgeführt. — Dioxydation mit Peressigsäure bei 20—30° u. Zers. mit wss. NaOH liefert aus I 3 Fraktionen, Kp.₃₀ bis 90° (A), Kp.₃₀ 90 bis 120° (B) u. Kp.₃₀ 130—150°. A enthält unverändertes I u. III, C₈H₁₆O, Kp.₇₅₃ 154,8 bis 155°, n_D²⁰ = 1,4372, isoliert als p-Nitrobenzoat, C₁₄H₁₆O₄N, aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 79—80°; 3.5-Dinitrobenzoat, C₁₆H₁₈O₆N₂, aus A. Blättchen, F. 123°; α -Naphthyl-

urethan, C₁₉H₂₃O₂N, aus PAe. Nadeln, F. 137°. VII, durch Hydrieren von III, C₈H₁₈O, in absol. A. (PtO₂), Kp. 151—152°, n_D²⁰ = 1,4287; α -Naphthylurethan, C₁₉H₂₅O₂N, aus PAe. Nadelchen, F. 110°; Pentamethylaceton-2,4-dinitrophenylhydrazon, C₁₄H₂₀O₄N₄, orange rote Blättchen, F. 163—164°. 1,2-Epoxy-2,4,4-trimethylpentan-3-ol (VIII), C₈H₁₆O₂, Kp. 180—185°, liefert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50%ig. H₂SO₄ ein methyl- u. tert. butylsubstituiertes 2,4-Dinitrophenylpyrazolin (?) (IX) C₁₄H₁₆O₄N₄, aus Eisessig rote Nadeln, F. 204°. VIII wurde zum Vgl. aus III mit Perbenzoesäure in Chlf. dargestellt, Kp.₂₅ 80—83°, n_D²⁰ = 1,4407, F. 28—29°. B enthält IV, C₈H₁₈O₂, aus PAe. F. 65—66°. Aus der Fraktion Kp.₃₀ 130—150° konnte nach weiterer Hydrolyse durch Dest. unter vermindertem Druck ein Monooxydiäther V, C₁₆H₂₂O₂, Kp.₂₂ 144 bis 146°, n_D²⁰ = 1,4509, isoliert werden. V liefert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin IX, F. 204°, u. mit p-Nitrobenzoylchlorid entsteht ein Mono-p-nitrobenzoesäure in Chlf. dargestellt, Kp.₂₅ 80—83°, n_D²⁰ = 1,4407, F. 28—29°. B enthält IV, C₈H₁₈O₂, aus PAe. F. 65—66°, Kp.₂₅ 100—110°, ein nicht näher charakterisiertes Epoxyd, III, 3,5-Dinitrobenzoesäure, F. 123°, u. VIII, charakterisiert als IX. (J. chem. Soc. [London] 1948. 284—88. März. Birmingham, Univ.) 179,425

R. W. Bost und J. A. Krynitky, Reaktionen einiger hochchlorierter ungesättigter C₅-Kohlenwasserstoffe mit Chlor und Kupfer. Die Chlorierung von Oktachlor-1,3-pentadien (I) im Sonnenlicht bei 100—130° liefert beträchtliche Mengen von Hexachloräthan u. CCl₄. Bei 36—52° ist der Umfang der Spaltungsrk. geringer. 1,1,2,3,3,4,5,5,5-Nonachlor-1-penten (II) liefert unter den gleichen Bedingungen Hexachloräthan u. symm. Heptachlorpropan, auch wenn die Chlorierung bei 35—47° ausgeführt wird (vgl. hierzu auch PRINS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. [1946.] 455). — Die Einw. der äquimol. Mengen frisch gefällten Cu auf I liefert in exothermer Rk. im wesentlichen ein Harz, während II mit Cu umgesetzt in ein Prod. der Zus. C₅HCl₇ (III) u. 3,4-Bis-(α , β , β , β -tetrachloräthyl)-hexachlor-1,3,5-hexatrien (IV) übergeht. IV reagiert mit 2 Moll. alkoh. KOH unter Bldg. von 3,4-Bis-(trichlorvinyl)-hexachlor-1,3,5-hexatrien (V), III reagiert nur mit 1 Mol. alkoh. KOH.

Versuche: Beim Durchleiten von Cl₂ durch I bei 100—130° in einem Quarzgefäß unter direkter Sonnenbestrahlung (32 Stdn.) Hexachloräthan, nach dem Abkühlen als Nd., aus A., Krystalle. — Analog werden aus II bei 35—37° u. Fraktionieren des Reaktionsprod. CCl₃-CCl₂ u. C₅HCl₇ vom Kp.₃₋₄ 93,2—93,5°, offenbar symm. Heptachlorpropan, neben unverändertem II erhalten. — III, C₅HCl₇, u. IV, C₁₀H₂Cl₁₄, bei der Einw. von Cu auf II in Methanol bei 60—64°; bei der Fraktionierung des Filtrats III, Kp.₁₋₂ 95—100°, u. IV, aus CCl₄ Nadeln von biphenylähnlichem Geruch, F. 205 bis 206°. — V, C₁₀Cl₁₂, aus IV in CCl₄ mit alkoh. KOH auf dem Wasserbad (5 Min.), nach dem Neutralisieren u. Abkühlen als Nd., aus CCl₄, F. 113—114,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1027—29. März 1948. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina, Venable Chem. Labor.) 179,425

Walter H. C. Rueggeberg, Jacob Chernack, Ira M. Rose und E. Emmet Reid, Thiodyglykolmonoacetat durch photochemische Addition von Mercaptoäthanol an Vinylacetat. (Vgl. FUSON u. ZIEGLER, J. org. Chem. 11. [1946.] 510 u. RUEGGERBERG, COOK u. REID, C. 1949. I. 187.) Thiodyglykolmonoacetat (I) wurde dargestellt durch Vermischen von unstabiliertem Vinylacetat (II) u. Mercaptoäthanol (III) bei Zimmertemp.; die Rk. ist exotherm, von Wichtigkeit ist die Reinheit der Ausgangsmaterialien. Mit stabilisiertem II konnte die Synth. in guter Ausbeute durch Belichten der Mischung mit einer 100 W-Hg-Dampflampe erreicht werden, als Katalysator bewährte sich dabei Diphenyldisulfid (IV) besser als aliph. Disulfide. Nach Unterss. der Vff. ist die Umsetzung eine Kettenrk., deren erster Schritt die Aufspaltung der S-H-Bindung in III darstellt. Bei Ggw. von IV werden Thiophenylradikale gebildet, die durch Resonanz stabilisiert werden. —

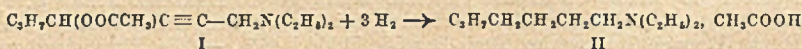


I, C₆H₁₂O₃S, Kp.₈ 137—138°, Kp.₁₃₋₁₄ 147,7—148°, D.²⁰ = 1,1671, D.¹⁰ = 1,1666 D.²⁰ = 1,1576, D.²⁵ = 1,1531, D.²⁰ = 1,1485, D.^{25,8} = 1,1433; n_D¹⁰ = 1,4916, n_D²⁰ = 1,4879, n_D³⁰ = 1,4841; Viscosität bei 9,5° 26,96 cP, bei 25° 12,43 cP, bei 35,8° 8,23 cP. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2292—93. Juni 1948. Maryland, Army Chem. Center.) 218,510

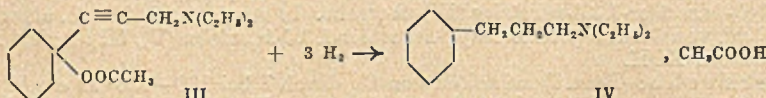
C. R. Noller und P. J. Hearst, Darstellung von Methansulfonylchlorid. Für die Darst. von Methansulfonylchlorid sind bisher 3 Methoden bekannt: Die erste, Einw.

von PCl_5 auf das Na-Salz der Methansulfonsäure (MARVEL, HELFRICK u. BEASLEY, J. Amer. chem. Soc. 51, [1929.] 1272) liefert keine sehr befriedigende Ausbeute; auch ist es schwer, ein P-freies Prod. zu erhalten. Die 2. Meth., Einw. von Cl_2 u. W. auf symm. Methylisothioharnstoff (JOHNSON u. SPRAGUE, C. 1937, I. 1921), führt bei zu starker Chlorierung leicht zu heftigen Explosionen (FOLKERS, RUSSELL u. BOST, C. 1942, II. 2357). Die 3. Meth., Einw. von Cl_2 u. W. auf Thiocyanäuremethylester (JOHNSON u. DOUGLASS, C. 1939, II. 3688) liefert zwar gute Ausbeuten, ist aber wegen des dabei gebildeten CNCl nicht empfehlenswert. Soweit den Vff. bekannt, ist bisher die Darst. von Sulfonylchloriden aus Sulfonsäuren mit SOCl_2 noch nicht beschrieben worden. Die Ausbeute des aus 95%ig. Methansulfonsäure mit SOCl_2 bei 95° dargestellten Methansulfonylchlorids ist mit 71% beträchtlich größer, als sie nach den bisher bekannten Methoden zu erzielen war; das Chlorid dest. unter 20 mm Druck bei $67\text{--}73^\circ$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3955. Nov. 1948. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) 117.514

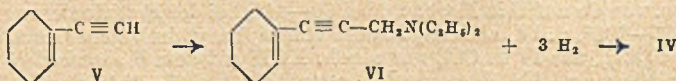
Israel Marszak und Andrée Marszak-Fleury, *Über eine im Verlauf der katalytischen Hydrierung der Ester gewisser acetylierter Aminoalkohole beobachtete Spaltung*. Gemeinsam mit JONES u. BADER wurden anlässlich einer Studie der MANNICHschen Rk. Ester der allg. Formel $\text{RCH}(\text{OOCCH}_3)\text{C}\equiv\text{C-CH}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ hergestellt (C. 1948, II. 291). Die katalyt. Hydrierung dieser Ester in Ggw. von RANEY-Ni weist insofern eine Besonderheit auf, als die Verbb. 3 Moll. H_2 bei gewöhnlicher Temp. u. gewöhnlichem Druck absorbieren, statt der zur Sättigung der dreifachen Bindung an sich zu erwartenden 2 Moleküle. Gleichzeitig ist die Hydrierung von einer Spaltung des Mol. zwischen dem Ester-C u. dem Ester-O begleitet. Das gesätt. Amin wird als Salz der esterifizierenden Säure erhalten. — So gewinnt man aus 1-Diäthylamino-4-acetoxyheptin-2 (I) das 1-Diäthylaminoheptan (II) u. Essigsäure:



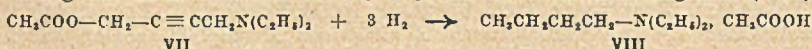
Der gleiche Vorgang findet beim 1-Diäthylamino-3-(1-acetoxycyclohexyl)-propin-2 (III) statt:



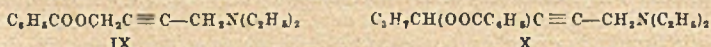
Zur Identifizierung des 1-Diäthylamino-3-cyclohexylpropans (IV) wurde mittels der MANNICHschen Rk. das 1-Äthylcyclohexen-1 (V) u. daraus das 1-Diäthylamino-3-(cyclohexen-1-yl)-propin-2 (VI) hergestellt u. dieses hydriert:



Das nach MANNICH dargestellte 1-Diäthylamino-4-acetoxybutin-2 (VII) liefert durch Hydrierung das schon bekannte Diäthylbutylamin als Salz der Essigsäure (VIII):



Die Natur der esterifizierenden Säure ist offenbar ohne Einfl. auf die Spaltung. Die Benzoesäureester des 1-Diäthylamino-4-oxybutin-2 (IX) u. des 1-Diäthylamino-4-oxyheptin-2



(X) geben bei der Hydrierung neben den entsprechenden gesätt. Aminen die theoret. Menge Benzoesäure. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1289—90. 19/4. 1948.)

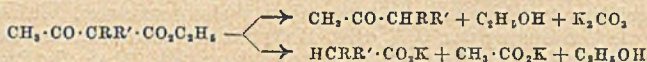
339.528

Pierre Savary, *Bemerkungen zur Darstellung von partiellen Estern aus Polyalkoholen und Fettsäuren durch direkte Veresterung*. Zur Darst. von partiellen Estern aus Polyalkoholen u. Fettsäuren durch direkte Veresterung empfiehlt sich das Arbeiten bei möglichst hohen Temperaturen. Ein Überschuß an Polyalkohol über den Betrag seiner begrenzten Löslichkeit im Ester-Fettsäure-Gemisch hinaus ist ohne ausreichende Rührung wirkungslos. Zur Darst. von Estern ohne freie Hydroxylgruppen ist im Gegensatz dazu eine möglichst niedrige Veresterungstemp. u. ein Überschuß an Fettsäure notwendig. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 361—64. März/April 1948.) 430.650

M. Tits und A. Bruylants, *Die Ozonisation olefinischer Amide. a-ungesätt. Carbon-säuramide von C₄-C₁₁ (cis u. trans) sowie die Amide der Vinyllessig-, Tiglin- u. Angelica-*

säure wurden, in Essigsäure gelöst, der Einw. von Ozon unterworfen. Die Ozonide von C₉ an, in Essigsäure unlöslich, konnten isoliert werden. Sie sind in trockenem Zustand bemerkenswert stabil u. selbst durch Schlag nicht zur Detonation zu bringen. Die Ozonide cis-trans-isomerer Formen sind ident., ihre Bildungsgeschwindigkeit aber verschieden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner abhängig von der Natur des Lösungsm. u. der Konz. der Reaktionsteilnehmer. (Bull. Soc. chim. belges 57. 50—64. Jan./April 1948. Löwen, Univ., Labor. de Chim. phys.) 366.661

W. B. Renfrow und G. B. Walker, Darstellung von Ketonen aus α,α -disubstituierten Acetessigestern. α,α -Disubstituierte Acetessigestere werden durch Alkali gespalten entsprechend:



Bei der durch geringe Alkalikonz. begünstigten Ketonspaltung ist die Menge der gebildeten Ketone abhängig von der Natur der R- u. R'-Gruppen. Ester, in denen R u. R' CH₃-, C₂H₅- oder n-C₄H₉-Gruppen sind, geben 60—84% an Ketonen. Wenn R = n-C₄H₉ u. R' = iso-C₄H₉ oder sek.-C₄H₉ ist, wird die Ausbeute an Ketonen sehr gering (10%) u. die Ausbeute an disubstituierten Acetaten hoch, selbst wenn die Alkalikonz. durch langsame Zugabe desselben zu sd. Lsgg. der Ester in verd. Methanol gering gehalten wird. Durch Pyrolyse von tert.-Butylestern dibutylsubstituierter β -Ketonen wurden die entsprechenden Ketone in guter Ausbeute erhalten. Bericht wird ferner über die Darst. von disubstituierten Essigestern durch Pyrolyse von α,α -disubstituierten Acetessigestern.

Versuche: Acetessigsäure-tert.-butylester, beim Erhitzen von Essigsäure-tert.-butylester mit NaH anfangs auf 90—110°, danach auf 140°, Kp.₁₅ 81—82°; Ausbeute 66%. Liefert mit n-Butylbromid α -n-Butylacetessigsäure-tert.-butylester u. bei weiterer Alkylierung mit iso-Butyl- oder sek.-Butyljodiden α,α -disubstituierte Acetessigestere. Letztgenannte Ester zers. sich teilweise bei der fraktionierten Dest. unter Bldg. von Isobutylene u. CO₂. — α -n-Butylacetessigsäuremethylester, C₆H₁₆O₃, aus Acetessigsäuremethylester u. n-Butyljodid in Na-Methylat-Lsg., Kp.₁₀ 105°, D.₂₅²⁵ = 0,9723, n_D²⁵ = 1,4276; Ausbeute 67%. — α,α -Di-n-butylacetessigsäuremethylester, C₁₂H₂₄O₃, Kp.₁₀ 130°, D.₂₅²⁵ = 0,9410, n_D²⁵ = 1,4393; Ausbeute 80%. — α -n-Butylacetessigsäure-tert.-butylester, C₁₂H₂₂O₃, Kp.₁₀ 110°, D.₂₅²⁵ = 0,9208, n_D²⁵ = 1,4248; Ausbeute 75%. — α -n-Butyl- α -isobutylacetessigsäure-tert.-butylester, C₁₆H₃₀O₃, Kp.₁₀ 140°, D.₂₅²⁵ = 0,9150, n_D²⁵ = 1,4359; Ausbeute 74%. — α -n-Butyl- α -sek.-butylacetessigsäure-tert.-butylester, C₁₆H₃₀O₃, Kp.₁₀ 139°, D.₂₅²⁵ = 0,9218, n_D²⁵ = 1,4390; Ausbeute 50%. — Die nachst. beschriebenen Ketone wurden erhalten durch Erhitzen der entsprechenden tert.-Butylester mit p-Toluolsulfonsäure auf dem Wasserbad: 3-[β -Methylpropyl]-heptanon-(2), C₁₁H₂₂O, Kp.₁₀ 88°, D.₂₅²⁵ = 0,8215, n_D²⁵ = 1,4237; Ausbeute 84%; Semicarbazon, C₁₂H₂₅ON₃, F. 121°. — 3-[α -Methylpropyl]-heptanon-(2), C₁₁H₂₂O, Kp.₁₀ 88°, D.₂₅²⁵ = 0,8334, n_D²⁵ = 1,4290; Ausbeute 75%; Semicarbazon, C₁₂H₂₅ON₃, F. 127°. — n-Butylisobutylacetessigsäureäthylester, C₁₂H₂₄O₂, bei 5std. Kochen von α -n-Butyl- α -isobutylacetessigsäureäthylester (0,25 Mol) mit Na (0,125 g-Atom) in absol. A., Kp.₁₀ 96°, D.₂₅²⁵ = 0,8553, n_D²⁵ = 1,4184; Ausbeute 82%. — n-Butyl- α -sek.-butylacetessigsäureäthylester, C₁₂H₂₄O₂, analog vorst. Verb., Kp.₁₀ 98°, D.₂₅²⁵ = 0,8716, n_D²⁵ = 1,4234; Ausbeute 74%. — Diisobutylacetessigsäureäthylester, C₁₂H₂₄O₂, analog vorst. Verb., Kp.₁₀ 88°, D.₂₅²⁵ = 0,8491, n_D²⁵ = 1,4163; Ausbeute 78%. — α -n-Butylcapronsäure, C₁₆H₃₀O₂, Kp.₁₀ 137°, D.₂₅²⁵ = 0,8916, n_D²⁵ = 1,4288; Ausbeute 74%; Anilid, C₁₆H₂₅ON, F. 106°. — α -sek.-Butylcapronsäure, C₁₆H₃₀O₂, Kp.₁₀ 138°, D.₂₅²⁵ = 0,9029, n_D²⁵ = 1,4331; Ausbeute 50%; Anilid, C₁₆H₂₅ON, F. 91°. — γ -Methyl- α -isobutylvaleriansäure, C₁₀H₂₀O₂, Kp.₁₀ 132°, D.₂₅²⁵ = 0,8849, n_D²⁵ = 1,4260; Ausbeute 74%; Anilid, C₁₀H₁₉ON, F. 108°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3957—58. Nov. 1948. Oberlin, O., Dep. of Chem.) 117.793

Joseph R. Killelea, Difluorboracetessigsäureanilid. Wurde BF₃ als saurer Katalysator für den Ringschluß in der Knorr-Synth. verwendet, so entstand aus Acetessigsäureanilid (I) manchmal das erwartete 4-Methylcarbostyryl (II) in geringer Menge u. stets Difluorboracetessigsäureanilid (III) als Hauptprodukt. — Z. B. gibt man zu 20 cm³ einer 40%ig. Lsg. von BF₃ in A. 5 g I, gießt die Lsg. nach 15 Min. in verd. Na₂CO₃-Lsg., behandelt den Nd. mit nHCl, löst ihn in Dioxan u. fällt ihn mit PaC; III, C₁₀H₁₀O₂·NF₂B, F. 154—155°. — Hydrolyse mit stark verd. FeCl₃-Lsg. zu I; Ringschluß mit konz. H₂SO₄ zu II in jeweils fast quantitativer Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1971. Mai 1948. New York 53, N. Y., Univ. Heights, New York Univ., William H. Nichols Labor.) 320.1170

Kenneth N. Campbell, C. H. Helbing, M. Patricia Florkowski und Barbara K. Campbell, Die Reaktion von Grignardreagenzien mit Schiffschen Basen. Amine vom

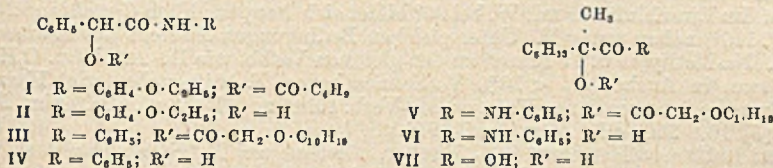
Typ $\text{Ar}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{NH}\cdot\text{R}'$ sind mit Hilfe der gebräuchlichen Methoden für die Darst. von sek. Aminen nicht leicht zugänglich. Die LEUCKARTSche Rk. gibt mit substituierten Formamidinen nur geringe Ausbeuten (GODSON, WEIGAND u. SPLITTER, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2174). Auch bei der Umsetzung von 1-Halogen-1-aryllalkanen war die Ausbeute oft nicht befriedigend, da dabei in Ggw. bas. Reagenzien Olefine gebildet werden. Am leichtesten müssen sich Amine des gewünschten Typs durch Einw. von GRIGNARD-Verbb. auf SCHIFFSche Basen synthetisieren lassen: $\text{Ar}\cdot\text{CH}\cdot\text{NR}' + \text{RMgX} \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{NH}\cdot\text{R}'$. Bei Beginn dieser Arbeit waren nur wenige Amine auf diesem Wege hergestellt worden (vgl. BUSCH u. LEEFHEM, J. prakt. Chem. 77. [1908.] 20; GRAMMATICAKIS, C. 1939. II. 4224). Kürzlich nun haben MOFFETT u. HOEHN (C. 1948. I. 805) eine größere Anzahl von Aminen auf diese Weise gewonnen. Während genannte Autoren nur die Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgCl}$ mit aus substituierten Benzaldehyden dargestellten Aldiminen beschrieben haben, berichten Vff. über die Rkk. verschied. GRIGNARD-Verbb. mit Iminen aus Benzaldehyd u. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Benzylaminen.

Versuche: Die weiter unten beschriebenen Aldimine wurden dargestellt durch Schütteln äquimol. Mengen Benzaldehyd mit prim. Aminen unter Eiskühlung; Ausbeute 80–90%. — *Methylbenzaldimin*, Kp.₂₀ 68–69°, D.₄²⁰ = 0,9617, n_D²⁰ = 1,5519, MR_D = 39,6. — *Äthylbenzaldimin*, Kp.₂₈ 98–99°, D.₄²⁰ = 0,9365, n_D²⁰ = 1,5397, MR_D = 44,6. — *Propylbenzaldimin*, Kp.₁₈ 101–102°, D.₄²⁰ = 0,9183, n_D²⁰ = 1,5302, MR_D = 49,5. — *n-Butylbenzaldimin*, Kp.₂₅ 128–131°, D.₄²⁰ = 0,9021, n_D²⁰ = 1,5249, MR_D = 54,8. — *Benzylbenzaldimin*, Kp.₆ 158°, D.₄²⁰ = 1,0382, n_D²⁰ = 1,5955, MR_D = 63,9. — Zwecks Darst. der sek. Amine wurde eine Lsg. von 1 Mol des betreffenden Alkylidenalkylamins in absol. Ae. langsam zu 2 Mol der GRIGNARD-Verb. in absol. Ae. gegeben u. das Reaktionsgemisch mehrere Stdn. zum Sieden erhitzt; Ausbeute 60–90%. — *Methyl- $[\alpha$ -phenylbutyl]-amin*, Kp.₁₅ 100–102°, D.₄²⁰ = 0,9076, n_D²⁰ = 1,5030, MR_D = 53,18; *Hydrochlorid*, F. 150° (Zers.). — *Methyl- $[\beta$ -methyl- α -phenylpropyl]-amin*, Kp.₂₈ 108–109°, D.₄²⁰ = 0,9168, n_D²⁰ = 1,5048, MR_D = 52,8; *Hydrochlorid*, F. 164–165° (Zers.). — *Äthyl- $[\alpha$ -phenylpropyl]-amin*, Kp.₁₇ 98–100°, D.₄²⁰ = 0,9024, n_D²⁰ = 1,4996, MR_D = 53,17. — *Äthyl- $[\alpha$ -phenylbutyl]-amin*, Kp.₆ 75–76°, D.₄²⁰ = 0,8894, n_D²⁰ = 1,4966, MR_D = 57,94; *Hydrochlorid*, F. 180° (Zers.). — *Äthyl- $[\alpha$ -phenylpentyl]-amin*, Kp.₉ 106 bis 108°, D.₄²⁰ = 0,8914, n_D²⁰ = 1,4940, MR_D = 62,48; *Hydrochlorid*, F. 170° (Zers.). — *Äthyl- $[\alpha$ - β -diphenyläthyl]-amin*, Kp.₃ 143–144°, D.₄²⁰ = 0,9895, n_D²⁰ = 1,5559, MR_D = 73,18; *Hydrochlorid*, F. 235–236° (Zers.). — *Propyl- $[\alpha$ -phenylpropyl]-amin*, Kp.₁₅ 108 bis 109°, D.₄²⁰ = 0,8948, n_D²⁰ = 1,5013, MR_D = 58,40; *Hydrochlorid*, F. 184° (Zers.). — *Propylbenzhydrylamin*, Kp.₃ 144–146°, n_D²⁰ = 1,5616; *Hydrochlorid*, F. 233–234° (Zers.). — *n-Butyl- $[\alpha$ -phenylpropyl]-amin*, Kp.₂₃ 137–139°, D.₄²⁰ = 0,8926, n_D²⁰ = 1,4944, MR_D = 62,44; *Hydrochlorid*, F. 198–199°. — *n-Butylbenzhydrylamin*, Kp.₃ 151–155°, n_D²⁰ = 1,5537; *Hydrochlorid*, F. 195–197° (Zers.). — *Benzyl- $[\alpha$ -phenylpropyl]-amin*, Kp.₆ 153–154°, D.₄²⁰ = 0,9918, n_D²⁰ = 1,5531, MR_D = 72,71; *Hydrochlorid*, F. 172–173°. — *Butyläthylmagnesiumbromid*, aus äquimol. Mengen n-Butylacetylen u. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ in absol. Äther. Die GRIGNARD-Lsg. liefert beim Kochen mit Äthylbenzylidenamin eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$, Krystalle aus A., Ligroin oder Aceton, F. 87–88°, Kp._{0,5} 163–164°; ziemlich leichtlösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln; *Dihydrochlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2 + 2\text{HCl}$, F. 246° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3868–70. Nov. 1948. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.) 117.1186

Arthur Roe und J. W. McGeehee, *Die Reaktion von Keten mit 2-Nitro-4-chlorphenylsulfenylchlorid und anderen organischen Halogenverbindungen*. (Vgl. auch BLOMQUIST, HOLLEY u. SWEETING, C. 1948. II. 582.) *2-Nitro-4-chlorphenylsulfenylchlorid* I) liefert mit Keten in guter Ausbeute *2-Nitro-4-chlorphenylmercaptoacetylchlorid* u. daraus *2-Nitro-4-chlorphenylmercaptoessigsäure* (II) (vgl. POLLACK, RIESZ u. KAHANE, Mh. Chem. 49. [1928.] 213). Benzolsulfenylchlorid u. Benzolsulfonylechlorid reagieren mit Keten nicht. Carbonsäurechloride, wie Propionylchlorid oder Benzoylchlorid, liefern mit Keten in Abwesenheit oder Ggw. von AlCl_3 , SnCl_4 oder H_2SO_4 als Katalysator bei Temp. zwischen -70°C . u. $+100^\circ\text{C}$. nur Polymerisationsprodd. des Ketens. — I, durch Chlorieren von Bis-(2-nitro-4-chlorphenyl)-disulfid (vgl. TURNER u. CONNOR, C. 1948. I. 999). — II, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NClS}$, aus I in Chlf. durch Einleiten von Keten u. Zers. der Chlf.-Lsg. mit Eis als Nd., nach dem Umfällen aus A. gelbe Nadeln, F. 209–210°, Ausbeute 61%. *2-Nitro-4-chlorphenylsulfonyleessigsäure*, F. 157–158°; *3-Oxy-6-chlor-1,4-benzothiazin*, F. 204–205°; *5,5'-Dichlor-7,7'-dinitrothioindigo*, nach POLLACK u. Mitarbeitern (l. c.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1662. April 1948. Chapel, Hill, N. C., Univ. of North Carolina.) 179.1335

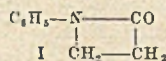
Robert H. Baker und Loren E. Linn, *Die Passerinireaktion*. II. Mitt. *Optisch aktive Anilide*. (I. vgl. C. 1947. 55.) Beschrieben wird die Darst. opt.-akt. Verbb. mit Hilfe

der PASSERINI-Rk. (Gazz. chim. ital. 55. [1925.] 726). Bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit p-Äthoxyphenylisocyanid u. (+)- α -Methylbuttersäure entsteht in 72%ig. Ausbeute (+)- α -Methylbutyrylmandelsäure-p-phenetidid (I). Das aus I durch Verseifung gewonnene Mandelsäure-p-phenetidid (II) ist racemisch. In analoger Weise wurde (-)-Menthoxycetylmandelsäureanilid (III) in 80%ig. Ausbeute erhalten. Beim Kochen von III mit methylalkoh. NaOH bildet sich dl-Mandelsäureanilid (IV). Im Gegensatz zu den guten Ausbeuten mit Benzaldehyd konnten mit Octanon-(2) nur 17—19% von (-)-2-Menthoxycetoxy-2-methyloctansäureanilid (V) gefaßt werden neben (-)-Diphenylformamidin-l-menthoxyacetat (VIII). V liefert bei der Verseifung (-)-2-Oxy-2-methyloctanilid (VI) u. (-)-Menthoxycessigsäure; bei längerem Kochen mit alkoh. KOH resultiert (+)-2-Oxy-2-methyloctansäure (VII). Bei der Hydrolyse des neben V u. VIII gebildeten Rückstandes wurden zwei Verb. vom F. 87,8—89,2° u. F. 169,3—170° ($[\alpha]_D^{23} = +32^\circ$) u. die enantiomorphe Form von VI (F. 66,5—67,5°; $[\alpha]_D^{24,5} = +32,3^\circ$) abgetrennt.



Versuche: (-)-2-Methylbutanol-(1), $n_D^{20} = 1,4105$, $[\alpha]_D^{21} = -4,78^\circ$ (1 dm, unverdünnt). — (+)- α -Methylbuttersäure, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit Dichromat, Kp. 66,5—68,5°, $n_D^{20} = 1,4058$, $[\alpha]_D^{24} = +35,56^\circ$ (2 dm, unverdünnt) — (-)-Menthoxycessigsäure, $[\alpha]_D^{27,3} = -91,7^\circ$ (A.; c = 3,32). — (+)- α -Methylbutyrylmandelsäure-p-phenetidid (I), C₂₃H₂₅O₄N, bei der Umsetzung von p-Äthoxyphenylisocyanid mit Benzaldehyd u. (+)- α -Methylbuttersäure bei 23°, Krystalle aus Methanol, F. 98,7—99,2°, $[\alpha]_D^{22} = +2,9^\circ$ (Bzl., c = 12,6); Ausbeute 72%. — dl-Mandelsäure-p-phenetidid (II), C₁₆H₁₇O₃N, aus I beim Kochen mit alkoh. NaOH, Plättchen aus Ae. + Skellysolve A, F. 142,0—142,8°. — (-)-Menthoxycetylmandelsäureanilid (III), C₂₆H₃₃O₄N, aus Benzaldehyd, Phenylisocyanid u. (-)-Menthoxycessigsäure bei -5°, F. 122—122,6°, $[\alpha]_D^{25} = -55,1^\circ$ (Aceton; c = 7,3); Ausbeute 80%. — dl-Mandelsäureanilid (IV), aus III beim Kochen mit NaOH in Methanol, Plättchen aus Aceton + Ae., F. 149,7—150,5°; Ausbeute 88%. — (-)-2-Menthoxycetoxy-2-methyloctansäureanilid (V), C₂₇H₃₃O₄N, beim Aufbewahren von Octanon-(2), Phenylisocyanid u. (-)-Menthoxycessigsäure bei Zimmertemp., F. 134,6—135,1°, $[\alpha]_D^{20} = -55,6—59,1^\circ$ (Aceton; c = 2,04); Ausbeute 19%. — (-)-2-Oxy-2-methyloctansäureanilid (VI), C₁₅H₂₃O₂N, aus V bei ca. 1/2std. Kochen mit methylalkoh. NaOH, Nadeln aus Skellysolve B, F. 67—68,1°, $[\alpha]_D^{22,2} = -39,2^\circ$ (Aceton; c = 1,17); Ausbeute 93%. — (-)-Menthoxycessigsäure, als Nebenprod. bei der Verseifung von V, $[\alpha]_D^{30,4} = -92,2^\circ$ (A., c = 2,83). — (+)-2-Oxy-2-methyloctansäureanilid, beim Kochen des roten, als Nebenprod. bei der Darst. von Vanfallenden Öls mit methylalkoh. NaOH, Krystalle aus Skellysolve A, F. 66,5—67,5°, $[\alpha]_D^{24,5} = +32,3^\circ$ (Aceton; c = 2,75); Ausbeute 4,9%; daneben entstehen eine aus Bzl. umkrystallisierbare Verb. vom F. 169,5—170°, $[\alpha]_D^{23} = -32^\circ$ (Aceton; c = 0,43), u. ein braunes Pulver vom F. 87,8—89,2°. (+)-2-Oxy-2-methyloctansäure (VII), aus VI bei 18std. Kochen mit alkoh. KOH oder mit H₂SO₄ in 75%ig. wss. Dioxan, $[\alpha]_D^{33} = +4,6^\circ$ (Aceton; c = 4,36), +8,2° (Aceton; c = 8,2); Ammoniumsalz, F. 100—109°, $[\alpha]_D^{31} = +6,9^\circ$ (verd. NH₄OH; c = 1,58). — (-)-Diphenylformamidin- α -methylbutyryl, C₂₃H₂₄O₄N₂, aus (+)- α -Methylbuttersäure, Phenylisocyanid u. Octanon-(2) oder p-Methylacetophenon, Nadeln aus Skellysolve B oder Methanol, F. 127—127,8°, $[\alpha]_D^{30} = -20,4^\circ$ (Aceton; c = 3,62). — (-)-Diphenylformamidin-l-menthoxyacetat, C₃₇H₅₆O₆N₂, als Nebenprod. bei der Darst. von V oder aus (-)-Menthoxycessigsäure, Phenylisocyanid u. Propiophenon oder p-Methylacetophenon, Krystalle aus Methanol, F. 148,2—148,6°, $[\alpha]_D^{30} = -74,8^\circ$ (Aceton, c = 1,60). — Diphenylformamidinbenzoat, C₂₇H₂₄O₄N₂, aus Benzoesäure, Phenylisocyanid u. Styroloxyd, Krystalle aus Bzl., F. 172,5—174,0°. — (+)- α -Methylbutyranilid, C₁₁H₁₅ON, aus (+)- α -Methylbuttersäure, Acetophenon u. Phenylisocyanid in Ae. neben (-)-Diphenylformamidin- α -methylbutyryl, Nadeln aus Skellysolve A, F. 95,0—95,6°, $[\alpha]_D^{30} = +38,3^\circ$ (Aceton; c = 1,28). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3721—23. Nov. 1948. Evanston, Ill.) 117.1688

John C. Sheehan, Eine neue Synthese eines β -Lactams. Phenylisocyanat reagiert mit 2 Moll. Diazomethan unter Bldg. des β -Lactams (I) von N-Phenyl- β -alanin (II). Die Umsetzung wird z. B. in Ae. vorgenommen. I, C₉H₉ON, F. 78—79°. Bei Erwärmung mit nNaOH



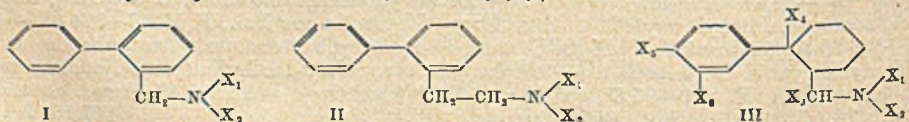
erfolgt in wenigen Min. Hydrolyse zu II. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1948. Mai 1948. Cambridge 39, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.) 320.1760

M. Mousseron, F. Winternitz und R. Jacquier, *Einige Reaktionen des 1-Chlorcyclohexens und des entsprechenden Epoxyds*. 1-Chlorcyclohexen-1 (I) reagiert mit HOCl unter Bldg. von 2-Chlorcyclohexanon (II) u. einem an Cl reicheren Prod., wahrscheinlich Dichlorcyclohexen. Die beiden Verb. konnten trotz wiederholter Rektifikation an einer 1-m-Kolonne nicht vollständig getrennt werden. Identifizierung von II durch Umsetzung mit Na-Methylat zum Methyl ester der Cyclopentanocarbonsäure u. mit CH₃MgJ zu 2-Methylcyclohexanon u. Methylcyclopentylketon. I u. HOBr liefern ausschließlich 2-Bromcyclohexanon (III). — 1-Chlor-1,2-epoxycyclohexan (IV), C₆H₉OCl, aus I u. Benzopersäure, Kp.₂₀ 62°, D.₂₀²⁰ = 1,136, n_D²⁰ = 1,4724. In verschlossenem Gefäß gut haltbar, an der Luft Rotfärbung u. HCl-Abspaltung. Das dabei entstehende Cyclohexen-2-on-1 (V) verharzt unter dem Einfl. von HCl. Aus dem Rk.-Prod. konnte II isoliert werden. Aus IV u. HCl in Ae. konnte das gleiche Gemisch erhalten werden. Im Einschlußrohr mit W. bei 90° bildet sich hauptsächlich Cyclohexancl-2-on-1 (VI) (F. 110°) neben wenig V. Unter gleichen Bedingungen entsteht aus II ausschließlich VI. Na-Methylat u. IV führen zu den gleichen Verb. wie II. Aus IV u. C₂H₅MgBr erhält man in Ausbeuten < 20% V (Semicarbazon F. 161°) neben viel Harz. Die Hydrolyse der intermediären Halogen-Mg-Verb. führt zu III. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 260—61. März/April 1948.) 409.1988

Beat Iselin und Hermann O. L. Fischer, *Derivate von Nitrodesoxyinositen*. Veress, die durch Cyclisierung von 6-Nitrodesoxyaldohexosen gewonnenen Nitrodesoxyinosite (GROSHEINTZ u. FISCHER, C. 1949. I. 1254) mit Hilfe der NERSCHEN Rk. (Liebigs Ann. Chem. 280. [1894.] 263) in die entsprechenden Inososen zu überführen, scheiterten. Auch gelang es nicht, substituierte oder nichtsubstituierte Aminodesoxyinosite mit Hilfe von HNO₂ oder N₂O₃ zu Hexaoxycyclohexanen zu desaminieren. Berichtet wird ferner über einige neue Deriv. von Nitrodesoxyinositen, die im Laufe dieser Unters. erhalten wurden. Nitrodesoxyinosit I liefert bei der Acetylierung zwei Pentaacetate, woraus geschlossen wird, daß das Ausgangsmaterial aus einem Gemisch von 2 Isomeren besteht, was nach der in der vorangehenden Mitt. (l. c.) beschriebenen Bldg. anzunehmen war. Aus Nitrodesoxyinosit II entsteht nur ein Acetat. Hydrierung der Pentaacetylnitrodesoxyinosite zu den entsprechenden Aminen glückte nicht. In saurem Medium verläuft die H₂-Anlagerung unvollständig, während in neutralem Medium unter gleichzeitiger Bldg. von Essigsäure mehr als die berechnete Menge H₂ aufgenommen wird. Dagegen führt die Hydrierung von freiem Nitrodesoxyinosit II zu dem reinen Aminhydrochlorid. Da Diacetonnitrodesoxyinosit II nicht mit Pb-Tetraacetat in Essigsäure reagiert, ist anzunehmen, daß sich die freie OH-Gruppe in p-Stellung zur NO₂-Gruppe befindet.

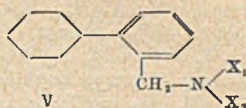
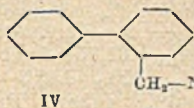
Versuche: Pentaacetylnitrodesoxyinosit I vom F. 258—259°, C₁₆H₂₁O₁₂N, aus Nitrodesoxyinosit I (F. 147—148°) u. Acetanhydrid bei Ggw. von wenig konz. H₂SO₄ unter Kühlung, Krystalle aus Dioxan, Ausbeute 18%. Ist ident. mit Pentaacetylnitrodesoxyinosit III (l. c.). — Pentaacetylnitrodesoxyinosit I vom F. 186 bis 188°, C₁₆H₂₁O₁₂N, als Hauptprod. bei vorst. Rk., Nadeln aus A., Ausbeute 70%. Aus geringstem Nitrodesoxyinosit I (F. 172—173°) wurden bei der Acetylierung 56% der höher u. 25% der niedriger schm. Form gewonnen. — Pentaacetylnitrodesoxyinosit II, C₁₆H₂₁O₁₂N, Krystalle aus Dioxan, F. 207—209°; Ausbeute 93%. — Aminodesoxyinosit II-hydrochlorid, C₆H₉O₅N + HCl, aus Nitrodesoxyinosit II bei der Hydrierung in Ggw. von PtO₂ in W. u. nachfolgender Neutralisation mit nHCl, Krystalle + H₂O aus wss. Aceton, sintert bei 255° u. schm. bei 265—270° (Zers.) (im evakuierten Röhrchen); Ausbeute 64%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3946—47. Nov. 1948. Toronto 5, Canada, Univ., Banting & Best Dep. of Med. Res.) 117.1995

St. Goldschmidt und W. L. C. Veer, *Diphenyl derivative*. I. Mitt. *Mit dem Morpholinmolekül verwandte basische 2-Diphenylverbindungen*. Es werden N-substituierte Deriv. des 2-Phenylbenzylamins u. des α-(2-Diphenyl)-β-aminoäthans beschrieben, Verb.,



die als Bruchstücke des Morpholinmol. angesehen werden können. 1. 2-Phenylbenzylaminderiv. (I): X₁ = X₂ = CH₃, C₁₅H₁₇N, Kp.₁₈ 154—155°. — X₁ = X₂ = C₂H₅, C₁₇H₂₁N, Kp.₁₂ 164,5—165,5°. — X₁ = X₂ = n-C₃H₇, C₁₉H₂₅N, Kp.₁₅ 184—188°; Hydrochlorid, F. 117—119°. — X₁ = iso-C₃H₇, X₂ = H, C₁₆H₁₉N, Kp.₁₅ 164—165°; Hydro-

chlorid, F. 159—161°. — $X_1 = \text{iso-C}_3\text{H}_7$, $X_2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$, Kp._{14,5} 177—178°. — $X_1 = X_2 = \text{iso-C}_3\text{H}_7$, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$, Kp.₁₃ 176—178°; Hydrochlorid, F. 178—180°. — $X_1 = X_2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}$, Kp.₀ 188—191°; Hydrochlorid, F. 83—84°. — $X_1 = X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, Kp._{0,1} 191—192°. — $X_1 + X_2 = < \text{C}_6\text{H}_5 > \text{O}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$, Kp.₂₅ 214°. — $X_1 + X_2 = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$, Kp._{0,4} 128—129,5°. — $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}$, Kp.₁₆ 190—192°. — $X_1 = \text{COCH}_3$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2$, Kp._{1,5} 194—198°. — $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$, Kp.₁₂ 203 bis 206°; Sulfat, F. 173—174°; Tartrat, F. 137—139°. — $X_1 = \text{COCH}_3$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, Kp.₁ 196—200°. — $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2$, Kp.₁ 180—183°. — $X_1 = \text{COCH}_3$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{ON}_2$, Kp._{0,015} 187—190°. — $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$, Kp.₁ 172—173°. — $X_1 = \text{COCH}_3$, $X_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ON}_2$, Kp._{0,02} 172°. — $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Kp._{0,7} 175—178°; Hydrochlorid, F. 183—185°. — $X_1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $X_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2$, Kp._{0,05} 191—192°. — 2. α -(2-Diphenyl)- β -amino-*äthanderiv.* (II): $X_1 = X_2 = \text{H}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$, Kp.₁₀ 166—167°; Hydrochlorid, F. 195°. — $X_1 = X_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}$, Kp.₁₆ 182—183,5°. — $X_1 = X_2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}$, Kp.₁₃ 182 bis 184°. — 3. 2-Phenylhexahydrobenzylaminderiv. (III): X_1 bis $X_6 = \text{H}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$, A) Kp.₁₀ 145—147°; Hydrochlorid, F. 155—157°; Pikrat in sd. Bzl. unlösl.; B) Kp.₁₀ 145°; Hydrochlorid, F. 147—151°; Pikrat in sd. Bzl. löslich. — $X_1 = X_2 = \text{CH}_3$, X_3 bis $X_6 = \text{H}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$, Kp.₁₀ 136—139°. — $X_1 = X_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, X_3 bis $X_6 = \text{H}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}$, Kp.₁₈ 172—174°. — $X_1 = X_2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$, X_3 bis $X_6 = \text{H}$, $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}$, Kp.₁₄ 178—180°. — $X_1 = X_2 = \text{CH}_3$, $X_3 = X_5 = X_6 = \text{H}$, $X_4 = \text{OH}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}$, Kp.₁₁ 164—167°. — $X_1 = X_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $X_3 = X_5 = X_6 = \text{H}$, $X_4 = \text{OH}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}$, Kp.₁₂ 176—179°. F. 51 bis 53°. — $X_1 = X_2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$, $X_3 = X_5 = X_6 = \text{H}$, $X_4 = \text{OH}$, $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{ON}$, Kp.₁₅ 197 bis 199,5°. — $X_1 = X_2 = X_4 = X_5 = X_6 = \text{H}$, $X_3 = \text{CH}_3$, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$, A) Kp.₁₅ 161—162,5°; Hydrochlorid, F. 217—219,5°; B) Kp.₁₆ 160—165,5°. — X_1 bis $X_4 = \text{H}$, $X_5 = X_6 = \text{CH}_3$, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}$, Kp._{0,5} 136—137°; Hydrochlorid, F. 236—240°. — X_1 bis X_4 u. $X_6 = \text{H}$, $X_5 = \text{OCH}_3$, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON}$, Kp.₁₅ 190,5—194°; Hydrochlorid, F. 175—177°. — 4. 2-Cyclohexylhexahydrobenzylaminderiv. (IV): $X_1 = X_2 = \text{H}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$, Kp.₁₆ 155—157°; Hydrochlorid, F. 232—233°. — $X_1 = X_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}$, Kp.₁₄ 167—170°. — $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$; Hydrobromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N} \cdot \text{HBr}$, F. 150—152°. — $X_1 = X_2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}$, Kp.₁₃ 176—179°; Hydrochlorid, F. 145—146°. — $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2$, Kp._{0,1} 160—165°; Pikrolonat, F. 211—212°. — $X_1 = \text{COCH}_3$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Kp._{0,8} 190—198°. — 5. 2-Cyclohexylbenzylaminderiv. (V): $X_1 = X_2 = \text{H}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$, Kp.₁₅ 154—156°; Hydrochlorid, F. 243° (Zers.). — $X_1 = X_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}$, Kp.₂₀ 163—164°. — $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2$, Kp._{0,7} 161 bis 153°. — Die Verb. I ($X_1 = X_2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$ u. $X_1 = X_2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$) stimulieren das respirator. u. das vasomotor. Zentrum, Verb. I [$X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] besitzt antinarkot. Eigenschaften. Die Verb. mit $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe wirken lokalanästhetisch. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 489—511. Sept./Okt. 1948. Oss, Organon Res. Laborr.) 169.2415



Robert T. Hart und Samuel A. Robinson, *Einige neue Alkyltetraline und -naphthaline*. Zwecks Erweiterung der Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen physikal. Konstanten u. Molekularstruktur von KW-stoffen haben Vff. eine Anzahl bisher nicht bekannter mono- u. dialkylierter Tetraline u. Naphthaline dargestellt u. ihre physikal. Konstanten bestimmt. Die Beziehungen zwischen den Siedepunkten u. der Anzahl der C-Atome der untersuchten Verb. sind beschrieben. Gearbeitet wurde nach der von SMITH u. LO (J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 2209) angegebenen Alkylierungsmeth. unter Verwendung der entsprechenden Säurechloride an Stelle von Säureanhydriden. Versuche: 6-Propyltetralin, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$, Kp.₅ 110—112°, $D_4^{20} = 0,9400$, $n_D^{20} = 1,5291$, M_D (Mol.-Refr.) = 57,18; Ausbeute 57%. — 6-Butyltetralin, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$, Kp.₅ 126 bis 127,5°, $D_4^{20} = 0,9341$, $n_D^{20} = 1,5234$, $M_D = 61,91$; Ausbeute 54%. — 6-n-Amyltetralin, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$, Kp.₅ 140—141,5°, $D_4^{20} = 0,9226$, $n_D^{20} = 1,5179$, $M_D = 66,44$; Ausbeute 64%. — 7-Athyl-6-propyltetralin, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$, Kp.₅ 134—135°, $D_4^{20} = 0,9366$, $n_D^{20} = 1,5270$, $M_D = 66,36$; Ausbeute 53%. — 6,7-Dipropyltetralin, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$, Kp.₅ 144—146°, $D_4^{20} = 0,9282$, $n_D^{20} = 1,5220$, $M_D = 71,07$; Ausbeute 55%. — 7-Athyl-6-butyltetralin, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$, Kp.₅ 146—147°, $D_4^{20} = 0,9309$, $n_D^{20} = 1,5230$, $M_D = 71,01$; Ausbeute 60%. — 7-Propyl-6-butyltetralin, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}$, Kp.₅ 157—158°, $D_4^{20} = 0,9307$, $n_D^{20} = 1,5210$, $M_D = 75,36$, Ausbeute 62%. — 6,7-Dibutyltetralin, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$, Kp.₅ 164—165,5°, $D_4^{20} = 0,9228$, $n_D^{20} = 1,5172$, $M_D = 80,16$; Ausbeute 60%. — 6,7-Di-n-amyltetralin, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, Kp.₅ 181—183°,

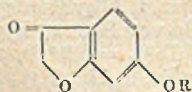
$D_4^{20} = 0,9088$, $n_D^{20} = 1,5110$, $M_D = 89,80$; Ausbeute 56%. — 6-*n*-Decyltetralin, $C_{20}H_{32}$, Kp_5 204—206°, $D_4^{20} = 0,9011$, $n_D^{20} = 1,5052$, $M_D = 89,64$, Ausbeute 62%. — 2-*Butylnaphthalin*, $C_{14}H_{10}$, Kp_5 133—134°, $D_4^{20} = 0,9626$, $n_D^{20} = 1,5740$, $M_D = 63,20$; Ausbeute 48%; *Pikrat*, F. 73—74°. — 2-*n*-Amylnaphthalin, $C_{15}H_{10}$, Kp_5 148—149,8°, $D_4^{20} = 0,9526$, $n_D^{20} = 1,5648$, $M_D = 67,75$; Ausbeute 57%; *Pikrat*, F. 57—58°. — 3-*Athyl-2-propylnaphthalin*, $C_{15}H_{18}$, Kp_5 142,5—144,5°, $D_4^{20} = 0,9660$, $n_D^{20} = 1,5701$, $M_D = 67,36$; Ausbeute 45%; *Pikrat*, F. 89—90,5°. — 2,3-*Dipropylnaphthalin*, $C_{15}H_{20}$, Kp_5 151—152°, $D_4^{20} = 0,9626$, $n_D^{20} = 1,5691$, $M_D = 72,30$; *Pikrat*, F. 80—82°; Ausbeute 48%. — 3-*Athyl-2-butylnaphthalin*, $C_{16}H_{20}$, Kp_5 153—154°, $D_4^{20} = 0,9271$, $n_D^{20} = 1,5730$, $M_D = 73,25$; Ausbeute 49%; *Pikrat*, F. 65—66°. — 3-*Propyl-2-butylnaphthalin*, $C_{17}H_{22}$, Kp_5 162—163,5°, $D_4^{20} = 0,9488$, $n_D^{20} = 1,5680$, $M_D = 78,33$; Ausbeute 57%; *Pikrat*, F. 52—53°. — 2,3-*Dibutylnaphthalin*, $C_{18}H_{24}$, Kp_5 172—173°, $D_4^{20} = 0,9500$, $n_D^{20} = 1,5593$, $M_D = 81,73$; Ausbeute 52%; *Pikrat*, F. 35—37°. — 2,3-*Di-n-amylnaphthalin*, $C_{20}H_{28}$, Kp_5 197—198,6°, $D_4^{20} = 0,9317$, $n_D^{20} = 1,5474$, $M_D = 91,40$; Ausbeute 51%; *Pikrat*, F. 31—32°. — 2-*n*-Decylnaphthalin, $C_{20}H_{28}$, Kp_5 213—214°, $D_4^{20} = 0,9220$, $n_D^{20} = 1,5394$, $M_D = 91,26$; Ausbeute 59%; *Pikrat*, F. 46—47°. (*J. Amer. chem. Soc.* 70. 3731—32. Nov. 1948. Orono, Maine.) 117.2640

S. F. MacDonal und A. J. Chechak, *Die Synthese von 3,4,9-Trimethoxyphenanthrenen*. Für die Strukturauklärung von Morphin u. seinen Deriv. wurde 3,4,9-*Trimethoxyphenanthren* (I) als Zwischenprod. synthetisiert. — α -*Phenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure* (aus 2-*Nitroveratrumaldehyd* u. *Phenyllessigsäure* in Ggw. von Triäthylamin u. Essigsäureanhydrid) \rightarrow 3,4-*Dimethoxy-9-aminophenanthren* (II). — Eine Lsg. von 4,7 g II in 50 cm³ Dioxan wird mit 50 cm³ W. versetzt, bei 0° mit SO₂ gesätt., 1 Tag im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. 3,4-*Dimethoxy-9-phenanthrol*, F. 156°. Hieraus mit Dimethylsulfat (am Rückfluß unter N₂ in Ggw. von W. u. nNaOH) I, F. 96,5 bis 97,5°. (*J. Amer. chem. Soc.* 70. 1972—73. Mai 1948. Toronto, Canada, Univ. of Toronto, Banting & Best Dep. of Med. Res.) 320.2752

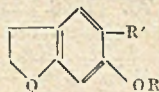
Francis Earl Ray und Clarence E. Albertson, 9,9-*Disulfuorfluoren*. 9,9-*Dichlorfluoren* (I) wird in Chlorbenzol gelöst u. nach Zugabe von HgCl₂ bei 30° mit gasförmigem HF behandelt. Man erwärmt dann auf ca. 70°, wäscht mit W. u. Na₂CO₃-Lsg. u. dest. bei 1—5 mm Hg. Aus der Fraktion 115—130° (3 mm) werden gelbe Krystalle von F. 47 bis 48°, 9,9-*Disulfuorfluoren* (II), erhalten, die etwas unbeständig sind. Als Zwischenprod. tritt vielleicht 9-*Chlor-9-fluorfluoren* auf. — Behandelt man I mit HF in Ggw. von HgO, so bilden sich *Fluorenon* (III), Toly-Hg-chlorid u. HgCl₂; III vielleicht durch Hydrolyse des intermediär entstehenden II. — Andere Katalysatoren, z. B. SbF₅, SbF₃, u. ZnF₂, führen, ebenso wie HF für sich, zu III u. teerigen Produkten. — Bei erhöhtem Druck (100 lbs.) gibt die Rk. ein schwammiges, kautschukartiges KW-stoff-Prod. (Mol.-Gew. ca. 2800). (*J. Amer. chem. Soc.* 70. 1954—1955. Mai 1948. Cincinnati, O., Univ. of Cincinnati, Labor. of Radiochem.) 320.2765

John R. Sampey und Scott J. Shildress, 9,9-*Dibromfluoren* und Bildung eines gefährlichen Hautreizstoffes. (Vgl. C. 1948. I. 671.) Bromierung von *Fluoren* in CCl₄ bei Rückflußtemp. u. unter kräftiger Bestrahlung mittels einer Hg-Dampf-Lampe führte bei der Entstehung von 9,9-*Dibromfluoren* zur Bldg. eines Stoffes, der eine schwere, auf medikamentöse Behandlung schlecht ansprechende Dermatitis verursachte. (*J. Amer. chem. Soc.* 70. 1979. Mai 1948. Greenville, S. C., Furman Univ., Dep. of Chem.) 320.2765

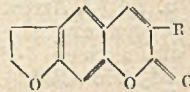
E. C. Horning und D. B. Reisner, *Furocumarine*. *Synthese von 2,3-Dihydropsoralen*. Um weiteren Einblick in die Zusammenhänge zwischen physiol. Wrkg. u. konstitutionellen Veränderungen in Cumarinderiv. zu gewinnen, wurde die Synth. von 2,3-*Di-*



I R = H
II R = CO·CH₃



III R = CO·CH₃; R' = H
IV R = H; R' = H
VI R = H; R' = CHO



V R = H
VII R = CO₂·C₂H₅

hydropsoralen in Angriff genommen. Durch Kondensation von Resorcin mit Chloracetonitril in Ggw. von ZnCl₂ u. Hydrolyse des intermediären *Kelimidhydrochlorids* erhält man ein Gemisch von 4-*Chloracetylresorcin* u. 6-*Oxycumaranon*-(3) (I), das beim Behandeln mit K-Acetat in A. in guter Ausbeute I liefert. Zwecks Überführung in 6-*Oxycumaran* (IV) verfährt man besser als nach der von SONN u. PATSCHKE (Ber. dtsch. chem. Ges. 53. [1925.] 96) angegebenen Meth. auf folgende Weise: Acetylierung

von I zu 6-Acetoxy-cumaranon-(3) (II), Red. von II in Essigsäure bei Ggw. von Pd-Kohle zu 6-Acetoxy-cumaran (III) u. nachfolgende Hydrolyse zu IV. Durch Kondensation von IV mit Äpfelsäure in konz. H₂SO₄ entsteht 2,3-Dihydro-soralen (V). Zwecks Darst. von in 3-Stellung substituierten Cumarinderivv. wurde IV mit Zn(CN)₂ u. HCl in Ae. in 6-Oxy-5-formyl-cumaran (VI) übergeführt, das sich mit Malonsäure-diäthylester zu 6-Carbäthoxy-2,3-dihydro-furo-[3,2-g]-cumarin (VII) kondensieren läßt.

Versuche: Chloracetonitril, aus Chloracetamid beim Kochen mit P₂O₅ in Trimethylbenzol, Kp. 123—124°; Ausbeute 87%. — 6-Oxycumaranon-(3) (I), beim Leiten von HCl durch eine Mischung von Resorcin, Chloracetonitril u. ZnCl₂ in Ae. u. Kochen des entstandenen Ketimidhydrochlorids mit Wasser. Das Gemisch aus 4-Chloracetylresorcin u. I liefert beim Kochen mit K-Acetat in absol. A. I in 86%ig. Ausbeute, F. 243—243,5°. 6-Acetoxy-cumaranon-(3) (II), aus vorst. Verb. beim Kochen mit Acetylchlorid in Essigsäure-äthylester, Kristalle aus Cyclohexan, F. 77 bis 78°; Ausbeute 65%. — 6-Acetoxy-cumaran (III), C₁₀H₁₀O₃, aus II bei der Red. mit H₂ in Ggw. von Pd-Kohle in Essigsäure, Kristalle aus verd. A., F. 73,5—74,5°; Ausbeute 94%. — Bei der katalyt. Red. von II auf dieselbe Weise wurde ein nicht trennbares Gemisch neutraler u. saurer Prodd. gewonnen. — 6-Oxycumaran (IV), C₈H₈O₂, aus III beim Kochen mit wss. NaOH, zähes Öl, Kp._{0,3} 99—104°; Ausbeute 69%. — 2,3-Dihydro-furo-[3,2-g]-cumarin(2,3-Dihydro-soralen) (V), beim Erhitzen von IV mit Äpfelsäure u. konz. H₂SO₄ auf 120°, Nadeln aus Methanol, F. 199,5—201°; Ausbeute 11%. — 5-Formyl-6-oxycumaran (VI), C₉H₈O₃, beim Leiten von HCl in eine Mischung von IV u. Zn(CN)₂ in Ae. u. Kochen des entstandenen Aldimidhydrochlorids mit W., Nadeln, F. 109—110° (durch Sublimation); Ausbeute 75%. — 6-Carbäthoxy-2,3-dihydro-furo-[3,2-g]-cumarin (VII), C₁₄H₁₂O₆, aus VI u. Malonester in Ggw. von Piperidin in A., hellgelbe Nadeln aus A., F. 200,5—202,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3619—20. Nov. 1948. Philadelphia 4, Pa.) 117.2885

E. Campaigne und William M. LeSuer, 3-Substituierte Thiophene. I. Mitt. Auf Grund des pharmakol. Interesses von Thiophenderivv. werden einige von in 3-Stellung substituierten Thiophenverb. dargestellt. — „Then“ entspricht in der Nomenklatur „Benz“. — Die Einw. von N-Bromsuccinimid auf 3-Methylthiophen (I) in Ggw. von Benzoylperoxyd liefert 3-Thenylbromid (II) (vgl. BUU-HOI u. LECOCQ, Liebigs Ann. Chem. 556. [1944.] 1; SCHMID u. KARRER, Helv. chim. Acta 29. [1946.] 573) neben wenig 2-Brom-3-methylthiophen (III). II wird als Zwischenprod. für weitere Umsetzungen nach bekannten Verf. verwendet (vgl. Versuchsteil). Schwierigkeiten machte die Darst. der 3-Thenyllessigsäure (IV) nach der GRIGNARD-Meth., da III Anlaß zur Bldg. von symm. Di-3-thienyläthan (V) gibt. Außerdem ist die Entstehung von 3-Methyl-2-thenoensäure (VI) aus dem schwer zu entfernenden III oder durch Umlagerung von Thenylmagnesiumbromid nicht geklärt (vgl. auch BUU-HOI, C. 1947. 730). Ein ähnlicher Fall von Umlagerung beim Benzylmagnesiumbromid in Ggw. von CO₂ ist nicht bekannt.

Versuche: II, C₈H₇BrS, aus I in CCl₄ mit N-Bromsuccinimid (vgl. ZIEGLER u. Mitarbeiter, C. 1942. II. 2683) u. etwas Benzoylperoxyd durch Schütteln bei Zimmer-temp. (5 Stdn.) u. späteres Kochen am Rückfluß (5 Stdn.), aus der geklärten CCl₄-Lsg. als schleimhautreizendes Öl, Kp.₁ 75—78°, D.₄²⁰ = 1,635, n_D²⁰ = 1,604, verunreinigt mit III; Hexamethylentetraminsalz, C₁₁H₁₇N₄BrS, in sd. Chlf. nach dem Entfernen von etwas III, vom Kp.₇₄₅ 173—175°, aus A. Nadeln, F. 150°, erweicht bei 120° u. wird braun. — 3-Thenaldehyd (VII), C₈H₇OS, aus vorstehendem durch Wasserdampfdest., aus dem Destillat nach dem Ansäuern durch Extrahieren mit Ae., Kp.₇₄₅ 195 bis 199°, D.₄²⁰ = 1,2800, n_D²⁰ = 1,5860; Phenylhydrazone, aus verd. A., F. 136—137°; 2,4-Dinitrophenylhydrazone, C₁₁H₈O₄N₄S, aus Nitromethan orange Nadeln, F. 236—237°; Semicarbazon, C₈H₇ON₃S, aus wss. A. Blättchen, F. 233—234°. — Thenoensäure, C₈H₇O₂S, aus vorstehendem mit frisch gefälltem Ag₂O, aus W., F. 137—138°; p-Bromphenacyl-ester, C₁₃H₉O₂BrS, aus A., F. 129—130°; Amid, C₈H₇ONS, aus W., F. 170—180°. — 3-Thenylchlorid, C₈H₇OClS, mit SOCl₂, Kp.₇₄₅ 203—204°, Kp.₃₆ 110—111°, F. 51—52°; Ausbeute 88% (vgl. STEINKOPF u. SCHMITT, C. 1938. I. 3044). — 3-Thenoensäure-äthylester, C₇H₉O₂S, Kp.₇₃₆ 207—208°, D.₄²⁰ = 1,1799, n_D²⁰ = 1,5230, Ausbeute 76,7%. — 3-Acetothiencinon, C₈H₆O₂S, nach GILMAN u. NELSON (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55. [1936.] 518), Kp.₇₄₈ 208—210°, aus PAE., F. 57°, Ausbeute 81%; 2,4-Dinitrophenylhydrazone, C₁₂H₁₀O₄N₄S, aus Chlf. rote Nadeln, F. 265°; Semicarbazon, C₇H₉ON₃S, aus W. Blättchen, F. 174—175°. — V, C₁₁H₁₀S, aus der GRIGNARD-Verb. von II in Ae. durch Behandeln mit Trockeneis u. Extrahieren des HCl-sauer gemachten Reaktionsprod. mit Ae.; nach dem Waschen der äther. Lsg. mit NaHCO₃ zur Entfernung von 12,5% VI, C₆H₆O₂S, aus W., F. 144—145°, u. Abdampfen des Ae., Kp.₂ 120—130°, aus Metha-

mol, F. 64—65°, Ausbeute 48%. — IV, C₆H₆O₂S, aus II mit NaCN in sd. wss. A. u. Fälln der gereinigten Reaktionsg. mit HCl, aus Bzn., F. 79—80°, Ausbeute 25%. — 3.3'-*Thenoin*, C₁₀H₈O₂S₂, aus VII in A. mit NaCN, aus W., F. 116—117°, Ausbeute 33%. — 3-*Thenatrhodanin*, C₈H₆ONS₂, nach JULIAN u. STURGIS (C. 1935. II. 1702) aus wss. Aceton gelbe Nadeln, F. 212—213°. — 2-*Phenyl-4-(3-thenyl)-5-azazon*, C₁₄H₉O₂NS, aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 188—190°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1555—58. April 1948. Bloomington, Ind., Univ., Chem. Labor.) 179.2910

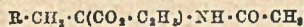
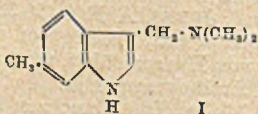
H. G. Kolloff, James H. Hunter, E. H. Woodruff und Robert Bruce Moffett, *Antispasmodica*. I. Mitt. *Pyrrolidylalkylester von disubstituierten Essigsäuren*. Zwecks Gewinnung von neuen Verb. mit antispasmod. Wrkg. wurde eine Anzahl von Estern des β-Pyrrolidyl-(1)-äthanols u. des γ-Pyrrolidyl-(1)-propanols durch Umsetzung des Säurechlorids der betreffenden Säure mit geeigneten Pyrrolidylalkanolen dargestellt. Die freien bas. Ester wurden isoliert u. zum Teil in ihre Hydrochloride oder sauren Citrate übergeführt; von einigen werden quaternäre Salze beschrieben. Die Salze der β-Pyrrolidyl-(1)-äthylester der Phenyl-Δ²-cyclohexenyl-, Phenyl-Δ²-cyclohexenyl-, Phenylcyclopentyl-, Phenylcyclohexyl-, Cyclopentylpropyl-, Cyclopentylbutyl- u. Δ²-Cyclopentonyl-Δ²-cyclohexenyllessigsäuren zeigen beim Test am isolierten u. mit Acetylcholinchlorid vorbehandelten Kaninchendarm 1/8 oder mehr der antispasmod. Wrkg. des Atropinsulfats. Die entsprechenden γ-Pyrrolidyl-(1)-propylester sind weniger wirksam.

Versuche: *γ-Pyrrolidyl-(1)-propanol*, C₇H₁₅ON, aus Pyrrolidin u. Trimethylchlorhydrin in wss. NaOH bei 100°, Kp.₁₈ 98°, n_D²⁵ = 1,4707. — *Phenyl-Δ²-cyclohexenylmalonsäurediäthylester*, C₁₉H₂₄O₄, aus Phenylmalonsäurediäthylester u. 1,2-Dibromcyclohexan in sd. Na-Äthylat-Lsg., fast farblose Fl., Kp._{0,07} 126°, D.₄²⁵ = 1,0933; Ausbeute 55%. — *Phenyl-Δ²-cyclohexenyllessigsäure*, C₁₄H₁₆O₂, aus vorst. Ester durch Verseifung mit sd. wss.-alkoh. KOH, Krystalle aus Essigester, F. 120—122°. — *Phenylcyclohexyllessigsäure*, aus vorst. Säure bei der Red. mit H₂ in Ggw. von PtO₂ in 95%ig. A. unter 3 at Druck. — Die nachstehend aufgeführten Ester wurden wie folgt bereitet: Erwärmen der betreffenden Säure mit überschüssigem SOCl₂ auf dem Wasserbad u. Umsetzung des Säurechlorids mit Pyrrolidylalkanol in Bzl.; die freien Basen sind farblos oder hellgelbe Öle. — *Diphenyllessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester]*, C₂₀H₂₃O₂N, Kp._{0,03} 168°; Ausbeute 62,3%. C₂₀H₂₃O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 126,5 bis 127,5°; Ausbeute 75,6%. — *Diphenyllessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-propylester]*, C₂₁H₂₅O₂N, Kp._{0,01} 148°, D.₄²⁵ = 1,0756, n_D²⁵ = 1,5492; Ausbeute 78,7%. C₂₁H₂₅O₂N + HCl, Krystalle aus Methyläthylketon, F. 142,5—143,5°; Ausbeute 73,2%. — *Phenyl-Δ²-cyclohexenyllessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester]*, C₂₀H₂₇O₂N, Kp._{0,07} 137°, n_D²⁵ = 1,5295; Ausbeute 86,3%. C₂₀H₂₇O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester + Methyläthylketon, F. 132—134°; Ausbeute 87,4%. C₂₀H₂₇O₂N + CH₃Br, Krystalle aus Essigester + Methyläthylketon, F. 127—129°; Ausbeute 87,3%. C₂₀H₂₇O₂N + C₂H₅J, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 136—138°; Ausbeute 65,4%. — *Phenyl-Δ²-cyclohexenyllessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-propylester]*, C₂₁H₂₉O₂N, Kp._{0,07} 139°, n_D²⁵ = 1,5260; Ausbeute 80,5%. C₂₁H₂₉O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 129—133°; Ausbeute 80,0%. — *Phenylcyclohexyllessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester]*, C₂₀H₂₉O₂N, Kp._{0,06} 125°, n_D²⁵ = 1,5204; Ausbeute 87,4%. — C₂₀H₂₉O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 129—130°. — *Phenylcyclohexyllessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-propylester]*, C₂₁H₃₁O₂N, Kp._{0,06} 145°, n_D²⁵ = 1,5177; Ausbeute 81,8%; C₂₁H₃₁O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 123—124,5°; Ausbeute 88,8%. — *Phenyl-Δ²-cyclopentenyllessigsäure*, Krystalle aus Hexan, F. 71—73°. — *Phenyl-Δ²-cyclopentenyllessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester]*, C₁₉H₂₅O₂N, Kp._{0,04} 140°, Ausbeute 65,5%; C₁₉H₂₅O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 106,5—107°; Ausbeute 80,0%; *Citral*, C₁₉H₂₅O₂N + C₆H₅O₇, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 96—97°; Ausbeute 92,0%; C₁₉H₂₅O₂N + CH₃Br, Krystalle aus Methyläthylketon + Essigester, F. 103,5 bis 105,5°; C₁₉H₂₅O₂N + C₆H₅Br, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 129—131°; C₁₉H₂₅O₂N + CH₃J, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 112,5—114,5°; C₁₉H₂₅O₂N + C₂H₅J, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 127,5—129°; C₁₉H₂₅O₂N + C₂H₅Br, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 117—119°. — *Phenyl-Δ²-cyclopentenyllessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-propylester]*, C₂₀H₂₇O₂N, Kp._{0,04} 129°, n_D²⁵ = 1,5220; Ausbeute 86,8%; C₂₀H₂₇O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 117—120°; Ausbeute 85,0%. — *Phenylcyclopentyllessigsäure*, C₁₃H₁₆O₂, aus Phenyl-Δ²-cyclopentenyllessigsäure durch Red. mit H₂ bei Ggw. von PtO₂ oder RANEY-Ni in 95%ig. A., Krystalle aus Hexan, F. 99—101°, Kp._{0,04} 105°; Ausbeute 91%. — *Phenylcyclopentyllessigsäurechlorid*, Kp._{0,1} 74°, n_D²⁵ = 1,5308. — *Phenylcyclopentyllessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester]*, C₁₉H₂₇O₂N, Kp._{0,04} 135°; Ausbeute 70,0%; C₁₉H₂₇O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 101—102°; Ausbeute 75,0%. — *Phenylcyclopentyllessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-pro-*

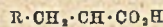
pylester], C₂₀H₂₀O₂N, Kp._{0,03} 125°, n_D²⁵ = 1,5146; Ausbeute 93,4%; C₂₀H₂₀O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 130—131,5°; Ausbeute 91,8%. — *Phenylphenoxyessigsäure*-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester], C₂₀H₂₃O₃N, Kp._{0,125} 174°; Ausbeute 42,5%; C₂₀H₂₃O₃N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 117,5—118°; Ausbeute 51,5%. — Δ²-Cyclohexenyl-Δ²-cyclohexenylessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester], C₁₉H₂₉O₂N, Kp._{0,01} 110°, n_D²⁵ = 1,5064; Ausbeute 59,4%; C₁₉H₂₉O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 105,5—106,5°; Ausbeute 79,0%. — Δ²-Cyclopentenyl-Δ²-cyclohexenylessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-propylester], C₂₀H₃₁O₂N, Kp._{0,01} 124°, n_D²⁵ = 1,5043; Ausbeute 66,8%; Citrat, C₂₀H₃₁O₂N + C₆H₈O₇, Krystalle aus A. + Essigester, F. 120,5—122°; Ausbeute 93,5%. — Δ²-Cyclopentenylpropylessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester], C₁₆H₂₇O₂N, Kp._{0,03} 100°, n_D²⁵ = 1,4761; Ausbeute 77,4%; C₁₆H₂₇O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester + Ae., F. 67 bis 71°; Ausbeute 76,0%. — Δ²-Cyclopentenylpropylessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-propylester], C₁₇H₂₉O₂N, Kp._{0,05} 120°, n_D²⁵ = 1,4758; Ausbeute 89,6%; C₁₇H₂₉O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester + Ae., F. 83—85°. — Cyclopentylpropylmalonsäure, C₁₁H₁₉O₄, Krystalle aus Ae. + Hexan, F. 163—166° (Zers.). — Cyclopentylpropylessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester], C₁₆H₂₉O₂N, Kp._{0,01} 95°, n_D²⁵ = 1,4686; Ausbeute 61,0%; C₁₆H₂₉O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester + Ae., F. 102—104°; Ausbeute 71,8%. — Cyclopentylpropylessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-propylester], C₁₇H₃₁O₂N, Kp._{0,01} 101°, n_D²⁵ = 1,4690; Ausbeute 82,4%; C₁₇H₃₁O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester + Ae., F. 115,5—116,5°; Ausbeute 65,0%. — Δ²-Cyclopentenylbutylessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester], C₁₇H₂₉O₂N, Kp._{0,02} 100°, n_D²⁵ = 1,4752; Ausbeute 65,8%; Citrat, C₁₇H₂₉O₂N + C₆H₈O₇, Krystalle aus A. + Essigester, F. 88—89°; Ausbeute 92,2%. — Δ²-Cyclopentenylbutylessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-propylester], C₁₈H₃₁O₂N, Kp._{0,005} 99°, n_D²⁵ = 1,4750; Ausbeute 83,2%; C₁₈H₃₁O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester + Ae., F. 76—78°; Ausbeute 53,0%; Citrat, C₁₈H₃₁O₂N + C₆H₈O₇, Krystalle aus A. + Essigester, F. 117—118°; Ausbeute 70,0%. — Cyclopentylbutylmalonsäure, C₁₂H₂₀O₄, Krystalle aus Ae. + Hexan, F. 158,5—160° (Zers.). — Cyclopentylbutylessigsäure-[β-pyrrolidyl-(1)-äthylester], C₁₇H₃₁O₂N, Kp._{0,01} 104°, n_D²⁵ = 1,4683; Ausbeute 66,1%; C₁₇H₃₁O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester + Ae., F. 88—90°; Ausbeute 85,7%. — Cyclopentylbutylessigsäure-[γ-pyrrolidyl-(1)-propylester], C₁₈H₃₃O₂N, Kp._{0,009} 104°, n_D²⁵ = 1,4688; Ausbeute 77,2%; C₁₈H₃₃O₂N + HCl, Krystalle aus Essigester + Ae., F. 98,5—102°; Ausbeute 90,0%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3862—64. Nov. 1948. Kalamazoo, Mich.)

117.2952

H. R. Snyder und Frederick J. Pilgrim, *Eine Synthese von 6-Methylindol und dl-6-Methyltryptophan*. Für die Synth. von *dl-5-Methyltryptophan* wurde ausgegangen von p-Xylol, das durch Mononitrirung in guter Ausbeute in *2-Nitro-1,4-dimethylbenzol* übergeführt werden konnte. Die Nitroverb. kondensiert sich leicht mit Oxal-ester in Ggw. von NaO·C₂H₅ unter Bldg. von *2-Nitro-4-methylphenylbrenztraubensäure*, die bei der Red. mit Na₂S₂O₄ in *6-Methylindolcarbonsäure-(2)* übergeht. Durch Decarboxylierung bei 230—240° entsteht daraus *6-Methylindol*, das sich mit Dimethylamin u. Formaldehyd in Essigsäure nach MANNICH (vgl. KÜHN u. STEIN, C. 1937. I. 3640) in *6-Methylgramin* (*6-Methyl-3-dimethylaminomethylindol*) (I) verwandeln läßt. Letztgenannte Verb. liefert mit *Acetaminocyanessigsäureäthylester* in Xylol bei Ggw. von NaOH α-Acetamino-α-cyan-β-[*6-methylindolyl*-(3)]-propionsäureäthylester (II), der beim Kochen mit wss. NaOH zu *dl-6-Methyltryptophan* versetzt wird.



II



III

R = 6-Methylindolyl-(3)

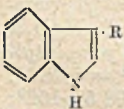
Versuche: *2-Nitro-1,4-dimethylbenzol*, aus p-Xylol durch tropfenweise Zugabe von HNO₃ (D. 1,5) bei 5—7°; Ausbeute 89,4%. — *2-Nitro-4-methylphenylbrenztraubensäure*, C₁₀H₉O₆N, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Oxalsäurediäthylester in Na-Athylat-Lsg., Krystalle aus absol. A., F. 146—147°; Ausbeute 66,3%. — *6-Methylindolcarbonsäure-(2)*, C₁₀H₉O₂N, aus vorst. Verb. bei der Red. mit Na₂S₂O₄ in NaOH unterhalb 70°, Krystalle aus 70%ig. A., F. 216—217°; Ausbeute 76%. — *6-Methylindol*, C₈H₇N, aus vorst. Verb. beim Erhitzen auf 230—240°, F. 13,5—14°, Kp.₅ 112°, n_D²⁰ = 1,6042; Ausbeute 60,1%. Besitzt einen an Indol erinnernden Geruch; Pikrat, C₈H₇N + C₆H₃O₇N₃, tiefrote Nadeln aus A., F. 157°. — *6-Methyl-3-dimethylaminomethylindol* (*6-Methylgramin*) (I), C₁₂H₁₆N₂, aus vorst. Verb. mit 35%ig. Dimethylamin u. 40%ig. Formaldehyd in Essigsäure bei 5—60°, Krystalle aus Ae., F. 124—125°. — α-Acetamino-α-cyan-β-[*6-methylindolyl*-(3)]-propionsäureäthylester (II), C₁₇H₁₉O₃N₃, aus vorst. Verb. u. *Acetaminocyanessigsäureäthylester* bei Ggw. von NaOH in Xylol

bei 90° u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden, Krystalle aus Ae., F. 167—168°; Ausbeute 76%. — *dl*-6-Methyltryptophan (III), C₁₂H₁₄O₂N₂, aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss. NaOH, Krystalle aus verd. A., schm. im auf 295° vorgeheizten Al-Block bei 298 bis 300°; Ausbeute 96,3%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3787—88. Nov. 1948. Urbana, Ill.) 117.2983

H. R. Snyder und Frederick J. Pilgrim, *Synthese des dl-Homotryptophans*. Die Darst. des *Homotryptophans* erfolgt durch Umsetzung von β-(3-Indol)-äthylbromid mit Acetaminomalonestern u. Na in A.; Verseifung der Malonesterguppe, Decarboxylierung u. Abspaltung der Acetylgruppe führen zu einem reinen *Homotryptophan* in guter Ausbeute.

Versuche: α-Acetamino-α-carbälhoxy-γ-(3-indol)-buttersäureäthylester, C₁₉H₂₄O₅N₂, aus β-(3-Indol)-äthylbromid mit Acetaminomalonestern in absol. A. u. Na durch 16std. Kochen, aus A. F. 164°. — α-Acetamino-α-carboxy-γ-(3-indol)-buttersäure, C₁₅H₁₀O₅N₂, aus vorst. Verb. durch 4std. Kochen mit Natronlauge u. Ausfällen mit konz. Salzsäure, aus verd. A. F. 154°. — α-Acetamino-γ-(3-indol)-buttersäure, Monohydrat, C₁₄H₁₀O₃N₂·H₂O, durch Decarboxylierung der vorst. bei 3std. Kochen mit W. u. Ansäuern, Öl, das bei längerem Stehen kryst., aus verd. A. F. 113°. — α-Amino-γ-(3-indol)-buttersäure (*dl*-*Homotryptophan*), C₁₂H₁₄O₂N₂, aus vorst. Verb. durch 20std. Kochen mit Natronlauge u. Ausfällen mit Eisessig, glänzende Plättchen aus A., F. 308° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1962—63. Mai 1948. Urbana, Ill., Noyes Chemical Labor.) 389.2983

H. R. Snyder und Frederick J. Pilgrim, *Die Darstellung von 3-Indolessigsäure; eine neue Synthese von Tryptophol*. Für das zur Synth. von *dl*-*Homotryptophan* (vgl. vorst. Ref.) als Zwischenprod. erforderliche *Tryptophol* [β-Indol-(3)-äthanol] (IV) wird eine neue Synth. beschrieben, die es gestattet, IV in besserer Ausbeute zu gewinnen



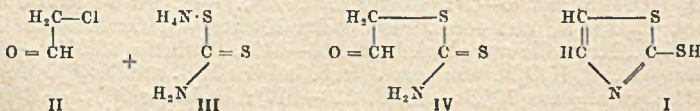
- I R = H
 II R = CH₂·N(CH₃)₂
 III R = CO₂H
 IV R = CH₂·CH₂·OH

als nach den bisher bekannten Methoden (ODDO u. CAMBIERI, C. 1939. II. 84; JACKSON, J. biol. Chemistry 88. [1930.] 659; HOSHINO u. SHIMODAIRA, C. 1935. II. 3510). Das aus Indol (I) nach KÜHN u. STEIN (C. 1937. I. 3640) dargestellte *Gramin* (3-Dimethyl-

aminomethylindol) (II) liefert beim Kochen mit wss.-alkoh. NaCN ein leicht trennbares Gemisch von *Na*-Indol-(3)-acetat (80%) u. *Indol*-(3)-acetamid (20%). Das Amid gibt bei der Hydrolyse mit wss. NaOH in guter Ausbeute *Indol*-(3)-essigsäure (III), die sich mit Li-Al-Hydrid in Ae. zu IV reduzieren läßt.

Versuche: *Indol*-(3)-acetamid, C₁₀H₁₀ON₂, aus *Gramin* (II) beim Kochen mit NaCN in verd. A., Krystalle aus absol. A. u. PAc., F. 153°. — *Indol*-(3)-essigsäure (III), als Hauptprod. bei vorst. Rk., Krystalle aus Äthylendichlorid, F. 168—169°; Gesamtausbeute 88%. — β-Indol-(3)-äthanol (*Tryptophol*) (IV), aus III beim Kochen mit Li-Al-Hydrid in absol. Ae., Krystalle, F. 57—58°; Kp. 2174° (Zers.); Ausbeute 65,2%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3770—71. Nov. 1948. Urbana, Ill.) 117.2983

Roger A. Mathes und Adolph J. Beber, *Eine Synthese von 2-Mercaptothiazol und seinem Disulfid*. Die Grundsubstanz des als Vulkanisationsbeschleuniger bekannten 2-Mercaptothiazols, das 2-Mercaptothiazol (I), kann aus α-Chloracetaldehyd (II) u. dithiocarbaminsäurem Ammonium (III) erhalten werden (vgl. JONES, A. P. 2 426 397). Das als Zwischenstufe entstehende *Formylmethylidithiocarbamat* (IV) konnte von den Vf. isoliert werden. Die störende Nebenrk., die zur Bldg. von Harzen führt, wird auf eine Umsetzung der Aldehydgruppen von II u. IV mit den Aminogruppen in III u. IV zurückgeführt (vgl. z. B. LEVI, Gazz. chim. ital. 59. [1929.] 757). Die Einw. von 1,2-Dichloräthyläther (statt II) auf III liefert ein Öl unbekannter Zusammensetzung. — 2,2'-Dithio-bis-thiazol (V) entstand aus I mit Ammoniumsulfat.



Versuche: IV, C₃H₃ONS₂, aus III in wss. A. mit II bei 20° u. Abkühlen der organ. Schicht auf -3° als Nd., aus W. Krystalle, F. 110°, Ausbeute 69%; aus dem Filtrat ein Harz. — I, C₃H₃NS₂, aus III in W. mit II in A. gelöst unter Selbsterwärmung bis 82°, Abdampfen der von dem gebildeten Harz dekantierten Lsg. bei 50° u. Extrahieren des Verdampfungsrückstandes mit Chlf., aus W. Platten, F. 79—80°, Ausbeute 50%. Das Harz enthält N u. S; durch Variation der Versuchsbedingungen konnte eine

Verbesserung der I-Ausbeute nicht erreicht werden. Bei dem Vers., einen Ringschluß bei der Umsetzung von II mit III durch Zugabe von H₂SO₄ zu vermeiden, wurde ein amorphes Prod. vom F. 96–98° erhalten, das sich unter Bldg. von I zers.; Ausbeute 38%. — V, C₆H₇N₂S₂, aus I in wss. NaOH mit Ammoniumpersulfat bei 8° als Nd., aus n-Hexan schwach gelbe Nadeln, F. 83°, Ausbeute 83%; zers. sich langsam beim Lagern. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1451–52. April 1948. Akron, O., B. F. Goodrich Co., Res. Labor.)

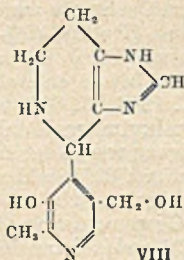
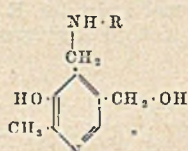
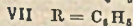
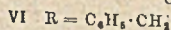
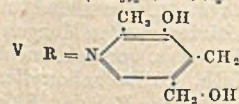
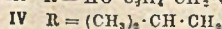
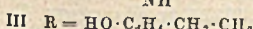
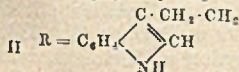
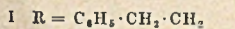
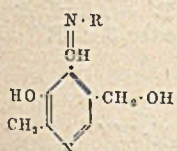
179.3135

L. L. Woods, *Über die Acylierung der Kojisäure bei erhöhter Temperatur*. Die Acylierung der Kojisäure mit Essigsäureanhydrid + ZnCl₂ verläuft anomal. Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbad u. anschließend im Ölbad von 145° führt zu einer strukturell noch nicht aufgeklärten Verb. C₁₀H₁₃O₇ (I). Aus heißem W. Krystalle, F. 106°, lösl. in Ac., A., Bzl. u. Essigester. Die reine Verb. gibt mit verd. FeCl₃ keine Rotfärbung; 2,4-Dinitrophenylhydrazon von I, C₁₀H₁₃O₉(C₆H₄O₂N₄)₂, F. 114°. — Die Hydrolyse von I durch löstd. Kochen mit W. liefert eine glasige Substanz C₈H₁₁O₆ (II), F. 55–57°. Leicht lösl. in W. u. A., unlösl. in Ac. u. Aceton; Semicarbazon von II, F. 247°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2608–09. Juli 1948. Raleigh, N. C., Saint Augustine's Coll.)

405.3222

Dorothea Heyl, Eileen Luz, Stanton A. Harris und Karl Folkers, *Chemie des Vitamins B₆*. VII. Mitt. *Pyridoxyliden- und Pyridoxylamine*. (Vgl. auch J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 3429.) Bei der Kondensation von Pyridoxal mit Aminen entstehen SCHIFF'sche Basen vom Typ I, die sich durch katalyt. Red. in Pyridoxylamine vom Typ Ia überführen lassen. Während bei der Umsetzung von Pyridoxal mit Histamin in alkoh. Lsg. das hellgelbe *Pyridoxylidenhistamin* gebildet wird, gelangt man beim Arbeiten in wss.-alkoh. Lsg. zu einem isomeren farblosen Prod., das in Analogie zu der bei der Kondensation von Histamin mit Formaldehyd entstehenden Verb. (FRÄNKEL u.

ZEIMER, Biochem. Z. 110. [1920.] 234; DALE u. DUDLEY, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 18. [1921.] 104) als 4-[2-Methyl-3-oxo-5-oxymethylpyridyl-(4)]-1-imidazo-[c]-tetrahydropyridin (VIII) zu formulieren ist. Verss. zur Prüfung auf Vitamin B₆-Aktivität an



VIII

Ratten ergaben, daß *Pyridoxyltryptamin* (IIa), *Pyridoxyl-β-phenäthylamin* (Ia), *Pyridoxyltyramin* (IIIa) u. *Pyridoxylbenzylamin* (VIa) 50–100% der Aktivität eines Moläquivalents von *Pyridoxin* aufweisen; die genannten Verbb. sind somit beträchtlich wirksamer als die entsprechenden Pyridoxylaminosäuren. [Pyridoxyliden = 3-Oxy-2-methyl-5-oxymethylpyridyl-(4)-methylen; Pyridoxyl = 3-Oxy-2-methyl-5-oxymethylpyridyl-(4)-methyl].

Versuche: Die nachst. beschriebenen Pyridoxylidenamine wurden erhalten durch Zugabe von *Pyridoxal* zu einer Lsg. des Amins in absol. Methanol. *Pyridoxyliden-β-phenäthylamin* (I), C₁₀H₁₅O₂N₂, Krystalle aus A. + Ac. + PAe., F. 101–102°; Ausbeute 86%. — *Pyridoxylidentryptamin* (II), C₁₈H₁₉O₂N₃, Krystalle aus A., F. 160 bis 161°; Ausbeute 73%. — *Pyridoxylidentyramin* (III), C₁₆H₁₈O₃N₂, Krystalle aus A. + Ac. + PAe., F. 168–169°; Ausbeute 90%. — *Pyridoxylidenisobutylamin* (IV), C₁₂H₁₈O₂N₂, Krystalle, F. 67–68°; Ausbeute 45%. — *Pyridoxylidenpyridoxamin* (V), C₁₆H₁₈O₃N₃, Krystalle aus A., F. 232–233°; Ausbeute 67%. — *Pyridoxylidenbenzylamin* (VI), C₁₅H₁₆O₂N₂, Krystalle aus A. + Ac. + PAe., F. 114–115°; Ausbeute 35%. — *Pyridoxylidenanilin* (VII), C₁₄H₁₄O₂N₂, Krystalle, F. 178–179°. — Die unten aufgeführ-

gewünschten Äthers III α -Stilbazol. Die pharmakol. Unters. der weiter unten beschriebenen Alkaminäther ergab, daß diejenigen Pyridyl-(2)-deriv. starke Antihistaminwirkg. zeigen, in denen $R' = C_6H_5$ oder Alkoxy, Alkyl, halogen- oder dimethylaminosubstituiertes C_6H_5 , $R'' = H$ oder CH_3 u. $R''' = CH_3$ ist. Weniger wirksam sind Pyridyl-(3)-verbb. u. die Pyridyl-(2)-verbb., in denen $R' = 3,4$ -Methylenedioxyphenyl, Benzyl, Phenäthyl, Thienyl-(2) u. n-Propyl oder in denen $R'' = C_2H_5$ ist. Verlängerung der C-Kette der Äther bewirkt Verminderung der Antihistaminwirkung. Ein ausführlicher Bericht über das pharmakol. Verh. der beschriebenen Verbb. wird folgen.

Versuche: Phenyl-[pyridyl-(2)]-carbinol (nach Meth. 1 oder 2), F. 77—77,5°, Kp.₁ 133—138°; Ausbeute 35 bzw. 49%. — [4-Isopropylphenyl]-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₅H₁₇ON (nach 1 oder 2), F. 102,5—103°, Kp.₂ 166—170°; Ausbeute 42,5 bzw. 24,5%. — p-Tolyl-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₃H₁₃ON (nach 1 oder 2), Kp.₁ 146—152°; Ausbeute 34 bzw. 49%. — m-Tolyl-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₃H₁₃ON (nach 1 oder 2), F. 105—106°; Ausbeute 25 bzw. 29%. — [4-Methoxyphenyl]-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₃H₁₃O₂N (nach 1 oder 2), F. 133—134°; Ausbeute 32 bzw. 33%. — [4-Dimethylaminophenyl]-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₄H₁₆ON₂ (nach 1), Kp._{0,5} 146—152°; Ausbeute 23%. — [3,4-Methylenedioxyphenyl]-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₃H₁₁O₃N (nach 1 oder 2), F. 142—142,5°; Ausbeute 19 bzw. 26%. — [2-Chlorphenyl]-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₂H₁₀ONCl (nach 2), F. 63—64°, Kp.₁ 136—140°; Ausbeute 45%. — [4-Chlorphenyl]-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₂H₁₀ONCl (nach 2), Kp._{1,5} 180—185°; Ausbeute 2,5%. — Benzyl-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₃H₁₃ON (nach 1), F. 104—105°; Ausbeute 9%. — [β -Phenäthyl]-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₄H₁₅ON (1), Kp.₁ 148—152°; Ausbeute 20%. — [Thienyl-(2)]-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₀H₉ONS (1), Kp.₁ 139°; Ausbeute 16,5%. — n-Propyl-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₉H₁₃ON (1), Kp.₁ 94—98°; Ausbeute 34%. — Phenyl-[pyridyl-(3)]-carbinol, C₁₂H₁₁ON (1), Kp._{2,5} 180—182°; Ausbeute 36%. — Methylphenyl-[pyridyl-(2)]carbinol, C₁₃H₁₃ON (2 oder 3), Kp._{0,5} 133—136°; Ausbeute 17 bzw. 76,5%. — Methyl-[4-chlorphenyl]-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₃H₁₂ONCl (2), Kp._{0,5} 134—138°; Ausbeute 13%. — Diphenyl-[pyridyl-(2)]-carbinol (2), F. 105,5—106°; Ausbeute 14,5%. — Methyl-bis-[pyridyl-(2)]-carbinol, C₁₂H₁₂ON₂ (2), F. 46—47°, Kp.₁ 109—112°; Ausbeute 17%. — Methyl-[pyridyl-(2)]-[thienyl-(2)]-carbinol, C₁₁H₁₁ONS (2), F. 49—50°; Ausbeute 12%. — Methylbenzyl-[pyridyl-(3)]-carbinol, C₁₄H₁₅ON (3), Kp.₂ 160—165°; Ausbeute 47%. — Methylphenyl-[pyridyl-(3)]-carbinol, C₁₃H₁₃ON (3), F. 92—93°; Ausbeute 60,5%. — Die nachst. beschriebenen Äther wurden folgendermaßen dargestellt: Man trägt das Carbinol vorsichtig bei 0° in eine Suspension von NaNH₂ in Xylol ein u. erhitzt das tiefblaue Reaktionsgemisch mehrere Stdn. auf dem Wasserbad, setzt β -Dimethylaminoäthylchlorid hinzu u. erhitzt abermals 18 Stdn. auf dem Wasserbad: [β -Dimethylaminoäthyl]-phenyl-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₆H₂₀ON₂, Kp._{1,5} 158—162°; Ausbeute 82%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-phenyl-[pyridyl-(3)]-methyl-äther, C₁₆H₂₀ON₂, Kp.₁ 149—153°; Ausbeute 69%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[4-isopropylphenyl]-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₉H₂₃ON₂, Kp._{0,5} 165—167°; Ausbeute 84%. — β -Dimethylaminoäthyl]-p-tolyl-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₇H₂₂ON₂, Kp.₁ 156—160°; Ausbeute 88%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-m-tolyl-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₇H₂₂ON₂, Kp._{0,5} 155—159°; Ausbeute 72%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[4-methoxyphenyl]-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₇H₂₂O₂N₂, Kp._{0,5} 168—172°; Ausbeute 86%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[4-dimethylaminophenyl]-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₈H₂₅ON₃, Kp._{2,5} 168—172°; Ausbeute 61%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[3,4-methylenedioxyphenyl]-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₇H₂₀O₃N₂, Kp.₁ 176—180°; Ausbeute 45%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[2-chlorphenyl]-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₀H₁₀ON₂Cl, Kp.₂ 152—156°; Ausbeute 29%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[4-chlorphenyl]-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₆H₁₉ON₂Cl, Kp.₂ 164—167° (Zers.); Ausbeute 47%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-benzyl-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₇H₂₂ON₂, Kp._{0,5} 138—142°; Ausbeute 63%. — [β -Dimethylaminoäthyl]- β -phenäthyl-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₈H₂₄ON₂, Kp._{0,5} 178—180°; Ausbeute 56%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[thienyl-(2)]-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₄H₁₃ON₂S, Kp.₁ 145°; Ausbeute 22%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[n-propyl]-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₇H₂₂ON₂, Kp._{0,2} 103—105°; Ausbeute 47%. — [β -Diäthylaminoäthyl]-phenyl-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₅H₂₁ON₂, Kp._{0,5} 147 bis 150°; Ausbeute 82%. — [β -Diäthylaminoäthyl]-p-tolyl-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₇H₂₃ON₂, Kp.₁ 162—165° (Zers.); Ausbeute 50%. — [β -Dimethylamino- α - (oder β -)methyläthyl]-p-tolyl-[pyridyl-(2)]-methyl-äther, C₁₈H₂₁ON₂, Kp._{0,5} 143—147°; Ausbeute 70%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-methylphenyl-[pyridyl-(3)]-methyl-äther, C₁₇H₂₂ON₂, Kp._{1,5} 160—161°; Ausbeute 87%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-methylphenyl-[pyridyl-(2)]-methyl-äther („Decapryn“), C₁₇H₂₂ON₂, Kp._{0,5} 137—141°; Ausbeute 46%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-methyl-[4-chlorphenyl]-[pyridyl-(2)]-methyl-äther,

C₁₇H₂₁ON₂Cl, Kp. 155—159°; Ausbeute 66%. — [β -Dimethylaminoäthyl]-{methylbenzyl-pyridyl-(3)}-methyl-äther, C₁₈H₂₄ON₂, Kp. 170—173°; Ausbeute 76%. — 1-Phenyl-1-[thienyl-(2)]-äthyl, C₁₂H₁₀S, aus 2-Acetylthiophen u. C₆H₅·MgBr in Ae., blaßgelbe Fl., Kp. 100—108°. — α -Stilbazol, aus 1-Phenyl-2-[pyridyl-(2)]-äthanol beim Kochen mit NaNH₂ in Toluol u. nachfolgender Umsetzung mit β -Dimethylaminoäthylchlorid, Krystalle aus verd. A., F. 90—91°, Kp. 158—162°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 887—90. März 1949. Bloomfield, N. J., Schering Corp., Chem. Res. Div.)

117.3335

Robert G. Shepherd und Catherine E. Fellows, *Die Jodierung einiger Phenylsulfonamido- und Aminoheterocyclen*. Im Anschluß an frühere Unters. (ENGLISH, CLARK, CLAPP, SEEGER u. EBEL, C. 1947. 1847; ENGLISH, CLARK, SHEPHERD, MARSON, KRAPHO u. ROBBIN, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1039) über den Einfl. von Halogen in 5-Stellung in Sulfanilamido- u. Metanilamidopyrimidinen hinsichtlich derer Verwertbarkeit als Antimalariamittel wurde eine neue Meth. zur Darst. von in 5-Stellung jodierten Heterocyclen ausgearbeitet, darin bestehend, daß die genannten Verbb. mit J₂ u. Hg (O₂C·CH₃)₂ in heißer Essigsäure behandelt wurden.

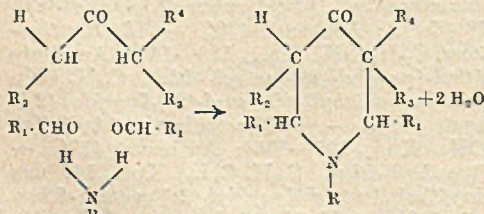
Versuche: 5-Jod-2-aminopyrimidin, C₄H₅N₃J, aus 2-Aminopyrimidin u. Hg(O₂C·CH₃)₂ in W. auf dem Wasserbad u. nachfolgendem Versetzen des auf 70° abgekühlten Reaktionsgemisches mit einer Lsg. von J₂ in Dioxan, Krystalle aus absol. A., Methanol oder Essigsäure, F. 224—225°. — 5-Jod-2-aminopyrimidin, C₅H₅N₃J, — 3.5-Dijod-2-aminopyrimidin, C₅H₄N₃J₂, aus 2-Aminopyrimidin, Hg(O₂C·CH₃)₂ u. 2 Mol J₂, Krystalle aus 95%ig. A. oder Äthylchlorid, F. 147—148° (CALDWELL, TYSON u. LAUER, C. 1945. II. 492, fanden F. 135—137°); wenig lösl. in Ae., fast unlösl. in verd. Säuren. — 5-Jod-2-benzolsulfonamidopyrimidin, C₁₁H₉O₂N₃JS, aus 5-Jod-2-aminopyrimidin u. Benzolsulfonylchlorid in Pyridin bei 150° oder aus 2-Benzolsulfonamidopyrimidin, J₂ u. Hg(O₂C·CH₃)₂ in sd. Essigsäure, Krystalle, F. 255—256° (Zers.); Ausbeute 78%. — 2-[4-Nitrobenzolsulfonamido]-pyrimidin, C₁₀H₈O₄N₄S, F. 273° (Zers.). — 5-Jod-2-[4-nitrobenzolsulfonamido]-pyridin, C₁₁H₈O₄N₃JS, F. 220° (Zers.). — 5-Jod-2-[4-acetaminobenzolsulfonamido]-pyridin, C₁₃H₁₂O₃N₃JS, F. 247° (Zers.). — 5-Jod-2-[4-nitrobenzolsulfonamido]-pyrimidin, C₁₀H₈O₄N₄JS, Krystalle aus Essigsäure, F. 290° (Zers.). — 5-Jod-2-[4-acetaminobenzolsulfonamido]-pyrimidin, C₁₂H₁₁O₃N₄JS, Krystalle aus Essigsäure, F. 284—285° (Zers.). — 5-Jod-2-[3-acetaminobenzolsulfonamido]-pyrimidin, C₁₂H₁₁O₃N₄JS, Krystalle aus Essigsäure, F. 270—271° (Zers.). — 5-Jod-2-[3-nitrobenzolsulfonamido]-pyrimidin, C₁₀H₈O₄N₄JS, Krystalle aus Essigsäure, F. 256—257° (Zers.). — 5-Jod-2-[4-aminobenzolsulfonamido]-pyrimidin, C₁₀H₉O₂N₄JS, aus der Nitroverb. bei der Red. mit sd. (NH₄)₂S-Lsg., F. 269° (Zers.). — 5-Jod-2-[4-aminobenzolsulfonamido]-pyridin, C₁₁H₉O₂N₃JS. — 5-Jod-2-[3-aminobenzolsulfonamido]-pyrimidin, C₁₀H₈O₂N₄JS. — N³-Methyl-2-[N³-acetylmetanilamido]-pyrimidin, C₁₃H₁₄O₃N₄S, aus dem entsprechenden Metanilamid beim Kochen mit Acetanhydrid in Essigsäure, Krystalle aus absol. A., F. 189—190°. — 4-Jodacetanilid, C₈H₈ONJ, F. 184°. — Benzolsulfonsäure-[4-jodanilid], C₁₂H₁₁O₂NJS, aus Benzolsulfonanilid mit JClJ₂ + KOH oder J₂ + Hg(O₂C·CH₃)₂ in Essigsäure sowie bei der Einw. von Benzolsulfonylchlorid auf 4-Jodanilin. — Zusammenstellung der bei den verschied. Jodierungsmethoden erzielbaren Ausbeuten. — Quecksilberbis-[benzolsulfonamido]-pyrimidin, C₂₀H₁₆O₄N₆S₂Hg, aus äquimol. Mengen 2-Benzolsulfonamidopyrimidin u. Hg(O₂C·CH₃)₂ in sd. Essigsäure oder 2,5%ig. wss. NH₃, Krystalle aus Essigsäure, F. 260° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 157—60. Jan. 1948. Stamford, Conn.)

117.3353

C. R. Noller und V. Baliah, *Die Darstellung einiger Piperidinderivate durch die Mannichreaktion*. Beschrieben wird die Darst. von in 1-, 2-, 3-, 4- u. 5-Stellung alkylierten Piperidonen-(4) nach der Meth. von MANNICH, wobei zur Erzielung besserer Ausbeuten an Stelle von W. oder A. in essigsaurer Lsg. gearbeitet wurde. Die Aminacetate dissoziieren leichter als die Hydrochloride der Amine, u. die Temp. der Rk. läßt sich ohne Verlust gasförmiger Amine stärker erhöhen als in alkoh. Lösung. Einige Piperidone wurden katalyt. red. u. einige andere wurden

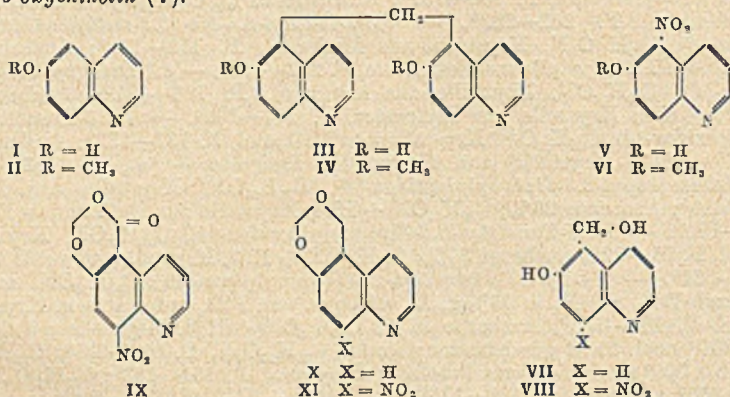
mit C₆H₅·MgBr kondensiert, wobei sek. u. tert. 4-Oxypiperidine erhalten wurden.

Versuche: Die nachstehend aufgeführten Piperidone wurden erhalten durch Umsetzung der betreffenden Amine oder Ammoniumacetat mit Aldehyden u. Ketonen in Essigsäure. Von dem, aus der Gleichung sich ergebenden Molverhältnis Amin: Aldehyd: Keton = 1:2:1 wurde in einigen Fällen abgewichen, da nicht umgesetzter



Aldehyd bei der Reinigung stört. — 3-Methyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₁₈H₁₉ON, Krystalle aus Methanol, F. 86—87°; Ausbeute 40%; C₁₈H₁₉ON + HCl, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 224—226°. — 3.3-Dimethyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₁₉H₂₁ON, Krystalle aus A., F. 114—115°; Ausbeute 57%; C₁₉H₂₁ON + HCl, Krystalle aus Essigester + Ae., F. 201—202°. — 3-Isopropyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₂₀H₂₃ON, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 125—126°; Ausbeute 20%; C₂₀H₂₃ON + HCl, Krystalle aus Methanol, F. 192—194°. — 3.5-Dimethyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₁₉H₂₁ON, Krystalle aus Methanol, F. 131—133°; Ausbeute 75%; C₁₉H₂₁ON + HCl, Krystalle aus Methanol, F. 228—230°. — 3.5-Diäthyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₂₂H₂₅ON, nicht krystallin erhalten; Ausbeute 48%; C₂₂H₂₅ON + HCl, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 219—221°. — 3.5-Dimethyl-4.6-bis-[4-methoxyphenyl]-piperidon-(4), C₂₁H₂₅O₃N, Krystalle aus A., F. 124—125°; Ausbeute 62%; C₂₁H₂₅O₃N + HCl, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 234—235°. — 3.5-Dimethyl-2.6-bis-[4-oxy-3-methoxyphenyl]-piperidon-(4), C₂₁H₂₅O₅N, Krystalle aus Propylalkohol, F. 169—170°; Ausbeute 68%. — 3.5-Dimethyl-2.6-bis-[3.4-dimethoxyphenyl]-piperidon-(4), C₂₃H₂₉O₆N, Krystalle aus verd. Propylalkohol, F. 130—131°; Ausbeute 62%; C₂₃H₂₉O₆N + HCl, Krystalle aus Essigsäure, F. 202—203°. — 3.5-Dimethyl-2.6-bis-[3.4-methylenedioxyphenyl]-piperidon-(4), C₂₁H₂₁O₅N, Krystalle aus Methanol, F. 172—174°; Ausbeute 46%; C₂₁H₂₁O₅N + HCl, Krystalle aus Essigsäure, F. 222—224°. — 1.3-Dimethyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₁₉H₂₁ON, Krystalle aus Methanol, F. 130—131°; Ausbeute 40%; C₁₉H₂₁ON + HCl, Krystalle aus Essigester, F. 167—168°. — 1.3.3-Trimethyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₂₀H₂₃ON, Krystalle aus Methanol, F. 131—132°; Ausbeute 13%; C₂₀H₂₃ON + HCl, Krystalle aus Methanol + Essigester + Ae., F. 195—196°. — 1-Methyl-3-isopropyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₂₁H₂₅ON, Krystalle aus Methanol, F. 109—110°; Ausbeute 26%; C₂₁H₂₅ON + HCl, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 197—199°. — 1.3.5-Trimethyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₂₀H₂₃ON, Krystalle aus Methanol, F. 91—92°; Ausbeute 50%; C₂₀H₂₃ON + HCl, Krystalle aus verd. Methanol, F. 222—224°. — 4-Oxy-1.3.5-trimethyl-2.6-diphenylpiperidin, C₂₀H₂₅ON, aus vorst. Verb. durch Red. mit H₂ in 95%ig. A. bei Ggw. von PtO₂ unter Druck, Krystalle aus Methanol, F. 133—135°; Ausbeute 91%; C₂₀H₂₅ON + HCl, Krystalle aus Methanol, ist bei 300° noch nicht geschmolzen; Acetal, C₂₂H₂₇O₂N, F. 198—200°; C₂₂H₂₇O₂N + HCl, ist bei 300° noch nicht geschmolzen; Propionat, F. 151—153°; C₂₃H₂₉O₂N + HCl, F. 263—266°; Butyrat, F. 124—125°; C₂₄H₃₁O₂N + HCl, F. 248—250°. — 1-Methyl-3.5-diäthyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₂₂H₂₇ON, Krystalle aus Methanol, F. 110—111°; Ausbeute 30%; C₂₂H₂₇ON + HCl, Krystalle aus Methanol, F. 198—199°. — 1-Methyl-2.6-diphenylpiperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, C₂₄H₂₇O₆N, Krystalle aus Propylalkohol, F. 92—93°; C₂₄H₂₇O₆N + HCl, F. 196—199°. — 1.3.5-Trimethyl-2.6-di-p-anisylpiperidon-(4), C₂₂H₂₇O₃N, Krystalle aus Methanol, F. 132—134°; Ausbeute 18%; C₂₂H₂₇O₃N + HCl, Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 209—210°. — 4-Oxy-1.3.5-trimethyl-2.6-di-p-anisylpiperidin, C₂₂H₂₉O₃N + H₂O, F. 142—144,5°; C₂₂H₂₉O₃N + HCl, F. 246—251°; Acetal, C₂₄H₃₁O₄N, F. 222—226°; C₂₄H₃₁O₄N + HCl, F. 256—257°; Propionat, F. 171—173°; C₂₅H₃₃O₄N + HCl, F. 260—262°. — 1.3.5-Trimethyl-2.6-bis-[3.4-dimethoxyphenyl]-piperidon-(4), C₂₄H₃₁O₅N, Krystalle aus Propylalkohol, F. 148 bis 149°; Ausbeute 26%; C₂₄H₃₁O₅N + HCl, Krystalle aus Methanol + Ae., F. 166 bis 167°. — 1.3.5-Trimethyl-2.6-bis-[3.4-methylenedioxyphenyl]-piperidon-(4), C₂₂H₂₃O₅N, Krystalle aus Methanol, F. 69—75°; Ausbeute 47%; C₂₂H₂₃O₅N + HCl, Krystalle aus A., F. 228—229°. — 3.5-Dimethyl-1-äthyl-2.6-diphenylpiperidon-(4), C₂₁H₂₅ON, Krystalle aus Methanol, F. 135—136°, Ausbeute 6%; C₂₁H₂₅ON + HCl, Krystalle aus Methanol, F. 200—207°. — 3-Methyl-2.6-diphenyl-1-benzylpiperidon-(4), C₂₅H₂₅ON, Krystalle aus Methanol, F. 103—104°; Ausbeute 18%; C₂₅H₂₅ON + HCl, Krystalle aus Methanol, F. 157—159°. Die nachfolgenden 4-Oxy-4-phenylpiperidine wurden aus den entsprechenden Piperidonem mit C₆H₅MgBr in Ae. bei 0° gewonnen. 4-Oxy-3.5-dimethyl-2.4.6-triphenylpiperidin, C₂₅H₂₇ON (im Original irrtümlich C₁₉H₂₃ON), Krystalle aus Methanol, F. 137—139°; C₂₅H₂₇ON + HCl, Krystalle, F. 223—235°; Ausbeute 72%. — 4-Oxy-3.5-dimethyl-4-phenyl-2.6-di-p-anisylpiperidin, C₂₇H₃₁O₃N (im Original irrtümlich C₂₁H₂₇O₃N), Krystalle aus Methanol, F. 133—135°; C₂₇H₃₁O₃N + HCl, Krystalle, F. 212—215°; Ausbeute 82%. — 4-Oxy-1.3-dimethyl-2.4.6-triphenylpiperidin, C₂₅H₂₇ON (im Original irrtümlich C₁₅H₂₃ON), Krystalle aus Methanol, F. 155—156°; C₂₅H₂₇ON + HCl, Krystalle, F. 260—262°; Ausbeute 98%. — 4-Oxy-1.3.3-trimethyl-2.4.6-triphenylpiperidin, C₂₆H₂₉ON (im Original irrtümlich C₂₅H₂₅ON), Krystalle aus Methanol, F. 197 bis 199°; C₂₆H₂₉ON + HCl, Krystalle, F. 262—265°; Ausbeute 75%. — 4-Oxy-1.3.5-trimethyl-2.4.6-triphenylpiperidin, C₂₆H₂₉ON (im Original irrtümlich C₂₀H₂₅ON), Krystalle aus Methanol, F. 235—237°; C₂₆H₂₉ON + HCl, Krystalle, F. 307—309°; Ausbeute 95%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3853—55. Nov. 1948. Stanford, Calif., Univ.) 117.3361

C. E. Kaslow und Samuel Raymond, *Die Kondensation von Formaldehyd mit 6-Chinolinolderivaten*. Für die Synth. von Derivv. des *Methylen-bis-[6-methoxychinoly]-5)* (IV) wurde IV nach der Vorschrift von MONTI u. VERONA (Gazz. chim. ital. 62, [1932.] 878) aus *6-Methoxychinolin* (II) u. HCHO in konz. H₂SO₄ dargestellt. Das von den genannten Autoren aus *6-Oxychinolin* (I) mit HCHO in schwefelsaurer Lsg. gewonnene *Dioxino-(5.4-f)-chinolin* (X) liefert beim Erhitzen mit rauchender HCl *Bis-[6-oxychinoly]-5)-methan* (III). Das dabei als Zwischenprod. anzunehmende *6-Oxy-5-oxymethylchinolin* (VII) konnte als Diacetat gefaßt werden, wenn die Ringsprengung mit Acetanhydrid + konz. H₂SO₄ vorgenommen wurde. In ähnlicher Weise läßt sich *8-Nitro-6-oxychinolin* mit HCHO zu *6-Nitrodioxino-(5.4-f)-chinolin* (XI) kondensieren, das über *8-Nitro-6-acetoxy-5-acetoxy-methylchinolin* in *Bis-[8-nitro-6-oxychinoly]-5)-methan* verwandelt werden konnte. Bei der Oxydation von XI mit CrO₃ in Essigsäure resultiert der cycl. Esteräther IX. III u. VII verhalten sich bei der Nitrierung wie Diphenylmethane u. o-substituierte Phenole: Der Kernsubstituent wird durch die NO₂-Gruppe verdrängt. Durch Nitrierung von *6-Oxy-5-oxymethylchinolin* (VII) entsteht *5-Nitro-6-oxychinolin* (V).

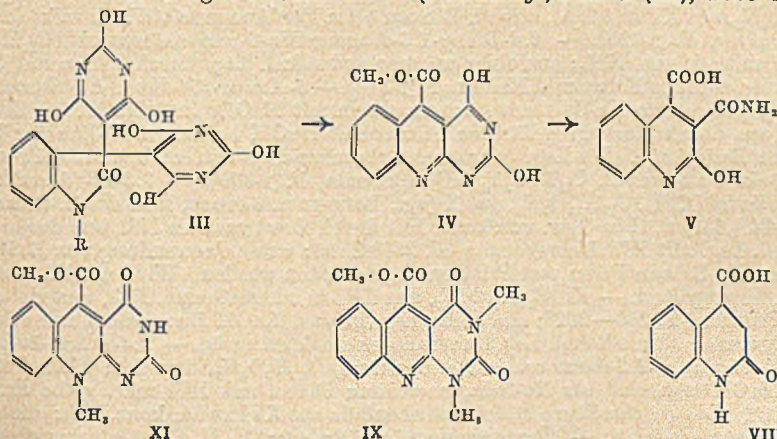


Versuche: *Methylen-bis-[6-methoxychinoly]-5)* (IV), C₂₁H₁₈O₂N₂, aus *6-Methoxychinolin* (II) u. 40%ig. Formalin in konz. H₂SO₄ bei Zimmertemp., Krystalle aus Bzl., F. 230°; *Sulfat*, Plättchen aus W., F. 265°. — *Methylen-bis-[6-oxychinoly]-5)-hydrobromid* (III), aus vorst. Sulfat beim Kochen mit 40%ig. HBr, hellgelbe Krystalle, lösl. in verd. NaOH, unlösl. in W. oder Säuren; *Diacetat*, F. 198—199°. — *5-Nitro-6-methoxychinolin* (VI), aus dem Sulfat von IV mit HNO₃ + H₂SO₄, Krystalle aus W., F. 104—105°; schm. gelegentlich bei 92—94° u. nach dem Wiedererstarren bei 105 bis 106°. — *6-Oxychinolin* (I), aus dem Disulfat von II beim Kochen mit konz. HBr, F. 189 bis 190°. — *Dioxino-(5.4-f)-chinolin* (X), aus dem Sulfat von I mit Formalin in H₂SO₄ bei Zimmertemp. neben dem Sulfat von III. Liefert beim Eindampfen mit konz. HCl auf dem Wasserbad III. — *Diacetat des 6-Oxy-5-oxymethylchinolins*, C₁₄H₁₃O₄N, aus X u. Acetanhydrid + konz. H₂SO₄ in Essigsäure bei 20°, bräunliche Nadeln aus 30%ig. A., F. 103,5—103,8°. — *6-Oxy-5-oxymethylchinolin* (VII), C₁₀H₈O₂N, aus vorst. Diacetat u. Na-Äthylat-Lsg., Krystalle + 2 H₂O aus verd. A., F. 139°. Die Lsgg. zers. sich beim Erhitzen. — *5-Nitro-6-oxychinolin* (V), aus VII beim Erhitzen mit verd. HNO₃, gelb, F. 135,8—136,2°. — *8-Nitro-6-oxychinolin*, aus *8-Nitro-6-methoxychinolin* beim Kochen mit 48%ig. HBr. — *6-Nitrodioxino-(5.4-f)-chinolin* (XI), C₁₇H₁₅O₄N₂, aus vorst. Verb. u. Trioxan in konz. H₂SO₄ bei Zimmertemp., Krystalle aus Methyläthylketon, F. 203,5 bis 204°. — *Diacetat des 8-Nitro-6-oxy-5-oxymethylchinolins*, C₁₄H₁₂O₆N₂, aus XI u. Acetanhydrid + konz. H₂SO₄ in Essigsäure bei Zimmertemp., hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 173—173,5°. — *8-Nitro-6-oxy-5-oxymethylchinolin* (VIII), C₁₀H₈O₄N₂, aus vorst. Diacetat u. Na-Äthylat-Lsg., gelbe Krystalle aus Ezl. + Ligroin, F. 97—99°; färbt sich beim Aufbewahren dunkelrot u. spaltet HCHO ab, dabei entsteht *Methylen-bis-[8-nitro-6-oxychinoly]-5)*, F. oberhalb 320°. Dieses Verb. entsteht auch aus VIII oder dessen Diacetat beim Kochen mit verd. K₂CO₃-Lösung. *Verb.* C₁₁H₆O₆N₂, aus XI bei der Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure bei 25—30°, Nadeln, F. 219—220°. Unlösl. in kalter, leichtlösl. in heißer Scdallösung. Gibt bei der Neutralisation wahrscheinlich *8-Nitro-6-oxychinolincarbonsäure-(5)* vcm F. 194—195°. — *Methylen-bis-[8-acetamino-6-methoxychinoly]-5)*, C₂₆H₂₄O₄N₂, aus *8-Acetamino-6-methoxychinolin* u. Formalin + konz. H₂SO₄, Nadeln aus Xylol, F. 298—299°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3912—14. Nov. 1948. Bloomington, Ind.)

David W. Mathieson und A. McCoubrey, *Nitrierung einfacher Heterocyklen*. Bei der Nitrierung von *1-p-Nitrophenyl-3,4-dihydroisochinolin* entsteht zu 80% das *7-Nitroderiv.* u. aus *1-p-Nitrophenylisochinolin* zu 85% *1-p-Nitrophenyl-5-nitroisochinolin*. (Nature [London] 162. 73. 10/7. 1948. Dagenham, Essex, May & Baker, Ltd.)

207.3420

F. E. King, T. J. King und G. B. Thompson, *Die Kondensation von Isatin und von 1-Methylisatin mit Barbitursäure*. Im Anschluß an früher (vgl. C. 1948, I. 1310) mitgeteilte Verss. zur Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Pyrimidinen zur Darst. von Diazaacridinen als Riboflavinantagonisten werden *Isatin* (I) (statt o-Aminobenzaldehyd) u. *Barbitursäure* (II) (als Pyrimidinderiv.) der von FRITZINGER modifizierten Chinolinsynth. nach FRIEDLÄNDER unterworfen. So ergab die Kondensation von I mit II in Ggw. von HCl *3,3-Di-(5-barbituryl)-oxindol* (III), wobei sich die



II als Deriv. der Malonsäure verhält (vgl. auch WALTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 1321; ZRIKE u. LINDWALL, C. 1936. I. 2942). Während die alkal. Verseifung von III (R = H) I u. II zurückliefert, konnte mit methanol. HCl *2,4-Dioxy-1,3-diazaacridin-5-carbonsäuremethylester* (IV) erhalten werden, dessen freie Säure gegen Alkalien stabil ist, aber unter Druck zu *2-Oxy-4-carboxychinolin-3-carbonsäureamid* (V) abgebaut wird; CONRAD u. REINBACH (Ber. dtsh. chem. Ges. 34. [1901.] 1339) erhielten unter diesen Versuchsbedingungen *2-Oxychinolin-3-carbonsäure*. Aus V konnten *2-Oxychinolin-3,4-dicarbonensäure* (VI), *2-Oxy-4-carboxychinolin-3-carbonsäuremethylester* (VII) u. durch Red. mit Zn *2-Ketotetrahydrochinolin-4-carbonsäure* (VIII) erhalten werden. IV u. die freie Säure liefern bei der längeren Einw. von äther. Diazomethan *2,4-Diketo-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-diazaacridin-5-carbonsäuremethylester* (IX). Analog konnte unter Einsatz von *1-Methylisatin* (X) über die gleichen Stufen der IV entsprechende *2,4-Diketo-10-methyl-2,3,4,10-tetrahydro-1,3-diazaacridin-5-carbonsäuremethylester* (XI), der intensiv gelb gefärbt ist, erhalten werden. — Die Darst. von *5-Oxy-* u. *5-Aminodiazaacridin* aus o-Nitrobenzoylmalonester konnte nicht durchgeführt werden. Im weiteren Verlauf wird die Darst. von Benzoylmalonsäureäthylester u. die Oxydation von Benzylbarbitursäure zu *5-Benzylidialursäure* (XII) beschrieben. Die Einw. von Acetamidin auf Äthoxymethylenbenzoylessigsäureäthylester liefert *5-Phenyl-2-methylpyrimidin-4-carbonsäureäthylester* (XIII).

Versuche: III-Monohydrat, C₁₅H₁₁O₇N₆·H₂O, aus I u. II durch Schütteln in W. mit konz. HCl als schwach cremefarbenes Pulver; nach dem Fällen aus einer bicarbonatalkal. Lsg. mit HCl mkr. Rhomboeder, F. 270°. Zers. sich in sd. W. unter Rückbildg. von I, β-Oxim, lange gelbe Nadeln, F. 218—219°, u. II, *5-Benzylidenverb.*, aus Essigsäure F. 258—259°. — IV, C₁₃H₉O₄N₃, aus III in sd. mit HCl gesätt. Methanol, nach dem Abkühlen als Nd., aus viel Essigsäure Platten, F. >320°. Die essigsäure Lsg. fluoresciert grün im UV; in Dioxan u. 2-Äthoxyäthanol ist die Fluorescenz blau. Aus der grün fluorescierenden gelben Lsg. des Na-Salzes, die mit verd. NaOH erhalten wird, kann das Salz C₁₃H₉O₄N₃Na·1,5H₂O, gelbe Nadeln, F. >310°, isoliert werden. — *2,4-Dioxy-1,3-diazaacridin-5-carbonsäure* (XIV), C₁₂H₇O₄N₃·H₂O, aus dem letztgenannten in sd. 2nNaOH zunächst als gelbes Na-Salz; nach dem Fällen mit HCl aus viel Essigsäure Prismen, F. >325°, verliert bei 100° 1/2 Mol Krystallwasser. Die Anwendung von konz. HCl für die Darst. dieser Säure aus III liefert die gleichen fluorescierenden Produkte. — IX, C₁₅H₁₃O₄N₂, aus XIV in Ac. mit Diazomethan bei Zimmertemp. als

schwach gelbe M., aus Methanol oder verd. Essigsäure Nadeln, F. 220°. — V, C₁₁H₉O₄N₂, aus IX mit 20%ig. NaOH bei 180°, aus der bicarbonatalkal. Lsg. mit HCl mkr. Prismen, F. 245° Zers., verfärbt sich bei 200°. — 2-Oxy-3-carboxyamidochinolin-4-carbonsäure-äthylester, C₁₃H₁₂O₄N₂, aus V in sd. 3%ig. alkoh. HCl; nach dem Verdünnen mit W. mikrokristallines Pulver, F. 258° Zers., lösl. in wss. Soda u. alkoh. HCl. — VI, C₁₁H₇O₅N (vgl. ZRIKE u. LINDWALL, l. c.), aus dem letztgenannten in 40%ig. H₂SO₄ bei 0° mit gesätt. wss. NaNO₂, nach dem Verdünnen mit W., aus W. F. >325°. — 2-Oxytetrahydrochinolin-4-carbonsäure, C₁₀H₉O₃N, aus VI in Essigsäure mit Zn-Staub auf dem Wasserbad, aus W. F. 219° (vgl. ZRIKE u. LINDWALL, l. c.). — 2.4-Dioxy-1.3-diazaacridin-5-carbonsäurechlorid (XV), C₁₂H₉O₃N₃Cl, aus XIV in sd. SOCl₂, nach dem Abdampfen des SOCl₂, F. 250°, kann aus Dioxan u. Essigsäure kryst. werden. Liefert mit Methanol IV. — 2.4-Dioxy-1.3-diazaacridin-5-carbonsäureäthylester, C₁₄H₁₁O₄N₃, aus XV in sd. A., aus sd. Dioxan beim Verdünnen mit W. als mikrokristallines Pulver, F. >320°. — 2.4-Dioxy-1.3-diazaacridin-5-carbonsäureamid, C₁₂H₉O₃N₃, aus XV mit sd. wss. NH₃; aus einer warmen sodaalkal. Lsg. durch Fällen mit CO₂ u. Krystallisieren aus Formamid Nadeln, F. >310°. — 5-Amino-2.4-dioxy-1.3-diazaacridin, C₁₁H₉O₂N₄, aus dem Na-Salz des letztgenannten mit NaOBr in 2nNaOH bei Zimmer-temp., aus dem tieforange gefärbten Filtrat mit NaOH bei 80° u. Fällen der kalten Lsg. mit Essigsäure. Die Lsg. in warmem Formamid gelatiniert beim Abkühlen; aus 2nHCl ein Chlorhydrat, C₁₁H₉O₂N₄·HCl, Prismen, F. >300°. — 3.3-Di-(5-barbituryl)-1-methylindol (XVI), C₁₇H₁₃O₇N₅, aus X (vgl. BOROHE u. JACOBS, Ber. dtsh. chem. Ges. 47. [1914.] 361) u. II in Ggw. von konz. HCl durch Erwärmen als Nd., aus der bicarbonatalkal. Lsg. mit HCl Rhomboeder, F. 250° Zers.; unter Verwendung von Essigsäure kann ein Na-Salz in Form von Prismen abgeschieden werden. Wird wie III in sd. W. in X u. II gespalten. — XI, C₁₄H₁₁O₃N₃, aus XVI in sd. methanol. HCl, aus viel sd. W. gelbe Prismen, F. 280—282°; die gelbe Lsg. in wss. NaOH fluoresciert nur schwach, die essigsäure u. die alkohol. Lsg. fluorescieren stark gelbgrün. — 2.4-Diketo-10-methyl-2.3.4.10-tetrahydro-1.3-diazaacridin-5-carbonsäure, C₁₃H₉O₄N₃, aus dem Methylester in sd. 2nNaOH zunächst als Na-Salz, nach dem Fällen mit HCl mkr. gelbe Prismen, F. >300°. Die gleiche Säure bildet sich ebenfalls aus XVI in sd. konz. HCl; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. — Benzoylmalonsäureäthylester, C₁₄H₁₆O₅, als schwach gelbes opaleszierendes Öl vom Kp._{0.03} 186°, neben wenig Dibenzoylmalonsäureäthylester, C₂₁H₂₀O₆, aus Na-Malonester mit Benzoylchlorid in Ae., Athylaminderiv., C₁₆H₂₃O₆N, aus A. + PAc. Nadeln, F. 92°. — XII, C₁₁H₁₀O₄N₂, durch Oxydation von 5-Benzoylbarbitursäure (vgl. KAST, Ber. dtsh. chem. Ges. 45. [1912.] 3124) mit Chromsäure in sd. Eisessig, aus W. Platten, F. 213—215° Zers. — XIII, C₁₅H₁₄O₂N₂, aus Äthoxymethylenbenzoylessigsäureäthylester (vgl. FEIST, DELF u. LANGENKAMP, Ber. dtsh. chem. Ges. 59. [1926.] 2958) u. Acetamidinchlorhydrat in Ggw. von Alkoholat in sd. A., Kp._{0.04} 115°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 552—56. Mai. Oxford, Dyson Perrins Lab.)

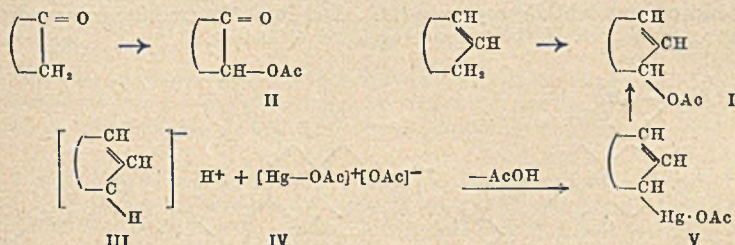
A. A. Rjabinin, Über den Bau des Alkaloids aus *Smirnovia turkestanica* BGE. (Vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) [1947.] 2265.) Das allein (Karakumgegend) oder zu gleichen Teilen mit *Sphärophysin*, (CH₃)₂CHCH=CHNH(CH₂)₄NH·C(NH)NH₂, (Ferganatal) vorkommende u. als *Pikrat* isolierte Alkaloid *Smirnovin* wird in saurem u. alk. Medium weitgehend gespalten, z. B. mit Ba(OH)₂ in *Isopropylvinylputrescin*, mit verd. Mineralsäuren in *Agmatin*, NH₂(CH₂)₃NH·C(NH)NH₂, u. *Isosphärophysin*, (CH₃)₂CHCH=CHN(C[NH]NH₂)(CH₂)₄NH₂. Zur Erhaltung des Mol. bei der Hydrolyse hydrolysierte Vf. *Dihydrosmirnovin-pikrat* fast quantitativ zu *Dihydrosphärophysin* u. Essigsäure. *Smirnovin* ist somit eins der 4 möglichen Isomeren von *Acetylsphärophysin*, offenbar ein Deriv. von *Sphäro-* oder *Isosphärophysin*, die sich während der Hydrolyse isomerisieren.

Versuche: *Smirnovinmonopikrat*, C₁₂H₂₃ON₄·C₆H₅O₂N₃, aus dem wss. Auszug von 8 kg trockner oberird. Pflanzenteile durch Extraktion mit wss. Aceton, große prächtige goldige Nadeln, F. 153—154° (korr.), Ausbeute 43 g. Andere Salze u. die freie Base waren nur als amorphe harte MM. gewinnbar. Aus 2 g vorst. Verb., 2 Stdn. mit 200 cm³ 5%ig. HCl (oder 20%ig. HCl bzw. 10%ig. H₂SO₄) gekocht u. zur Trockne verdampft, 0,86 g *Agmatindipikrat*, C₅H₁₄N₄(C₆H₅O₂N₃)₂, große dunkelgelbe Nadeln aus A. u. sd. W., F. 241,5—242,5° (Zers.); aus den eingedampften alkoh. u. wss. Mutterlagen, mit A. aufgenommen, mit Ae. gefällt u. in sd. A. gelöst, 0,21 g *Isosphärophysin-dipikrat*, C₁₀H₂₂N₄(C₆H₅O₂N₃)₂, gelbe Tafelchen aus A., F. 184—184,5° (korr.). — *Dihydrosmirnovin-pikrat*, C₁₂H₂₃ON₄·C₆H₅O₂N₃, aus 5 g *Smirnovin-pikrat* u. H₂SO₄ in A., das Sulfat mit Ae. gefällt, die Sulfatlsg. mit Ba(OH)₂ neutralisiert u. 2 Stdn. nach ADAMS mit 0,7 g PtO₂ hydriert, große gelbe Nadeln aus A., F. 148,5—149,5° (korr.). Ausbeute 4,2 g. 3,7 g vorst. Verb. gibt man wie zuvor in eine 1%ig. H₂SO₄ enthaltende

Sulfatlg., dest. 9 Stdn. mit Wasserdampf, isoliert aus dem Destillat 0,47 g Ag-Acetat u. aus dem mit Ba(OH)₂ neutralisierten Rückstand 4,6 g *Dihydrosphärophysinidipikal*, gelbe Nadeln aus A., F. 153,5—154,5°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 61. 317—20. 11/7. 1948. Botan. Komarow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 391.3700

Georges Dupont, *Über die Autoxydation der Pinene*. Die Autoxydation wird unter Zuhilfenahme der Theorie freier Radikale erklärt. Die Initiierung der Rk. erfolgt durch ein freies Radikal A', das unter der Wrkg. von O₂ entstehen kann u. das mit der zur Autoxydation fähigen Verb. RH in Rk. tritt nach: A' + RH → AH + R', wobei ein neues Radikal R' entsteht, das 1 Mol. O₂ zu binden vermag unter Bldg. des Radikals R-O-O', welches in gleicher Weise wie A' reagiert: R' + O=O → R-O-O'; R-O-O' + RH → R-O-OH + R'. Das Hydroperoxyd R-O-OH wirkt in gleicher Weise als Startmittel wie z. B. Benzoylperoxyd, indem es durch Zerfall nach: R-O-OH → RO' + OH' freie Radikale bildet. Kettenabbruch erfolgt durch freie H-Atome nach: R' + H' → RH, R-O' + H' → ROH. Mit Hilfe dieser Anschauungen wird die Entstehung von Verbenol, Vorbenenol, Sobrerol u. einem Oxypolymeren aus α-Pinen u. die die von Pinocarveol u. Myrtenol aus Nopinen erklärt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 838—41. Juli/Aug. 1948.) 407.2255

Wilhelm Treibs, *Oxydation von Olefinen und Ketonen mit Mercuriacetat*. Unter Mitarbeit von H. Bast wurde gefunden, daß sich Olefine, wie *Cyclopenten*, *Cyclohexen*, *1-Methylcyclohexen*, Δ¹- u. Δ³-*Menthen* u. Ketone, wie *Cyclopentanon*, *Cyclohexanon*, *Menthon*, *Carvomenthon* u. *Pulegon*, mit den Mercurisalzen von Carbonsäuren oberhalb



120° unter Hg-Abscheidung in Ausbeuten von 30—75% zu den *Acylestern* der entsprechenden α,β-ungesätt. *Alkohole* I bzw. der α-*Ketole* II umsetzen. Für den Mechanismus wird angenommen, daß das aus dem Olefin durch therm. Abspaltung eines Protons entstandene Anion III das Kation IV aufnimmt u. die dabei entstandene Hg-Verb. V unter Verlust von Hg in I übergeht. (Forsch. u. Fortschr. 24. 5. Nov. 1948. Leipzig, Univ.) 179.2236

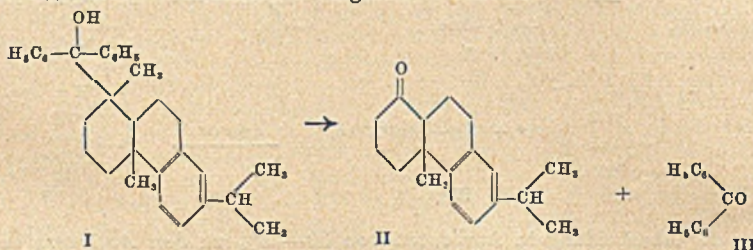
Maurice Pesze und Maurice Herbain, *Reaktionsungleichmäßigkeiten der Carbonylgruppe in der Sterinreihe*. *Ketosterine* geben mit m-Dinitrobenzol u. o-Nitrobenzaldehyd Farbrkk., die für die Einzelindividuen dieser Reihe charakterist. sind. Die in regelmäßigen Zeitabständen, z. B. nach 1, 2 u. 3 Stdn., vorgenommene Unters. mit dem Elektrophotometer von MEUNIER gestattet, den Einfl. benachbarter Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe zu erkennen. Die Stellung der CO-Gruppe im Mol. bedingt verschiedenartige Kurven bei den erwähnten Messungen, wodurch eine Identifizierung der Struktur der Sterine ermöglicht wird. Die Färbungen der Reaktionsgemische, die den angewendeten Substanzmengen proportional sind, sind quantitativ auswertbar. Die Meth. ist auf zahlreiche Sterine u. *Sexualhormone* ausgedehnt worden. Die Meßergebnisse werden durch anschauliche Kurvenbilder verdeutlicht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 104—08. Jan./Febr. 1948. Paris, Services Sci. Roussel.) 407.3950

Karl J. Sax, Louis Dorfman und Seymour Bernstein, *Der optische Drehwert von Epiergostanol*. Vf. fanden in guter Übereinstimmung mit früheren Angaben für *Ergostanol* eine Drehung von +15,3°, während sie beim *Epiergostanol* (I) einen Wert von +16,9° feststellten, der höher liegt als früher berichtet (REINDEL u. DETZEL, Liebigs Ann. Chem. 475. [1929.] 78 sowie WINDAUS, Liebigs Ann. Chem. 477. [1930.] 268). Entgegen der Behauptung von BERNSTEIN, HICKS, CLARK u. WALLIS (J. org. Chemistry 11. [1946.] 646) ist damit bewiesen, daß die beiden Diastereomeren der Regel gehorchen, wonach bei den Steroiden die C₃-α-Form einen höheren positiven Drehwert aufweist als die entsprechende β-Form. Ferner wird angenommen, daß der von BERNSTEIN u. Mitarbeitern für die Berechnung des Drehwertes von I zugrunde gelegte Et-Wert in-

korrekt ist. Mit *Epistigmastanol*, $[\alpha]_D = +25^\circ$, als Standardsubstanz (an Stelle von *Epicholestanol*) berechnet sich E_t zu 0 u. die Drehung von I zu $+19,1^\circ$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2607. Juli 1948. Pearl River, N. Y., American Cyanamid Co., Lederle Labor. Div.) 405.3950

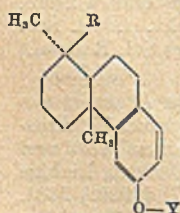
Léon Velluz, André Petit, Georges Michel und Geneviève Rousseau, *Über ein nicht photochemisches Stadium bei der Bildung von Calciferol*. Die Vff. beobachteten, daß der Geh. an *Vitamin D₂* in Restlsgg. bestrahlten *Ergosterins* sich mit der Zeit, selbst in Abwesenheit von Licht, erhöht. — Eine 1,25%ig. äther. *Ergosterin*lsg. wird mit einem Mg-Funkenbogen 2 Stdn. lang bestrahlt. Der Ae. wird bei niedriger Temp. abdest. u. das Harz mit kaltem A. behandelt. Die alkoh. Lsg. wird unterhalb 25° abdestilliert. Der Rückstand wird in 3 Voll. Bzl. gelöst, unter dem Rückflußkühler 2,5 Stdn. im Dunkeln erhitzt u. daraus als Dinitrobenzoat das *Calciferol* isoliert. Die nicht erhitzte Lsg. wies 11, die erhitzte 43% *Calciferol* auf. Teilt man die acet. Lsgg. der Dinitrobenzoate aus der Lsg. des nicht erhitzten Harzes u. bewahrt einen Teil im Eissschrank auf, den anderen 2 Tage lang bei 40° , so erhält man 10 bzw. 29% *Calciferol*. Analoge Beobachtungen wurden mit dem *Vitamin D₃* durch Verwendung des 7-*Dehydrocholesterins* gemacht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1287—89. 19/4. 1948.) 339.4000

Harold H. Zeiss, *Studien an Harzsäuren*. II. Mitt. *Die Oxydation von Diphenyl-tert.-dehydroabietinol*. Ein postulierter Mechanismus. (I. vgl. C. 1948. I. 113.) Die Oxydation des tert. Alkohols *Diphenyl-tert.-dehydroabietinol* (I) zu dem cycl. Keton 1-Keto-12-methyl-7-isopropyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren (II) wird beschrieben, bei welcher der Oxydation keine H-Abspaltung (zum Olefin) vorausgehen kann. Als Nebenprod. entsteht *Benzophenon* (III). Der Reaktionsmechanismus wird an Hand der elektronentheoret. Verhältnisse eingehend erläutert.



Versuche: Oxydation bei 80° (optimale Temp.). 85 g I werden in 300 cm^3 Eisessig tropfenweise mit einer Lsg. von 103 g CrO_3 in W. u. Eisessig unter Rühren während $1\frac{1}{2}$ Stdn. versetzt, die M. 3 Stdn. unter Erhitzen verrührt, die Essigsäure bei vermindertem Druck abdest., der Rückstand mit SO_2 u. H_2SO_4 behandelt, mit Ae. extrahiert, die äther. Lsg. getrocknet, eingedampft, der Rückstand destilliert. 1. Fraktion besteht aus III (als *Dinitrophenylhydrazon* identifiziert), 2. Fraktion aus II (Reinigung über das *Bisulfidadditionsprod.* u. mit GIRAUD-Reagens T), Kp. $208\text{—}212^\circ$, $[\alpha]_D^{23} = 46^\circ$ (4%ig. alkoh. Lsg.), $n_D^{23} = 1,5572$, $D_4^{23} = 1,0582$; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. $176,5\text{—}177^\circ$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 858—60. Febr. 1948. Paterson, N. J., Ridbo Laborr., Inc.) 320.4050

Harold H. Zeiss, Chester E. Slimowicz und Varsenig Z. Pasternak, *Studien an Harzsäuren*. III. Mitt. *Eine direkte Reduktion von Podocarpinsäure*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Konst. der natürlich vorkommenden *Podocarpinsäure* (I) läßt diese Säure als sehr



- I R = COOH, Y = H
 II R = CH₂OH, Y = H
 III R = COOCH₃, Y = CH₃
 IV R = COCl, Y = CH₃
 V R = CH₂OH, Y = CH₃

günstiges Ausgangsmaterial für die Synth. von Verb., die strukturellen u. vielleicht auch physiol. Ähnlichkeit mit Östradiol haben, erscheinen. Eine solche Verb. ist das bisher unbekannte *Podocarpinol* (II), das durch Red. von I mittels Li-Al-Hydrids in 56%ig. Ausbeute gewonnen werden kann. Ingleicher Weise ergeben *O-Methylpodocarpinsäure-methylester* (III) u. -chlorid (IV) *O-Methylpodocarpinol* (V). — Wenngleich die Reduktionsgeschwindigkeit gering ist, wird die Red. dieser der cis-Reihe (C₁) angehör-

den Verb. offenbar durch ster. Effekte nicht allzusehr behindert.

Versuche: Man rührt in eine unter völligem Feuchtigkeitsausschluß befindliche Lsg. von 8 g Li-Al-Hydrid in 300 cm^3 Ae. tropfenweise 7 g I, gelöst in 150 cm^3 Ae.,

ein, gibt nach 4 Tagen Eis u. verd. H₂SO₄ zu u. isoliert aus den äther. Anteilen II, F. 178—179°. Verätherung mit Dimethylsulfat zu V, F. 90—91°, das auch aus III u. IV mit Li-Al-Hydrid hergestellt werden kann. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1981—82. Mai 1948.) 320.4050

Eml Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1948. (1463 S.) \$ 85,—.

F. Radt, Elsevier's encyclopedia of organic chemistry. New York: Elsevier. 1948. (1289 S.) \$ 104,—.

Robert Stelzner, Literatur-Registrierung der organischen Chemie, geordnet nach M. M. Richters Formelsystem Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1948. (7786 S.) \$ 300,—.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

R. Bauch, *Irreversible Chromosomenschädigungen durch Trypaflavin*. (Vgl. C. 1948. II. 1198.) Vf. verglich die zellschädigende Wrkg. der Colchicingruppe u. des Trypaflavins (I) bei Zwiebelwurzeln. Während die ersteren typ. Spindelgifte sind, ist I als Chromosomengift zu bezeichnen. Die Spindel wird bei der Mitose n. gebildet, aber die Chromosomen verkleben wegen Änderung ihres kolloidchem. Zustandes. Diese Schädigung kann nicht nur während der Teilung, sondern auch in den Ruhekernen erfolgen, sie ist irreversibel u. geht durch alle folgenden Mitosen weiter. I wirkt schon in Konz. von 1:5·10⁵ u. 1:10⁶ bei 3std. Behandlung der Wurzeln. Außer Pseudoamitosen treten auch Chromosomenfragmentationen mit Bldg. von Kleinkernen auf. Das ganze Bild hat große Ähnlichkeit mit dem Primäreffekt der Strahlenschädigung. (Planta 35. 536—54. 1948.) 273.4101

N. W. Riehl, *Energiewanderung und ihre Rolle in biologischen Prozessen*. Übersicht über eine neue Betrachtungsweise der Energieübertragung in der belebten u. unbelebten Natur. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 35. 186—211. Juni 1948.) 421.4102

V. E. Cosslett, *Berylliumfilme als Objektträger für elektronenmikroskopische Untersuchungen von biologischen Präparaten*. Vf. schlägt für die Filme, die als Objektträger für die elektronenmikroskop. Unters. dienen, Be vor; auf Grund seines geringen spezif. Gewichtes u. seiner niedrigen Atomzahl ist die Durchlässigkeit die gleiche wie bei organ. Objekten. Darum wird der Be-Film bes. für die Unters. von biolog. Präpp. empfohlen. Ein Verf., um Be-Filme direkt auf dem Objekt zu bilden, wird beschrieben. Eine abgeänderte Meth. besteht darin, daß zuerst der Film geformt u. dann das Objekt darauf deponiert wird. Diese Meth. gibt aber einen weniger guten Kontrast. Einige elektronenopt. Bilder werden wiedergegeben, welche biolog. Objekte zeigen, die auf den beschriebenen u. empfohlenen Be-Filmen aufgebracht worden sind. Es wird bes. betont, daß feine Einzelheiten der Objekte gut sichtbar sind (z. B. Geißeln der Bakterien). (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 239—45. Aug. 1948. Cambridge, England, Imperial Chemical Industries Res. Fellow, Cavendish Labor.) 317.4102

I. Hieger, *Fortschritt der Krebsforschung*. Kurzer Auszug aus dem 24. Jahresbericht des BRITISH EMPIRE CANCER CAMPAIGN, in dem ein Teil der neueren Ergebnisse auf dem Gebiet der Krebsforschung gestreift wird. (Nature [London] 161. 385—86. 13/3. 1948.) 120.4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

Richard L. Coppedge, Albert Segaloff, Herbert P. Sarett und Aaron M. Altschul, *Cozymase als Teil des östrogeninaktivierenden Systems der Leber*. Während Leberschnitte befähigt sind, natürliche Östrogene zu inaktivieren, wird dies mit Leberbrei nicht erreicht. Offenbar ist ein instabiler u. vielleicht enzymempfindlicher Stoff vorhanden. Es konnte gezeigt werden, daß es sich dabei um Cozymase (Diphosphopyridinnucleotid) handelt. Gibt man zu dem Leberbrei einen Kochsaft, welcher durch 10 Min. langes Kochen von in heißer physiol. NaCl-Lsg. geschnittenen Leberschnitten erhalten wurde, so erfolgt auch mit Brei die Inaktivierung. (J. biol. Chemistry 173. 431—32. März 1948. New Orleans, Tulane Univ., School of Med.) 256.4210

E. C. Slater, *Ein für die Reduktion des Cytochroms c durch Cytochrom b erforderlicher Faktor im Herzmuskel*. Aerobe Behandlung des Herzmuskelpräp. mit 2,3-Dimercaptopropanol (BAL) (I) in Ggw. eines Überschusses von Cytochrom c blockiert die Bernsteinsäure (II)-Oxydation vollständig, ohne die Bernsteinsäuredehydrogenase (III) im THUNBERG-Vers. zu beeinflussen. Nach Oxydation von mehr als 1/2 des I wird III, wahr-

scheinlich durch das Oxydationsprod. aus I partiell gehemmt, wahrscheinlich durch Rk. mit den SH-Gruppen von II. Unter anaeroben Bedingungen, die eine Oxydation von I ausschlossen, fand keine Hemmung von III statt. H₂O₂, das bei der Oxydation von I entsteht, war nicht für die Wrkg. von I verantwortlich zu machen. Bedingungen, unter denen durch I eine vollkommene Hemmung des *Bernsteinsäureoxydasesyst.* eintrat, ließen die Oxydation von *Ascorbinsäure*, *Hydrochinon* oder *p-Phenylendiamin* durch den Herzmuskel in Ggw. von überschüssigem *Cytochrom c* intakt. Auch spektroskop. ließ sich keine Beeinträchtigung der *Cytochrome b*, *a* u. *a₂* nachweisen, wenn zur Red. Hydrosulfit verwendet wurde. Nach Zugabe von II wurde jedoch in Ggw. von I die Oxydation von *Cytochrom b* durch *Cytochrom c* gehemmt. *Cytochrom b* war jedoch weiter durch *Methylenblau* oxydabel. Abnahme des Gesamthämatingeh. weist auf Zerstörung einer Hämatinverb. durch I hin, die im Cytochromoxydasesyst. zwischen *Cytochrom c* u. *b* geschaltet scheint. Diese Hämatinverb. ist vielleicht ident. mit dem Faktor X von BACH (vgl. Biochemic. J. 40. [1946.] 229). (Nature [London] 161. 405—06. 13/3. 1948. Cambridge, Univ., Molteno-Inst.) 120.4210

W. W. Wainio, S. J. Cooperstein, S. Kollen und B. Eichel, *Die Darstellung einer löslichen Cytochromoxydase*. Der unlösl. Oxydasekomplex von KEILIN u. HARTREE kann durch Zusatz von Natriumdesoxycholat (WAINIO, C. 1948. II. 90) aufgespalten werden (vgl. HAAS, C. 1944. I. 1289). Hierfür werden weitere Einzelheiten angegeben. NaCN, NaN₃ u. CO hemmen in Abwesenheit von Licht diese Oxydase. (J. biol. Chemistry 173. 145—52. März 1948. New York, Univ., Coll. of Dentistry.) 256.4210

Harold Baer, *Die Hemmung der Brenztraubensäureoxydase durch Protoanemonin*. *Protoanemonin* (BAER u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 162. [1946.] 65) hemmt die Oxydation der Brenztraubensäure durch intakte Zellen von *Proteus vulgaris*; die Wrkg. von zollfreiem Enzym wird nicht beeinflusst. Wird jedoch der Proteinteil des Enzyms mit diesem Reagens behandelt, so wird das Enzym teilweise inaktiviert; aber das Enzym kann durch das Coenzym geschützt werden, wenn dieses vor dem Hemmstoff zugesetzt wird. — Jodessigsäure u. p-Chlorquecksilberbenzoesäure wirken analog auf das zellfreie Enzym, wogegen Fluorid nicht hemmt. Die Hemmung des von Coenzym freien Proteins durch diese beiden Substanzen wird durch „BAL“ rückgängig gemacht. (J. biol. Chemistry 173. 211—15. März 1948. New York, Columbia Univ.) 256.4210

Alfred Pope und Christian B. Anfinsen, *Histochemische Verteilung der Peptidase-wirksamkeit im Zentralnervensystem der Ratte*. Die Spaltung von d.l-Alanylglycin erfolgt durch Extrakt aus Gehirn u. Kleinhirn der Ratte rascher als durch Extrakte aus Hirnstamm oder Rückenmark. Die Höhe der Wirksamkeit scheint zusammenzuhängen mit der Zahl der Nervenzellen in der betreffenden Gewebeprobe. (J. biol. Chemistry 173. 305—11. März 1948. Boston, Harvard Med. School; Waverley, Mass., McLean Hospital.) 256.4210

Robert O. Stafford und William B. Atkinson, *Einfluß der Fixierung mit Alkohol und Aceton sowie des Einbettens in Paraffin auf die saure und die alkalische Phosphatase der Rattengewebe*. Saure Phosphatase (I) wird durch Fixieren der Präpp. mit A. oder Aceton stärker gehemmt als die alkal. Phosphatase (II), wobei A. weniger hemmend wirkt als Aceton. Nach Einbetten in Paraffin verbleiben 5% I u. 20—30% II. (Science [New York] 107. 279—81. 12/3. 1948. Univ. of Wisconsin.) 256.4210

Elsa Wicklund, *Verteilung der alkalischen Phosphatase in den Eiern eines Seiegels*. Bei den Oocyten von *Paracentrotus lividus* Lm. ist die Phosphatase (I) lokalisiert im Kernkörperchen u. in der Membran. — In reifen unbefruchteten Eiern gibt eine einheitliche Schicht von Körnchen starke I-Reaktion. Der periphere Teil des Kernes enthält ebenfalls I. — In befruchteten Eiern ist der Geh. an I beträchtlich höher als in unbefruchteten Eiern. Das Enzym findet sich in zahlreichen Körnchen, die im Cytoplasma verteilt sind. Es besteht keine besondere Anhäufung in der Rindenschicht. Die außerordentliche Steigerung der I erfolgt bei der Befruchtung wenige Min. nach Befruchtung der Spermatozoen. (Nature [London.] 161. 556. 10/4. 1948. Stockholm, Univ.) 256.4210

Charles H. Lack, *Staphylokinase: ein Aktivator der Plasmaprotease*. Bisher wurde angenommen, daß die Lsg. von Fibrin Klumpen durch Staphylokokken auf einem Fibrinolyse der Bakterien beruht. Es wird gezeigt, daß die Bakterien nicht ein wahres Fibrinolyse bilden, sondern eine Kinnase, welche *Staphylokinase* genannt wird. — Es wird darauf hingewiesen, daß *Plasminogen* bzw. *Plasmin* in Amerika als *Profibrinolyse* bzw. *Fibrinolyse* bezeichnet werden. (Nature [London.] 161. 559—60. 10/4. 1948. Elstree, Herts., Lister Inst. of Preventive Med.) 256.4210

Harold H. Buskirk, Alice M. Bergdahl und R. A. Delor, *Enzymatische Verdauung von Proben für die mikrobiologische Bestimmung der Pantothensäure*. In den meisten

Materialien ist die Pantothenensäure (I) zum großen Teil fest gebunden u. wird dann von dem Testorganismus nicht verwertet. Zur Freilegung verwendet Vf. (J. biol. Chemistry 145. [1942.] 707) das Präp. *Mylase P* der WALLERSTEIN-LABORATORIES NEW YORK. Es wird eine Meth. zur Best. der Wrkg. dieses Prod. angegeben. Die Enzymmenge ist bei der Freilegung wichtiger als eine etwaige längere Dauer der Einwirkung. Man läßt 0,4 g *Mylase P* auf 0,4 g in einem Vol. von 11 ml des zu untersuchenden Prod. 2 Stdn. bei pH 4,2—4,5 u. 55° einwirken. Nach Verdünnen auf 250 ml wird filtriert. Bei quantitativen Bestimmungen ist die in der *Mylase* enthaltene Menge I zu berücksichtigen. (J. biol. Chemistry 172. 671—75. Februar 1948. Kalamazoo, Upjohn Co.) 256.4210

Henry Tauber, The chemistry and technology of enzymes. New York: Wiley. 1948. (558 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 7,50.

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Hubert S. Loring und James L. Fairley jr., *Wachstumsfördernde Wirksamkeit des Guanins für den purinlosen Neurospora-Stamm 28610*. Die Mutante 28610 des Schimmelpilzes *Neurospora* wächst nicht im Grundnährmedium (I) nach Zusatz von *Guanin* (II). Fügt man jedoch II u. *Adenin* (III) zu I, so ist das Wachstum stärker als mit III allein. Die Mutante kann also nicht zum III-Nachw. benutzt werden, ohne daß man die II-Anwesenheit kennt. Es scheint so, als ob III teilweise in II umgewandelt wird, wenn es allein dem Nährmedium zugefügt wird. (J. biol. Chemistry 172. 843—44. Febr. 1948. Palo Alto, Calif., Stanford Univ., Dep. of Chem., School of Med.) 197.4310

Hans v. Euler und Maire Jaarma, *Gleichzeitige Wirkungen wachstumsfördernder und bakteriostatischer Stoffe*. (Vgl. C. 1949. II. 224.) Die bisher beobachteten Einflüsse anderer Verbb. u. des pH auf die Beständigkeit u. Aktivität des *Streptomycins* (I) werden kurz zusammengestellt u. die zur Deutung dieser Wrkkg. in Betracht kommenden Vorgänge besprochen: Blockierung der Bindungsstellen des als Co-Enzym wirkenden Wuchsstoffes (II) (Verdrängungstheorie); Beeinträchtigung der I-Wrkg. in Abwesenheit von Bakterien durch Bindung von I an II oder Oxydation des I; unspezif. Erhöhung der Bakterienresistenz gegenüber I oder der Virulenz durch II; Schutz der Bakterienenzyme durch II. — Im einzelnen werden folgende Systeme untersucht: I-*p-Aminobenzoessäure* (III)-*Streptococcus haemolyticus*: kein Antagonismus I:III; dasselbe gilt für I-III-*Staphylococcus aureus* u. *Proteus vulgaris*; I-*Ribonucleinsäure* (IV)-*S. haemolyticus* u. *S. aureus*: geringer Einfl. der IV auf I-Wirksamkeit; *Penicillin* (V)-III-*P. vulgaris*: keine Hemmung; „Sulfonamid“-III-*P. vulgaris*: Hemmung. — Das Wurzelwachstum der Kresse, des Roggens u. der Gerste wird durch I deutlich gehemmt. Diese Hemmung wird durch IV, durch Wurzelpreßsaft, Wurzel- u. Zwiebelextrakte, nicht dagegen durch III aufgehoben. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 25. Nr. 7. 1—19. März 1948. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forschung. — [Original deutsch.] 197.4320

J. C. LoCicero, D. E. H. Frear und H. J. Miller, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur und fungicider Wirkung in einer Reihe substituierter und unsubstituierter Pyridiniumhalide*. Zur Feststellung einer Beziehung zwischen Kettenlänge u. Giftigkeit gegenüber Pilzen wurden *Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Cetyl-, Octadecylpyridiniumchlorid* sowie fünf *Dodecyl-2-alkylpyridiniumbromide* u. vier *Dodecyl-4-alkylpyridiniumbromide* neben *Dodecylpyridiniumbromid* (I) selbst dargestellt u. ausgetestet. Die Ausprüfung geschah an Konidien von *Sclerotinia fructicola*, *Venturia inaequalis* u. *Alternaria oleracea* u. den Schwärmsporen von *Phytophthora infestans* nach der in *Phytopathology* 33. [1943.] 327 beschriebenen Methode. — Die verwendeten Alkylchloride wurden aus den entsprechenden Alkoholen mit $SOCl_2$ gewonnen u. sorgfältig gereinigt, I mittels $HBr-H_2SO_4$. Die quaternären Verbb. wurden dargestellt aus den Alkylhaliden mit *Pyridin* bzw. den Alkylpyridinen bei 135—140° in 36 bis 48 Stdn. in Druckflaschen. Zur Reinigung wurden sie mit *Pae.* (Kp. 80°) u. *Pae.-Ac.* (75—85:25—15) extrahiert. Unter den Alkylpyridiniumchloriden zeigt die *Hexyl-*verb. die geringste Toxizität. Diese steigt bis zur C_{14} -Verb. an, um bei den C_{16} - u. C_{18} -Derivv. leicht abzufallen. I u. das entsprechende Chlorid unterscheiden sich kaum in ihrer Giftigkeit; V. *inaequalis* ist am empfindlichsten. — Beim Vgl. von *Dodecyl-2-äthyl-, -2-hexyl-, -2-heptyl-, -2-(3-octyl)-, -2-(2-methyloctyl)-pyridiniumbromid* mit I zeigten sich nur gegenüber *Phytophthora infestans* Unterschiede, wobei die Toxizität mit dem Mol.-Gew. ansteigt. In der Reihe I, *Dodecyl-4-butyl-, -4-amyl-, -4-(3-pentyl)-, -4-(5-nonyl)-pyridiniumbromid* steigt die Toxizität mit der Kettenlänge. Die Verbb. mit verzweigten Ketten haben gleiche Giftigkeit bei gleichen Mol.-Geww.; die Verzweigung hat keinen Einfluß. (J. biol. Chemistry 172. 689—93. Febr. 1948. Pennsylvania State College, Dep. of Agric. and biol. Chem. and Bot.) 197.4320

Milton Silverman, *Der Antagonismus zur antibakteriellen Wirkung des Atebrins*. Ebenso wie natürlich vorkommende Polyamine u. einige B-Vitamine den wachstumshemmenden Effekt des Atebrins (I) auf *Escherichia coli* aufhalten können (SILVERMAN u. EVANS, J. biol. Chemistry 154. [1944.] 521) sind dazu CaCl_2 u. MgCl_2 , die aus dem Versäuerungsrückstand von vordautem Lactalbumin (II) gewonnen wurden, imstande, die entsprechende Atebrin-antagonistische Wrkg. des II wird auf den Ca-Geh. zurückgeführt. — Ebenso wie zu I verhält sich Ca zu 1.1'-Dimethyl-2.2'-cyaninchlorid. (J. biol. Chemistry 172. 849—50. Febr. 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.)

197.4320

N. Grossowicz, *Glutamin ein Hemmungsstoff für Staphylococcus aureus*. Glutamin (I) zeigt eine spezif., hemmende Wrkg. auf *Staph. aureus*, die durch Folsäure u. durch Glutathion u. etwas weniger durch l-Glutaminsäure aufgehoben wird. dl-Glutaminsäure, dl-Asparaginsäure, l-Asparagin, dl-a-Aminoadipinsäure u. l-Pyrrolidincarbonsäure heben die Hemmung durch I nicht auf. Die Hemmung ist durch das Fehlen der Glutaminase, die I in Glutaminsäure umwandelt, zu erklären. (J. biol. Chemistry 173. 729—36. April 1948. Jerusalem, Palestine, Hebrew Univ., Dep. for Hyg. and Bacteriol.)

362.4320

O. v. Ploto, *Farbstoffbildung bei Actinomyceten*. Unterss. an 300 Stämmen aus verschied. Böden führten zur Einteilung der Actinomyceten hinsichtlich der Farbstoffbildung in eine rotgelbe, rotblaue, braune u. farblose Gruppe. In den beiden ersten fanden sich stets echte Farbstoffe: ein rotblauer (sauer = rot, alkal. = blau) fand sich reichlich im Mycel, wenig in der Kulturlsg. u. entstand am besten bei neutraler Rk. in einem Substrat mit Glykokollglycerin. Ein rotgelber Farbstoff bildete sich dagegen mehr in der Nährlsg. als im Mycel, u. zwar bei pH 8,5 u. Ggw. von KNO_3 + Dextrin. Günstig wirkte auch Zusatz eines wss. Maisextraktes u. (beim rotgelben Farbstoff) einer 5%ig. Na_2SO_4 -Lösung. (Naturwiss. 34. 190. 1947 [ausg. März 1948]. Göttingen, Univ., Inst. für Mikrobiol.)

273.4330

Richard L. Potter und C. A. Elvehjem, *Biotin und der Stoffwechsel von Lactobacillus arabinosus*. Die Vff. untersuchen, ob zwischen Biotin (I) einerseits u. Ölsäure (II) u. Asparaginsäure (III) andererseits Beziehungen bestehen u. welcher Art diese sind. Auf Grund von Zuwachsverss. auf Nährlsgg., deren Zus. aus Aminosäuren, Salzen, Glucose u. Wirkstoffen tabellar. angegeben wird, folgern die Vff., daß II u. III nahezu vollständig I für das Wachstum von *Lactobacillus arabinosus* ersetzen können. Der I-Bedarf zur III-Synth. ist wenigstens 10 mal so groß wie der für die anderen Funktionen des I. Jedoch wird unterhalb pH 5,8 in Ggw. von I keine III mehr gebildet, offenbar aus CO_2 -Mangel. Der II ersetzende Effekt des I ist pH -unabhängig. Zum Reaktionsmechanismus wird angenommen, daß I die Carboxylierung der Brenztraubensäure zu katalysieren scheint. (J. biol. Chemistry 172. 531—37. Febr. 1948. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.)

197.4330

V. Cardinal und Leslie R. Hedrick, *Mikrobiologische Auswertung von „corn steep liquor“ auf Aminosäuregehalt*. Unters. eines Musters von eingeeigtem „corn steep liquor“, wie es bei der Feuchtmahlung von Mais anfällt u. bei der Penicillinproduktion benutzt wird. Die Probe enthielt: Trockensubstanz 54,2 (%), Gesamt-N 8,7, Asche 20,6, Amino-N 2,9 vor u. 7,0 nach Hydrolyse, Milchsäure 26,0. Das pH war 3,7. Die biol. Auswertung der einzelnen Aminosäuren erfolgte mit Hilfe von *Lactobacillus arabinosus*, *Streptococcus faecalis* bzw. *Leuconostoc mesenteroides* nach Hydrolyse mit 6N HCl durch 18 Stunden. Es wurden gefunden in % des Gesamt-N: Leucin 5,86, Isoleucin 3,40, Valin 3,88, Glutaminsäure 7,97, Threonin 3,44, Lysin 3,97, Arginin 8,23, Histidin 6,78, Prolin 4,75, Phenylalanin 2,05, Methionin 1,07, Asparaginsäure 1,68, Cystin 1,22, Alanin 27,70, Tyrosin 0,74 u. NH_3 12,70. (J. biol. Chemistry 172. 609—12. Febr. 1948. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Biol.)

120.4330

H. Kruse, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Keimgehaltes der Luft*. Zur Best. des Keimgeh. der Luft wurden Membranfilter der MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT GÖTTINGEN mit 0,25—0,75 μ Porenweite u. 6,5 cm Durchmesser benutzt, die auf eine Siebplatte in einem zusammenschraubbaren Trichterapp. aufgelegt werden. Die Membranfilter werden erst 2 mal mit dest. W. ausgekocht, im Trichterapp. im Brutschrank bei 37° getrocknet, im Autoklaven sterilisiert, nochmals bei 37° im Brutschrank nachgetrocknet. Die durch Wasserstrahlpumpe oder Rotationskompressor angesaugte gemessene Luftmenge wird von unten nach oben durch das Membranfilter gefiltert, u. die dem Membranfilter aufliegenden Keime werden durch Auflegen auf einen weichen 1% Agar enthaltenden Nährboden je 24 Stdn. bei 22° u. bei Zimmertemp. zu sicht- u. zählbaren Kolonien entwickelt. Die Membranfilter sind nur in völlig trockenem Zustand luftdurchlässig. Auf einem zweiten nachgeschalteten Filter wurden nur noch etwa 0,1%

weitere Keime zurückgehalten. (Gesundheitsing. 69. 199—201. 1948. Göttingen, Univ.) 230.4360

Alexander Rothen, *Einfluß von α -Partikeln auf die immunologische Eigenschaft von Antigenfilmen*. Monomol. Filme von Rinderalbumin verloren unter einem Bombardement mit α -Teilchen ihre antigene Eig. (gemessen an der Bindung des homologen Antikörpers) in 20 Min., während eine zweimol. Schicht 45 Min. benötigte. 3- bis 6fache Lagen wurden auch durch 135 Min. Bestrahlung nicht inaktiviert. Dieser Wirksamkeitsverlust der α -Teilchen kann durch die Absorption nicht geklärt werden, da diese zu klein ist. Es wird daher angenommen, daß die unteren Lagen geringere Freiheitsgrade ihrer Beweglichkeit besitzen als die oberste Lage u. daß deshalb die der Inaktivierung zugrundeliegende innermol. Umordnung in ihnen erschwert ist. Auch „Formvar“ oder Schichten eines anderen Proteins (Eieralbumin) bewirkten einen gleichen Schutz vor der Einw. von α -Teilchen. Aus solchen Schutzverss. wird der Schluß gezogen, daß bei der Inaktivierung mehrfacher Schichten von Antigen die Restaktivität gegenüber dem Antikörper nicht darauf beruht, daß die unteren Lagen vollkommen intakt bleiben u. nur die oberen inaktiviert werden, sondern daß der Zusammenhang zwischen den Moll. der einzelnen Lagen untereinander unterbrochen u. damit spezif. „weitreichende Kräfte“ ausgeschaltet werden. (J. biol. Chemistry 172. 841—42. Febr. 1948. New York, Rookefeller Inst. for Med. Res., Labor.) 120.4371

Werner Knapp, *Das Vi-Antigen und seine Antikörper in der Serodiagnostik des Typhus abdominalis*. Kurzer zusammenfassender Bericht über die Antigene der Typhusbakterien, speziell das thermolabile Vi-(Virulenz-)Antigen. Die Prüfung des Serums auf Vi-Antikörper ist bes. zur Klärung atyp. Typhuserkrankungen, sowie zur Erkennung von Bacillenträgern u. Dauerausscheidern von Wichtigkeit. Positiver Vi-Titer weist meist auf einen positiven Bakterienbefund hin. Das Vi-Antigen wird durch 1 std. Erhitzen auf 60° zerstört. Während beim 2std. Erhitzen auf 100° die agglutinogenen u. agglutinablen Eigg. verloren gehen, bleibt die agglutininbindende erhalten. (Dtsch. med. Wschr. 73. 404—05. 17/9. 1948. Tübingen, Univ., Hygien. Inst.) 415.4371

Dan H. Campbell, Robert H. Blaker und Arthur B. Pardee, *Reinigung und Eigenschaften eines Antikörpers gegen Azophenylarsinsäure und Ableitung des Molekulargewichts aus der Lichtstreuung*. Gereinigte Antikörper (I) wurden aus dem Serum von Kaninchen isoliert, die viele Monate mit Schafserum-Azophenylarsinsäure immunisiert worden waren. Zunächst wurde I mit einem Farbstoffantigen (II) (Resorcin, das in 2.4.6-Stellung durch die Reste $-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-AsO_3H_2$ substituiert war) behandelt. Der unlösl. I-II-Komplex wurde mit Kochsalzlg. gewaschen, mit Na-Arsanilat gespalten u. dann angesäuert. Das in Lsg. befindliche I-Protein konnte dann vom unlösl. II abgetrennt werden. I wurde durch gesätt. NaCl-Lsg. ausgefällt, in Salzlg. suspendiert u. bis zur Neutralität dialysiert. I wurde in Ausbeuten von 84—99% u. einer Reinheit von 87—98% gewonnen. Bei der Elektrophorese verhielt sich I sehr homogen u. war ähnlich beweglich wie Serum- γ -globulin. Aus dem osmot. Druck wurden Mol.-Geww. von 136—144000 berechnet, aus opt. Messungen ergab sich das Mol.-Gew. zu 158000 ± 10000 . (J. Amer. chem. Soc. 70. 2496—99. Juli 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 402.4371

J. Callot und R. Vendrely, *Versuche über die Wirkung von Enzymen auf Mikroorganismen der Rickettsiagruppe*. Vaginalsechnitte von mit Rickettsia-Virus infizierten Meerschweinchen u. Ovarienschnitte von Culex pipicus L., mit Wolbachia pipicitus Hertig (= Rickettsia pipientis) infiziert, wurden mit Ribonuclease (I)-Lsgg. bzw. mit Desoxyribonuclease (II)-Lsgg. behandelt u. darauf 1 Stde. bei 37° mit 2,5%ig. GEMSA-Lsg. gefärbt. Es konnte nur eine II-Wrkg. (durch Verschwinden der Färbbarkeit) nachgewiesen werden. Eine cytolog. Differenzierung dieser Mikroorganismen durch die beiden Nucleasen erscheint also nicht möglich. Auf Grund der chem. Zus. (z. B. Rickettsia prowazeki) stehen diese Mikroorganismen zwischen den Bakterien u. den Viren mit 12% Nucleinsäure u. einem hohen Lipoidgehalt. Die II-Wrkg. hat gezeigt, daß Thymusnucleinsäure vorliegt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 396—97. März 1948.) 362.4374

Elvin A. Kabat and Manfred M. Mayer, *Experimental Immunochemistry*. Springfield, Ill.: C. C. Thomas. 1948. (XVI + 567 S. m. 88 Fig.) \$ 8,75.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Walter Schumacher, *Zur Frage nach den Stoffbewegungen im Pflanzenkörper*. Vf. widerlegt zunächst die „Druckstromhypothese“ von MÜNCH (Flora [Jena] 36. [1943]; u. Die Stoffbewegung in der Pflanze, Jena [1930]) durch verschied. experimentell gesicherte Gegenargumente. Vf. hatte schon früher angenommen, daß die Bewegung von Farbstoffen (Verss. mit Fluorescein) in den Siebröhren nicht durch eine strömende

Lsg. zustandekomme; weitere Verss. bewiesen, daß es sich dabei um eine Molekularbewegung handelt, unabhängig von einer gleichzeitigen Bewegung des Lösungsmittels. Es spricht bisher keine Beobachtung gegen die Annahme, daß die Gesetzmäßigkeiten für den Transport körpereigener Substanzen die gleichen sind wie bei der Bewegung der Farbstoffe. Die Mechanik dieses Transportes ist noch ungeklärt. Man neigt dazu, ein akt. Eingreifen des Plasmas anzunehmen u. der Spreitung an Oberflächen in diesem Zusammenhang größte Beachtung zu schenken. (Naturwiss. 34. 176—79. 1947 [ausg. März 1948]. Bonn.) 273.4460

W. A. Sexton und W. G. Templeman, *Unterschiedliche Wirkungen von 2-Benzoylbenzoesäuren und ihren Derivaten auf Pflanzenarten*. Außer substituierten Phenoxyessigsäuren (E. P. 573929, 1941) u. Arylcarbaminsäureestern (E. P. 574995, 1941) wirken auch 2-Benzoylbenzoesäure (I) u. ihre Substitutionsprodd. als selektive Unkrautvernichtungsmittel. Von den untersuchten Verbb. gehören die Ester alle zur n. Reihe, die Pseudoester wurden nicht geprüft. Die Verbb. wurden mit 2,4,5-Trichlorphenylessigsäure (II) (SEXTON, E. PP. 573377 u. 573644) u. mit α -Naphthylessigsäure (III) als Na-Salze verglichen in Konz. von 0,2% bzw. als Emulsion in einem Keimungstest u., mit Sand verdünnt, in Aufwändungen von 25 lbs./acre an Hafer-Hederich-Gemischen im Freien. Die Einteilung bzgl. ihrer Wrkg. an Hederich erfolgte in 4 Klassen: A. Wrkg. > III; II. B. Wrkg. = III; 2-(4'-Chlorbenzoyl)-benzoesäure. C. Wrkg. deutlich, aber < III; I, 2-(3'-4'-Dichlorbenzoyl)-benzoesäure, 2-(4'-Chlor-3'-nitrobenzoyl)-benzoesäure, 2-(α -Naphthoyl)-benzoesäure. D. Keine, geringe oder zweifelhafte Wrkg.: 1-Methylester, 1-Äthylester, 4(5)-Chlor-I, 4,5-Dichlor-I, 3,4,5,6-Tetrachlor-I, 2',5'.3,6-Tetrachlor-I, 2',5'.3,4,5,6-Hexachlor-I (schädigt Hafer), 4'-Chlor-3'-amino-I, 4'-Methyl-I, 2-(4'-Chlor- α -naphthoyl)-benzoesäure, Phenylessigsäure. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der Hypothese von VELDSTRA (C. 1945. II. 368) über Konst. u. Wuchsstoffwrkg. besprochen. (Nature [London] 161. 974—75. 19/6. 1948. Manchester, Imperial Chemical Industries; Bracknell, Berks., Jealott's Hill Res. Station.) 197.4485

Hans von Euler, *Nucleinsäuren als Wuchsstoffe in Gegenwart von Colchicin und von Streptomycin*. (Vgl. C. 1949. II. 221.) Der Keimungsvorgang bei Gerste, Roggen u. Kresse (*Lepidium sativum*) in Ggw. von Colchicin (I), Streptomycin (II), Penicillin (III) u. „Sulfonamid“ (IV) sowie von Ribonucleinsäure (V), Desoxyribonucleinsäure (VI), Lactoflavin (VII) u. dem Vitamin-B-Komplex wird untersucht. II hemmt das Wurzelwachstum unspezif., ebenso I. Die Wrkge. der übrigen Verbb. u. zum Teil ihrer Gemische sind in Tabellen wiedergegeben. Größere Dosen II bewirken an Gerste u. Roggen außer einer Wachstumshemmung Coleoptilerverdickung u. Ausbildung eines Keimblatts, das nur im obersten Viertel Chlorophyll (Chloroplastin) enthält. Damit einher geht eine Verarmung an Katalase in den panaschierten Blatt-Teilen. II dürfte ein an der Chlorophyllbildung beteiligtes Enzymsystem inaktivieren. Diese Inaktivierung konnte durch Wuchsstoffe nicht aufgehoben werden. — Die Wrkg. von II, I, III auf Katalase, Darmphosphatase u. Succinodehydrogenase wird anhangsweise behandelt. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 25. Nr. 8. 1—9. März 1948. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forschung. — [Original deutsch.] 197.4485

Horst Drawert, *Beiträge zur Stimulation des Pflanzenwachstums*. I. Mitt. *Der Einfluß von Extrakten aus Folia Digitalis auf die Keimung der Früchte von Cichorium Endivia L.* Vf. untersuchte zunächst den Einfl. äußerer Faktoren (Licht, Temp., Gefäßform, Flüssigkeitsmenge, Abstand der Samen usw.) auf die Keimung von *Cichorium Endivia*. Das Jenaer Leitungswasser war für die Verss. unbrauchbar, da es ein sehr gutes Stimulans darstellte. — Quellen der Samen in Extrakten von *Folia Digitalis* (0,0001 bis 10%ig. Lsgg.) bewirkte keine reproduzierbare Förderung der Keimfähigkeit. Höhere Konz. hemmten die Keimung, doch war diese Wrkg. nicht spezif. für Digitalisstoffe. — Konzentriertere Extrakte (10%) aus dem Embryo von *Aesculus Hippocastanum* u. dem getrockneten Kraut von *Polygala amara* u. *Matricaria matricarioides* erzeugten kurze, dünne Würzelchen ohne Wurzelhaare u. mit verminderter geotrop. Reizbarkeit. Das Wachstum des Sprosses blieb jedoch normal. (Planta 35. 555—78. Jena, Univ., Botan. Inst.) 273.4485

Antoinette Taravet, *Photoperiodische Reaktionen nach der Anwendung von Wuchsstoffen bei der Keimung*. (Vgl. C. 1947. 998. 1092.) Samen einer Kurztagpflanze (*Perrilla ocyroides*) u. einer Langtagpflanze (*Spinacia oleracea*) wurden zu Beginn der Keimung mit Wuchsstofflsgg., behandelt, u. zwar mit *Indolellessigsäure* oder α -Naphthylessigsäure in Konz. von 0,01—1 mg/l. In beiden Fällen wurde eine Verstärkung des vegetativen Wachstums erreicht, deren Grad nicht von dem Charakter der Pflanze (Kurz- oder Langtagpflanze), sondern von den angewandten photoperiod. Bedingungen abhing. Die Stimulierung der reproduktiven Entw. durch die Vorbehandlung mit Wuchsstoffen erfolgte nur, wenn die photoperiod. Versuchsbedingungen der Eigenart

der Pflanze angepaßt waren, also z. B. bei *Perilla* unter Kurztagverhältnissen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1538—39. 10/5. 1948.) 273.4485

René Morquer und François Nystérakis, *Wirkung des Heteroauxins auf den Dimorphismus von Candida albicans*. In Kulturen von *Candida albicans*, die auf Glucose- oder Maltosemilieu mit NH_4 -Salz als N-Quelle gezüchtet wurden, begünstigte ein Zusatz von Indoleessigsäure (I) (20 mg/l) zunächst das Längenwachstum der Zellen u. damit die Bldg. eines Pseudomycel. Höhere Dosen von I erzeugten eine teilweise (50 mg/l) oder völlige (500 mg/l) Wachstumshemmung. Bei längerer Versuchsdauer beobachtete man jedoch bei den mittleren Dosen eine Gewöhnung des Pilzes an I u. eine wieder einsetzende Faserbildung. Vff. sehen die Wrkg. von I in einer Änderung der chem. u. damit auch physikal. Natur der Zellmembran. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 950—51. 15/3. 1948.) 273.4485

Theodor Wieland, Edgar Fischer und Franz Moewus, *Natriumskatylsulfonat, ein Antagonist von Heteroauxin beim Wurzelwachstum*. Vff. erhielten das Na-Skatylsulfonat (I) kryst., indem sie Gramin (Skatylädimethylamin) mehrere Tage mit konz. Bisulfitlauge auf 100° erhitzten. I hemmte das Wurzelwachstum von Keimlingen der Gartenkresse (*Lepidium sativum*) noch in der Konz. 1 γ/cm^3 , übertraf also die Wrkg. des Cumarins um eine Zehnerpotenz. Bei gleichzeitigem Zusatz von Heteroauxin in stimulierenden Konz. (10^{-4} — 10^{-7} γ/cm^3) wirkte es streng antagonistisch. (Liebigs Ann. Chem. 561. 47—52. 8/11. 1948. Heidelberg, KWI für medizin. Forschung.) 273.4485

E₇. Tierchemie und -physiologie.

J. H. Gaarenstroom und S. E. de Jongh, *Die Wirkung des Wachstumshormons auf Tiere mit geschädigtem Pankreasinselapparat*. Das Hypophysenwachstumshormon besitzt außer seiner Wrkg. auf das Wachstum noch diabetogene Eigenschaften. Verss. zur Isolierung dieser beiden Faktoren sind bisher fehlgeschlagen. Die Frage, ob das Wachstumshormon durch Stimulierung der Insulinproduktion wirksam wird, ist umstritten. Verss. an hypophys. u. pankreatektomierten Tieren müßten eine Klärung der Frage möglich machen. Da die Vff. kleine Versuchstiere für solche Wachstumsverss. für notwendig halten u. Pankreasentfernung an solchen unmöglich ist, versuchen sie, die Pankreasinkretfunktion durch Alloxangaben (15—20 mg/kg) weitmöglichst auszuschalten. Vff. finden, daß hypophysektomierte u. mit Alloxan behandelte Ratten beträchtlich an Gewicht zunehmen, wenn sie mit Wachstumshormon behandelt werden. Die Organgewichte nehmen entsprechend zu. Das Wachstum dieser Tiere ist nicht geringer als das der nicht mit Alloxan behandelten. Beziehungen zwischen dem Grad der Pankreasschädigung (gemessen an der Zuckerausscheidung) und dem Ausmaß der Gewichtszunahme bestehen nicht. Vff. sind deshalb der Meinung, daß die Wrkg. des Wachstumshormons der Hypophyse auf das Wachstum weitgehend unabhängig ist von dem Zusammenwirken mit Insulin. (Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 166—72. 1948.) 485.4560

J. Wolff und I. L. Chaikoff, *Die hemmende Wirkung von Jodid auf die organische Bindung von Jod durch die normale Schilddrüse*. Nach intraperitonealer Injektion von 10—200 γ ^{131}J in Form von KJ wird der Gesamt-J-Geh. des Blutplasmas zwischen 4,9 u. 108 ($\gamma\%$) nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. gefunden, nach 5 Stdn. zwischen 4,0 u. 93, nach 12 Stdn. zwischen 4,2 u. 23, nach 25 Stdn. zwischen 3,8 u. 18,0 u. nach 50 Stdn. zwischen 4,6 u. 11,0. Nach der kleinsten Jodidinjektion wurden 2 γ J nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. von der Schilddrüse gebunden, während nach den höheren Dosen keine wesentlichen Mengen J mehr von der Schilddrüse organ. gebunden werden. Die stärkste Hemmungswrkg. wurde 12 Stdn. nach 200 γ J beobachtet. Ein Überschuß von J hemmt demnach die Bindung von J in organ. Form durch die Schilddrüse. (J. biol. Chemistry 172. 855—56. Febr. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Physiol.) 120.4562

J. H. Leatham und R. D. Seeley, *Plasma- und Leberproteingehalt von hypothyroiden Ratten*. Bei männlichen Ratten (150 Tage alt) steigen 20—25 Tage nach Thyreoidektomie oder Thiouracilfütterung (0,5% Thiouracil im Futter) der Rest-N, die Plasma-globulinkonz. u. die Plasmasgesamtweißwerte an. Die Plasmaalbuminkonz. gleicht der der Kontrolltiere. —Thiouracil führt zu einer Zunahme des Lebergewichtes, während der prozentuale Wasser- u. Eiweißgeh. erhalten bleibt. Das Lebergesamtweiß war vermehrt. Diese Wrkkgg. auf die Leber finden sich nicht bei den thyreoidektomierten Tieren. (Endocrinology 42. 150—52. Febr. 1948. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Bureau of Biological Res.) 485.4562

R. D. Hawkins, B. Mendel und M. Nishikawara, *Die Wirkung des Schilddrüsen-ausfalls auf den Pseudocholinesterasespiegel des Rattenplasmas*. Erwachsene männliche

Ratten, die eine für n. Wachstum ausreichende Nahrung erhielten, wurden durch Ausblutenlassen getötet u. im Plasma des Oxalatbluts die *Pseudocholinesteraseaktivität* durch Messung der CO₂-Menge, die durch 1 cm³ Plasma in 20 Min., mit Benzoylcholinchlorid als Substrat, entwickelt wird, bestimmt. Eine Gruppe der Tiere diente als Kontrolle; eine andre bestand aus thyreoidektomierten u. eine weitere aus mit Thiouracil vorbehandelten Tieren, die täglich ca. 12 mg während 23—27 Tagen erhalten hatten. Die letzte Gruppe sollte ausschließen, daß die bei der 2. erhaltenen Befunde unter Umständen der Wrkg. einer teilweisen, nicht ganz vermeidbaren Parathyreoidektomie zuzuordnen waren. Die 2. Gruppe bekam außerdem täglich 5%ig. Ca-Gluconat-Lsg. zur Ausschaltung von Nebenerscheinungen, bedingt durch teilweise Entfernung der Nebenschilddrüsen. Thyreoidektomie u. Thiouracilbehandlung verursachten ein beträchtliches Ansteigen der Pseudocholinesterase des Plasmas. (Nature [London] 161. 639—40. 24/4. 1948. Toronto, Univ., Banting Inst., Banting and Best Dep. of Med. Res.) 415.4562

Friedrich Hüter, *Die Beeinflussung der Hyperthyreosen durch Chemotherapeutica*. Vf. gibt einen ausführlichen Überblick über den Stand der chomotherapie. Forschung der letzten 10 Jahre zur Auffindung synthet. Stoffe zur Heilung der erkrankten Schilddrüse. — 75 Literaturangaben. (Pharmazie 3. 289—95. Juli 1948. Frankfurt a. Main, Georg-Speyer-Haus.) 159.4562

William C. Stadie, Niels Haugaard und Martin Perlmutter, *Die Wirkung von Insulin auf die Brenztraubensäureausnutzung durch Taubenmuskel*. Nachprüfung der Verss. von RICE u. EVANS (vgl. C. 1944. II. 967). Taubenmuskelbrei wird in einer Phosphat-RINGER-Lsg. (0,04 mol. Natriumphosphat, 0,005 mol. KCl, 0,002 mol. MgCl₂ u. NaCl ad 0,3 mol.) mit oder ohne Zusatz von *Insulin* (I) (eine Einheit je cm³) zunächst einer Vorperiode im WARBURG-App. unterworfen. Das Medium enthielt außerdem auf 3 Teile Salzlsg. einen Teil Taubenmuskelkochoextrakt. O₂-Verbrauch u. Ausnutzung der Brenztraubensäure, die nach der Vorperiode zugesetzt wurde, wurden durch die Ggw. von I signifikant erhöht. Ein analoges, ebenfalls signifikantes Resultat bei etwas geringeren Ausschlägen wurde auch mit Taubenmuskelschnitten erzielt. Das Ergebnis war zwischen pH 6,5—7,8 gleich u. unabhängig von dem verwendeten I-Präp. (kryst., amorph) u. wurde auch durch Erhöhung der I-Konz. bis auf 6 Einheiten je cm³ nicht verändert. Weglassen der Vorperiode ohne Brenztraubensäure war ohne Einfluß. Es konnte nicht klar festgestellt werden, ob Ggw. von I in der Vorperiode günstiger ist als gleichzeitiger Zusatz mit Brenztraubensäure nach Ablauf der Vorperiode. Stärkere Zerkleinerung des Muskels ließ die Brenztraubensäureausnutzung durch den Taubenmuskel zwar intakt, hob die I-Wrkg. jedoch auf. Die durch Malonalat unterdrückte Ausnutzung von Brenztraubensäure wird durch Fumarsäure oder Äpfelsäure wiederhergestellt. Auch hier wirkte I in 1/2 der Fälle verstärkend. Unter Oxalacetat in Ggw. von Malonalat fehlte ein Insulineffekt. Eine Zunahme der Bldg. von Essigsäure unter I war nicht nachweisbar. An Muskeln von Ratte u. Mensch fehlten die beschriebenen I-Wirkungen. (J. biol. Chemistry 172. 567—77. Febr. 1948. Philadelphia, Pa., Univ., John Herr Musser Dep. of Res. Med.) 120.4564

W. Sutherland und Carl F. Cori, *Einfluß von Insulinzubereitungen auf die Glykogenolyse in Leberschnitten*. Best. der Glykogenolyse an Leberschnitten von Ratten oder Kaninchen in isoton. KCl- oder NaCl-Phosphatlösung. *Insulin* (I)-Zusatz (meist 0,03 mg je cm³) beschleunigte bes. deutlich beim Kaninchen die Glykogenolyse gegenüber Kontrollschnitten. Dies war sowohl unter aeroben wie auch unter anaeroben Verhältnissen der Fall. Der Nachw. wurde sowohl durch Best. des freigesetzten Zuckers, von dem ein Teil durch die Atmung verbraucht wurde, wie auch durch Best. des nicht hydrolysierten Glykogens geführt. Verwendung verschied. Puffer zwischen pH 7,2 u. 7,6 beeinträchtigte die Erscheinung nicht, bei pH 6,4 war die Glykogenolyse unter I etwas abgeschwächt. Zerstörung der Zellstruktur der Leber hob die glykogenolyt. Einfl. von I auf. Anaerob ist die Wrkg. von I geringer als aerob. Phosphat ist beim Zustandekommen der I-Wrkg. notwendig. Unter I zusätzlich zugesetztes *Glucose-1-phosphat* wird zusätzlich zu dem aus Glykogen gebildeten dephosphoryliert. Die *Phosphorylaseaktivität* wird durch Zerstörung der Zellstruktur nicht aufgehoben. I besitzt allein keine *Phosphorylaseaktivität*. *Kaninchenserum*, *Casein*, *Triosedehydrase*, *Zein*, *Weizenkleberhydrolysat*, *Ribonuclease*, sowie *Eieralbumin* hatten keine I-Wrkg., ebensowenig *Cystein*, *Cystin*, *Adenylsäure*, *Cofersment I*, *Riboflavin*, *Nicotinsäureamid* u. *Folinsäure*. Inaktivierung von I durch Alkali oder *Cystein* hob die glykogenolyt. Wrkg. nicht auf. In nativem I fällt der glykogenolyt. Faktor mit Trichloressigsäure, nach Alkalinaktivierung ist er nur teilweise fällbar u. partiell dialysierbar. Durch *Trypsin*-behandlung wird er zerstört. Abtrennung des glykogenolyt. Faktors von I ist

möglich, wie Verss. mit einem dän. Handelsinsulin zeigen. Auch das Reinigungsverf. nach ABEL gewährleistet weitgehende Abtrennung. Die initiale Hyperglykämie nach manchen I-Präpp. wird zu den beobachteten Befunden in Beziehung gebracht. (J. biol. Chemistry 172. 737—50. Febr. 1948. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Biol. Chem.) 120.4564

R. D. H. Heard, E. Lozinski, L. Stewart und R. D. Stewart, *Das α -Zellhormon der Langerhans'schen Inseln*. Im Filtrat der ersten isoelekt. Fällung von *Insulin* u. auch im *Insulin* nach Hitzeinaktivierung u. Verwerfen des dabei entstehenden Nd. läßt sich ein Stoff nachweisen, der das Leberglykogen senkt u. den Blutzucker steigert, wenn er intraperitoneal Ratten injiziert wird. In rohen Extrakten verliert der wirksame Stoff bei 4° u. pH 9,5 seine Wrkg. in 8—10 Tagen, reinere Zubereitungen sind labiler. O₂-Verbrauch u. Zuckerzehrung von Rattenleberschnitten werden durch die Substanz gesteigert. Der Blutdruck der atropinisierten Katze wird nicht beeinflusst. Analoge Extrakte aus Leber oder Muskel hatten die beschriebenen Wrkgg., die einem Hormon aus den α -Zellen der LANGERHANS'schen Inseln zugeschrieben werden, nicht. (J. biol. Chemistry 172. 857—58. Febr. 1948. Montreal, McGill Univ., Dep. of Biochem., and Charles E. Frosst and Co.) 120.4564

G. Fraenkel, *Die Wirkungen eines relativen Lysin- und Tryptophanmangels in der Nahrung eines Insekts, Tribolium confusum*. Mit *Zein* als einziger Eiweißquelle erfolgt bei Mehlschaben kein Wachstum. Gemeinsamer Zusatz von *Lysin* (I) u. *Tryptophan* (II) behebt den Mangel. Eine Diät mit 20% *Casein* wird durch 20% *Zein* unterwertig. Durch Zugabe beider Aminosäuren zur *Casein-Zein*-Diät erhält man eine der *Caseindiät* überlegene Nahrung. Eine ähnliche Beziehung zeigt *Gliadin* als Proteinquelle, das lediglich durch Beifügung von I, nicht aber von II, bedeutend verbessert wird. Eine Diät aus 20% *Casein* - 20% *Gliadin* ist einer 20% *Casein* enthaltenden unterlegen, kann aber durch I, nicht durch II verbessert werden. Diese Beobachtungen sind vielleicht durch Annahme eines gestörten Gleichgewichts der wesentlichen Aminosäuren zu deuten. (Biochemic. J. 43. Proc. XIV. 1948. London, Imperial Coll., Dep. of Zool. and Applied Entomol.) 415.4586

Janine Bourgeat, *Vergleichende Wirkung des Caseins und seiner wesentlichen Aminosäuren auf den physiologischen Aufbau der eiweißarmen Ratte. Gewichtsvermehrung*. Das als Wachstumsfaktor bekannte *Streptogenin* (I) zeigt bei Ratte u. Maus eine dem *Arginin* (II) ähnliche physiol. Wirkung. II ist nicht direkt für die Entw. unentbehrlich, aber sein Vorhandensein wirkt sich auf das Wachstum maßgeblich aus. II wird durch saure oder alkal. Hydrolyse zerstört, woraus erklärbar ist, daß Hydrolysate des *Caseins*, die auf chem. Wege gewonnen wurden, selbst bei genauester Aufrechterhaltung des Aminosäuregeh. einen geringeren Wachstumseffekt zeigen als das natürliche *Casein*. Vf. untersucht die Wrkg. von I bei Tieren, die vorher einer eiweißfreien Kost unterworfen wurden. Es werden 2 Versuchsreihen folgendermaßen gefüttert: 81 (Teile) Saccharose, 11 Dextrin, 5 pflanzliche Fette, 3 Salzmischung, dazu Aneurin, Riboflavin, Pantothensäure, Pyridoxin, Nicotinsäure, Cholin, p-Aminobenzoesäure, Folsäure, die Vitamine A, D u. E. Nach 8 Wochen betrug der mittlere Gewichtsverlust 50%. Nach Zugabe von rohem *Casein* (12% N₂) einerseits u. einem schwefelsauren Hydrolysat von *Casein* zeigte sich in den ersten Tagen keinerlei Unterschied hinsichtlich der Wrkg.; am 9. Tag war das Rohcasein dem Hydrolysat weit überlegen, wobei die mittlere Differenz bis zu 20% betrug. Diese Wirksamkeit liegt in dem Vorhandensein von I, das eine besondere Rolle bei der Zellregeneration spielt. (Vgl. auch C. 1949. I. 221.) (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 837—38. 8/3. 1948.) 160.4586

George Burch, Sam Threefoot und Paul Reaser, *Betrachtungen über die biologischen Perioden des Natriums beim normalen und kranken Menschen*. Bestimmungen der „biol. Halbwertszeit“ von ²²Na durch tägliche Unterss. von Blut u. Harn in 30—60 der Einverleibung folgenden Tagen. Als Halbwertszeit im Serum wird die Zeit bis zur Red. des Geh. des Serums auf 1/2, als Halbwertszeit im Harn die Zeit bis zur Ausscheidung von 1/2 der verabreichten Menge bezeichnet. Erstere war kürzer als letztere. Beide waren bei dekompensierten Herzfehlern u. bei chron. Glomerulonephritis verlängert. Einfl. der Na-Aufnahme u. von verschied. Mitteln (*Desoxycorticosteronacetat*, *Hg-Diuretica*, Wasseraufnahme u. *Pitressin*) sind nachweisbar. Die biol. Halbwertszeit muß bei Verss. mit radioakt. Isotopen berücksichtigt werden, um Schäden auszuschließen. (Science [New York] 107. 91—92. 23/1. 1948. New Orleans, Tulane Med. School, Dep. of Med., and Charity Hosp.) 120.4596

G. N. Jenkins und M. G. Forster, *Die Löslichkeit von Calciumphosphat und Zahn-gewebe in Mischungen aus Speichel und Mehlen verschiedenen Ausmahlungsgrades im Brutschrank*. Zur Klärung der Frage, ob in stark ausgemahlene Mehlen ein Faktor

enthalten ist, der die Decalcifikation des Zahngewebes verlangsamt, setzten die Vff. *Tricalciumphosphat, gemahlene Schmelz, gemahlene Dentin* u. ganze, nichtcarieuse menschliche Zähne bei Körpertemp. der Einw. einer Mischung von Speichel u. Mehl, das zu 70, 85 u. 100% ausgemahlen war, aus. Die Best. des in Lsg. gegangenen Ca diente als Maß für die Wrkg. des Mehles auf den Entkalkungsprozeß. Vff. fanden, daß die Ca-Menge, die sich aus dem gepulverten Material in Ggw. des Gesamtmehls herausgelöst hatte, nur 60—70% jenes Betrags ausmachte, der aus der Mischung mit Mehl 70%ig. Ausmahlung gelöst worden war. Bei den ganzen Zähnen lag das Ergebnis nicht so deutlich. Doch war auch hier bei 85- u. 100%ig. ausgemahlenem Mehl die Entkalkung vermindert. Diese Unterschiede werden nicht durch verschied. pH, das durch die Bakterien des Speichels aus den einzelnen Mehlsorten erzeugt werden könnte, oder durch verschied. Ca-Geh. des Mehls hervorgerufen. Vorläufige Verss. mit Zuckersirup u. reinem Zucker deuteten auf die Anwesenheit eines ähnlichen Schutzfaktors in ersterem hin, der aber von dem in stark ausgemahlenem Mehl enthaltenen verschieden ist. (Biochemic. J. 42. Proc. LVI—LVII. 1948. Newcastle-upon-Tyne, Med. School, Dep. of Physiol.) 415.4596

Felix Steigerwaldt, *Über das Acidoseproblem*. Bei der Acidose treten in Blut u. Harn β -Oxybuttersäure, Acetessigsäure u. Aceton auf. Sie werden nach der einen Auffassung als Prodd. eines fehlgeleiteten Stoffwechsels über *Acetaldehyd* gebildet. Nach anderer Ansicht, die auch der Vf. vertritt, sind die Ketonkörper n. Zwischenprodd., die durch vermehrte Bldg. oder ungenügenden weiteren Abbau bei überstürzter Umwandlung von Eiweiß oder Fett zu Kohlenhydraten angestaut werden. Durch die Ausscheidung über Niere u. Lunge versucht der Organismus, das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen. (Med. Mschr. 2. 395—97. Okt. 1948. München.) 415.4596

R. W. Denton and A. C. Ivy, *Die Wirkung der Verfütterung von Leber auf die Regenerationsgeschwindigkeit der Leber bei teilweise hepatektomierten Ratten*. Zur Klärung der Frage, wodurch das starke Regenerationsvermögen der Leber angeregt wird, führten Vff. Fütterungsverss. mit u. ohne Leber an Ratten durch, denen 70% des Organs entfernt worden waren. Die n. Diät enthielt: Eiweiß 20%, Kohlenhydrate 45, Fett 4,0, Faserstoff 5; die Schweineleber, die allein verfüttert wurde: Eiweiß 20%, Kohlenhydrate 1,0, Fett 4,8. Die Leberdiät steigerte den Grad der Regeneration gegenüber dem jener Tiere, die n. Diät bekamen. Weitere Verss. zeigten, daß hierfür weder *Thiamin* noch der *Antiperniciosafaktor*, welche beide in Schweineleber enthalten sind, verantwortlich waren. Es muß untersucht werden, ob vielleicht die günstige Aminosäurezus. des Lebereiweißes oder ein unbekannter Wachstumsfaktor die Ursache der guten Wrkg. der Leberdiät bilden. (Amer. J. Physiol. 152. 460—64. 1/2. 1948. Northwestern Univ., Dep. of Physiol.; Chicago, Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Clinical Sci.) 415.4596

B. S. Schweigert und P. B. Pearson, *Weitere Untersuchungen über den Stoffwechsel von Tryptophan und Nicotinsäure bei der Ratte und anderen Tieren*. In langfristigen Fütterungsverss. an Ratten wird festgestellt, daß bei Fütterung mit ad libitum gereichten tryptophan (I)-armen Diäten eine Erhöhung des Casein (II)-Geh. von 12 über 18 auf 24% in Ggw. von Saccharose (III) in der Diät zu einer geringeren Wachstumssteigerung führt, als wenn III durch Cerelese (IV) ersetzt wird. Entsprechend der Wachstumssteigerung wurde durch diese Diäten auch eine Zunahme der im Harn erscheinenden Mengen von Nicotinsäure (V) u. *N*-Methylnicotinsäureamid (VI) ausgelöst. Das Optimum der Wrkg. wurde mit 24% II + III, bzw. 18% II + IV erzielt. Zufütterung von V verbesserte in diesen Fällen das Wachstum nicht weiter. Die wöchentliche Gewichtszunahme von Mäusen unter einer Diät mit 12% II + 12% Gelatine (VII) ohne Zugabe von V in Ggw. von III war 1,1 g, bei Zufütterung von V 2,6 g; mit 24% II ohne V war sie 3,6 g. Bei Baumwollratten war die Zunahme unter 12% II ohne V 1,0 g, unter Zugabe von V 4,0 g, mit 18% II war die Wachstumsrate ohne V 3,6, mit V 6,1 g, bei 24% II beeinflusste V das Wachstum auch hier nicht. Der schädliche Einfl. der Zufütterung von VII wird auf den Glykokollgeh. zurückgeführt. Zufütterung anderer Aminosäuren als I (*Tyrosin, Glutaminsäure, dl-Phenylalanin*) erhöhte den V- u. VI-Geh. des Harns nicht. Eine leichte Zunahme nach Indol ist auf Interferenz dieses Stoffes mit V u. VI bei der Analyse zurückzuführen. Es wird angenommen, daß IV die mikrobielle Bldg. von V u. VI im Darm begünstigt. (J. biol. Chemistry 172. 485—93. Febr. 1948. Texas, Agricul. and Mechanical Coll., Dep. of Biochem.) 120.4596

H. N. Munro und M. C. Cumming, *Der Stickstoffstoffwechsel nach Knochenbrüchen*. Nach einer schweren Verletzung, wie einer Fraktur, wird die N-Bilanz meist negativ. Der Organismus erleidet einen N-Verlust. Bei 2 Gruppen von Ratten wurde jeweils ein Femur jeder Ratte gebrochen, die Tiere nach 5 bzw. 6 Tagen getötet u. das Gewicht

der verletzten u. unverletzten Glieder bestimmt. Anschließend wurden die Gliedmaßen mit konz. H_2SO_4 verascht. u. N-Bestimmungen durchgeführt. Die der verletzten Glieder zeigten, daß ein N-Verlust stattgefunden hatte, der aber nur einen Bruchteil des im Urin zusätzlich ausgeschiedenen N ausmacht. Danach muß letzterer im wesentlichen anderen Geweben als dem verletzten Glied entstammen. (Nature [London] 161. 560—61. 10/4. 1948. Glasgow, Univ., Dep. of Biochem.) 415.4596

R. P. Cook, N. Polgar und R. O. Thompson, *Die Lipide der Fäces von Ratten bei cholesterinreicher Diät*. Bei cholesterinhaltiger Diät ist nach COOK die Ausscheidung von Säuren erhöht. Ratten wurden mit synthet. Diät, welche verschied. Fette, allein oder mit Zugabe von 2% Cholesterin, erhielt, ernährt. Die Fäceslipide bestimmte man als Unverseifbares u. als Säuren, wobei letztere zunächst in Acetolester, $R \cdot CO_2CH_2COCH_3$, u. diese wiederum mittels eines Ketonreagens in kryst. Derivv. umgewandelt wurden. Aus dem Unverseifbaren konnte man die Sterine durch Krystallisation der 3.5-Dinitrobenzoate abtrennen. Die ausgeschiedenen Säuren enthielten neben den üblichen Fettsäuren eine rechtsdrehende von hohem Mol.-Gew., wenn die Nahrung gleichzeitig einen Cholesterinzusatz aufwies. (Biochemic. J. 43. Proc. IX—X. 1948. Dundee, Univ. Coll., Dep. of Biochem.; Oxford, Dyson Perrins Labor.) 415.4596

L. van Middlesworth und R. F. Kline, *Schutz gegen Beschleunigungskräfte durch Einatmung von Kohlendioxyd*. Maßnahmen, die den Beschleunigungskräften entgegenwirken, sind z. B. für Flieger sehr wichtig. Die Vff. stellten quantitative physiol. Unterss. über die CO_2 -Wrkg. bei Affen, Katzen u. Hunden an, die in einer speziellen Zentrifuge Beschleunigungen bis zum 7fachen der Erdbeschleunigung während 5 bis 30 Sek. ausgesetzt wurden. Blutdruck u. Elektrokardiogramm wurden kontinuierlich aufgezeichnet. O_2 - CO_2 -Gemische mit 5—20% CO_2 erhielten die Tiere durch eine Maske zugeführt. 5—10 Vol.-% waren ohne große Wrkg. auf das Absinken des Blutdrucks, das während einer Beschleunigung um das 4—6fache der Erdbeschleunigung einsetzte. Als Schutz dagegen erwiesen sich 13—20% CO_2 , wenn kurz vor Einsetzen der Beschleunigung die Einatmung des Gemisches begann. Wenn die Zuführung von 13% CO_2 sich über 7 Min. erstreckte, ging die Schutzwrg. zurück oder verloren. (Amcr. J. Physiol. 152. 22—26. 1/1. 1948. Charlottesville, Univ. of Virginia, Med. School, Physiol. Labor.; Memphis, Univ. of Tennessee, Coll. of Med., Dep. of Physiol.) 415.4597

William R. Amberson and Dietrich C. Smith, *Outline of Physiology*. Baltimore: Williams & Wilkins Co. 1948. (502 S. m. 193 Abb.) § 5.—.

Carl Schwarz-Wendl, *Grundzüge der Physiologie*. Ein kurzgef. Lehrbuch für Studierende der Medizin u. der Veterinärmedizin. 3. Aufl. Wien: Urban & Schwarzenberg. 1947. (VIII + 438 S. m. 91 Abb.) 8°. S 48.—.

E₄. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

T. Gordonoff, *Zur Pharmakologie des Nicotinyllamino-1.2-diphenyläthans (C 1065)*. Die Verss. mit „C 1065“ an isolierten Organen ergaben, daß es, allerdings in großen Dosen, hypoton. wirkt. Die durch Acetylcholin erzeugten Krämpfe des isolierten Darms vom Kaninchen werden ebenso rasch wie nach Atropin gelöst; die myogene Wrkg. wurde an experimentellen Krämpfen nach $BaCl_2$ festgestellt, allerdings mit etwas größeren Dosen. Weitere Verss. zeigten, daß das Präp. sowohl neurogene als auch myogene Wrkg. besitzt; es kumuliert nicht bei chron. Applikation. (Schweiz. med. Wschr. 78. 855—57. 4/9. 1948. Bern.) 159.4608

J. P. Dubois, *Über ein neues Antispasmodicum, das Nicotinyllamino-1.2-diphenyläthan (C 1065)*. (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund zahlreicher klin. Verss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß „C 1065“ wertvolle spasmolyt. Eigg. besitzt. In Form von Tabletten u. Suppositorien wird es gut vertragen; irgendwelche tox. Erscheinungen wurden nicht beobachtet. (Schweiz. med. Wschr. 78. 857—62. 4/9. 1948. Genf, Univ., Therapeut. Klinik.) 159.4608

C. S. Jang, F. Y. Fu, K. C. Huang und C. Y. Wang, *Pharmakologie von Ch'ang Shan (Dichroa febrifuga), einer gegen Malaria wirksamen chinesischen Pflanze*. Vf. konnte feststellen, daß der Extrakt aus der Wurzel u. den Blättern der Droge Ch'ang Shan bei mit Pl. gallinaceum infizierten Hühnchen wirksam war (vgl. auch C. 1947. 228), der Extrakt der Blätter sogar fünfmal so stark wie der aus den Wurzeln. Die aus den Wurzeln isolierten reinen Stoffe Dichroin A u. B waren jedoch unwirksam. Es wurde später ein wirksames Alkaloid vom F. 237—238° (Zers.) u. der Zus. $C_{16}H_{21}O_3N_3$ isoliert, das bei Hühnermalaria mit 2—4 mg/kg wirksam war. Unter den weiterhin isolierten

Stoffen *Dichroin- α* , *- β* , *- γ* , *Dichroidin* u. *Chinazolone* (4-Ketodihydrochinazolin) waren die drei ersten isomere Stoffe, die unter besonderen Bedingungen ineinander überführbar waren. Aus den Oxydationsprod. ist zu schließen, daß die Stoffe Chinazolinderivv. sind. *Dichroin- α* , C₁₆H₂₁O₃N₃, F. 136°, DL. 18,5 (mg/kg); unwirksam bis 8 mg. *Sulfat*, F. 230° (Zers.); *Hydrochlorid*, F. 210° (Zers.) — *Dichroin- β* , C₁₆H₂₁O₃N₃, F. 146°, DL. 4,6; unwirksam bis 4 mg; *Hydrochlorid*, F. 219° (Zers.); *Dihydrochlorid*, F. 238° (Zers.); *Sulfat*, F. 224° (Zers.). *Dichroin- γ* , C₁₆H₂₁O₃N₃, F. 161°; *Hydrochlorid*, F. 219° (Zers.), DL. 5; *Sulfat*, F. 224° (Zers.). *Dichroidin*, C₁₆H₂₅O₃N₃, F. 213°; wirksam. — *Chinazolone*, C₈H₆ON₂, F. 212°; Wrkg. 40 (mg/kg); *Hydrochlorid*, F. 250°. — *Dichroin A* (Umbelliferon), F. 228—230°; bis 4 mg unwirksam. *Dichroin B*, F. 179—181°; bis 4 mg unwirksam. Es wurde noch festgestellt, daß die Droge *Hydrangea umbellata* wie *Dichroa febrifuga* zu der Familie *Saxifragaceae* gehört. Aus der Droge wurden bereits mehrere Alkaloide isoliert. — Literaturergänzung durch T. S. Work. (Nature [London] 161. 400—01. 13/3. 1948. Nanking, National Inst. of Health, Pharmacol. Labor.; Shanghai, National Med. Coll.) 159.4616

S. S. Bhatnagar, F. Fernandes, J. de Sa und P. V. Divekar, *Eine neue Sulfaverbindung („6257“) und ihre Anwendung bei menschlicher Cholerainfektion*. Angeregt durch die in vitro-Wirksamkeit von *Hexamethylentetramin* gegenüber Choleraeribionen wurde von der CIBA A. G., Basel, ein Kondensationsprod. aus *Cibazol* u. *Formaldehyd* 2: 3 Moll., C₂₁H₂₂O₆N₆S₄, hergestellt u. als „6257“ bezeichnet. 50 mg der Verb. wirkten in 10 cm³ Peptonwasser baktericid gegen 1 Million Choleraeribionen, während 40 bis 10 mg deutlich bakterioostat. wirkten. 5 mg waren ohne Einfluß. 100%ig. Schutz gegenüber der doppelten mittleren letalen Infektionsdosis mit Choleraeribionen bei Mäusen gewährte subcutane oder intraperitoneale Vorbehandlung mit auf 2 Einzelgaben verteilten Tagesdosen von 40 oder 50 mg u. Weiterbehandlung nach der Infektion durch 4 Tage. Beobachtungszeit 15 Tage. Orale Behandlung hatte nur 10%ig. Schutz zur Folge (mangelhafte Resorption bestätigt durch niedrige Konz. des Mittels im Blut). Menschliche Cholerafälle reagierten gut auf perorale Behandlung (6 + 4 g am 1. Tag, 2mal 4 g am 2. Tag u. an den folgenden Tagen 2mal 1 g bis zu Gesamtgabe von 28 g). Erbrechen u. Durchfälle waren nach 6 Std. wesentlich gebessert. Reichliche Wasserzufuhr brachte die Nierenfunktion wieder in Gang. Am 5. Tag verschwand die Erreger aus den Stühlen. Bei Dosen bis zu 50 g wurden bisher keine Nebenwrkkg. beobachtet. 85 behandelte Fälle hatten eine Mortalität von nur 4% gegenüber den üblichen 60%. (Nature [London] 161. 395—96. 13/3. 1948. Bombay, St. Xavier's Coll., Microbiol. Dep.) 120.4619

Rudolf H. Kaden, *Gangbare Methoden zur Verminderung der Sulfonamidresistenz der weiblichen Gonorrhöe*. Bei ausschließlicher Lokalbehandlung akuter weiblicher Gonorrhöe mit *Targessinstyl* u. -globuli oder mit *Argentum proteinicum* wurden bei 14tägiger Therapie 21% geheilt. Bei den ungeheilten Fällen wurde unter Fortsetzung der Lokalbehandlung ein 4tägiger Sulfonamidstoß mit 24 g *Sulfathiazol* gegeben, wodurch ein Heilungsprozentsatz von 70% erzielt wurde. 48 Std. vor dem Sulfonamidstoß applizierte *Turpintol*vorbehandlung erhöhte die Heilungsquote auf 88%. Bei chron. Gonorrhöe bewirkte kombinierte Lokal- u. Sulfonamidbehandlung 56% Heilungen, Kombination dieser Behandlung mit *Turpintol* 97%. Behandlungsdauer bei akuter Gonorrhöe 14 Tage, bei chron. 24 Tage. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 4. 435—40. 15/6. 1948. Leipzig, Geschlechtskrankenabtlg., Gneisenaustr. 10.) 120.4619

Kurt Scheidler, *Penicillin in der inneren Medizin*. Kurze zusammenfassende Darst. über Chemie, Pharmakologie u. klin. Anwendung von *Penicillin*. (Ergebn. Forsch. Prax. 1948. 7—64. Berlin-Siemensstadt.) 120.4619

Johannes Kwocek, *Penicillinbehandlung der Gonorrhöe und atypische Syphilis im Hinblick auf die Erteilung des Ehekonsens*. Es werden kurz die Möglichkeiten erörtert, die durch die *Penicillin*behandlung einer Gonorrhöe für eine gleichzeitig erworbene Lues entstehen. An einer kleinen Reihe von Fällen wird gezeigt, daß das Auftreten eines Primäraffektes durch frühzeitige *Penicillin*behandlung der gleichzeitig erworbenen Gonorrhöe bis zu 41—82 Tagen nach der Infektion hinausgeschoben werden kann (gegenüber der n. Inkubationszeit von etwa 24 Tagen). Bcs. bei relativ später Behandlung der Gonorrhöe kann der Primäraffekt unterdrückt werden u. die Lues gleich mit sek. Erscheinungen beginnen. Auch das Positivwerden der Serorokk. kann zeitlich verschoben werden. Bei energischerer *Penicillin*behandlung können auch die Erscheinungen der Lues II unterdrückt werden. Auf die Gefahren, die sich durch Behandlung der Lues mit unerschwelligen *Penicillin*dosen ergeben, wird hingewiesen. Ein Ehekonsens nach abgeschlossener Gonorrhöebehandlung sollte nur erteilt werden,

wenn 6 Monate lange klin. u. sorolog. Nachunters. mit Sicherheit eine gleichzeitig erworbene Lues ausgeschlossen hat. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 4. 420—26. 15/6. 1948. Mannheim, Städt. Krankenanstalten.) 120.4619

A. Loeschke, *Streptomycin*. Übersichtsbericht. Wirkungsbreite u. Anwendungsbereich, Applikationsart u. Dosierung, sowie Verh. im Organismus u. Nebenwrkkg. werden kurz beschrieben. (Dtsch. med. Wschr. 73. 406—08. 17/9. 1948. Darmstadt, Kinderkrankenhaus Eleonorenheim.) 415.4619

Willem Fr. Kremer, *Über Blutdruckänderungen bei elektrischer und chemischer (Acetyl- β -methylcholin-) Reizung der Gehirnrinde bei Hunden*. Bei Verss. an 11 Hunden wurde die Zweckmäßigkeit von Acetyl- β -methylcholin (I) als Rindenstimulans beim Studium des Rindenblutdruckes untersucht. I spricht in den beiden Gehirnhöfen an, sowohl in dem motor. Zentrum, als auch in den vorderen Gehirnwindungen. Die Wrkg. tritt sogar bei einem Tropfen ein in arteriellem Blut von 30—50 mm Hg mit einer Latenzzeit von 30—40 Sek. u. einer Dauer von 2—3 Min., charakterisiert durch das Auftreten von vasomotor. Schwingungen 3. Ordnung. Gleichzeitige Anwendung von Prostimin verlängert die Wrkg. beträchtlich. Die Verwendung von Na-Amytal als allg. Anästheticum an Stelle von Dial bewirkt nur einen Reiz in den Rinden, aber keinerlei Änderung im Blutdruck. I kann als geeignetes Rindenstimulans angesehen werden; es scheint sich besser zu eignen als elektr. farad. Stimulierung. (Amer. J. Physiol. 152. 314—23. 1/2. 1948. Charlottesville, Va., Univ., Dep. of Pharm.) 160.4623

E. Frommel, P. Gold, I. T. Beck, M. Favre und F. Vallette, *Über die antiadrenalinergische und antiacetylcholinergische Wirkung des Hydrastininhydrochlorids und seine Wirkung auf die Refraktärphase des Herzens*. Hydrastinin hat antiadrenalinerg. u. antiacetylcholinerg. Eigg. u. verlängert die Refraktärphase des Froscherzerns. In dieser pharmakodynam. Wrkg. ähnelt Hydrastinin dem Novocain, Percain (FROMMEL, FAVRE u. VALLETTE, Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 76. [1948.] 341) u. dem 1262 F (BOVET, TRÉFOUËL, STERNE u. STRICKLER, C. 1941. I. 3401), mit denen es chem. verwandt ist. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 292—98. Juli 1948. Genf, Univ., Thérapeut. Inst.) 457.4623

Hans Cottier und Alexander von Muralt, *Über die anticholinergische Wirkung des zweiten bei Vagusreizung freigesetzten Stoffes (2. Vagusstoff)*. Bei Vagusreizung an einem Herzvaguspräp. des Frosches (Spenderherz) werden Acetylcholin als erster Vagusstoff u. eine Aneurinverb. als zweiter Vagusstoff freigesetzt. Beide Stoffe diffundieren in die Kanüle u. sind dort nachweisbar. Beim Stehenlassen der Reizfl. wird der 1. Vagusstoff (I) durch die Cholinesterase zerstört, u. die Wrkg. der acetylcholinfreien Vagusreizfl. kann getrennt an einem isolierten Froscherzen (Testherz) geprüft werden. Der 2. Vagusstoff (II) hemmt die Acetylcholinwrkg. am Testherzen (anticholinerg. Wirkung). II hemmt auch den Erfolg einer Vagusreizung an einem Herzvaguspräparat. Blockierung des Acceleransstoffes mit Dihydroergotamin u. der Cholinesterase mit Eserin verändert den anticholinerg. Hemmeffekt nicht. UV-Bestrahlung des Kanülinhaltes bei Vagusreizung verringert den anticholinerg. Effekt, ebenso die Bestrahlung der Reizfl. kurz vor der Prüfung am Testherzen. UV-Bestrahlung außerhalb des Herzens, sofort nach Entnahme vom Spenderherz, verstärkt den anticholinerg. Effekt. Als Ursache der anticholinerg. Wrkg. wird die bei Vagusreizung freigesetzte Aneurinverb. II angesehen. Aneurinchlorid zeigt in unphysiol. Konz. die gleiche anticholinerg. Wirkung. II wird daher als eine Aneurinverb. mit besonderen Eigg. betrachtet, denen die anticholinerg. Wrkg. in physiol. Konz. zugeschrieben wird. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 222—33. Juli 1948. Bern, Hallerianum.) 457.4623

Paul Fest, *Über Salvarsanschäden*. Kurzer Hinweis auf mögliche Schäden bei der Salvarsanbehandlung der Lues. Es wird über eigene Beobachtungen bei 188 Fällen, 140 Frauen, 48 Männern, berichtet. Beobachtet wurden 8 Dermatitisfälle (2 traten kurz nach Abschluß der 1. Kur, 2 am Ende im Verlauf der 1. Kur, einer gegen Ende der 2. Kur auf. 2 waren leichtere Fälle, einer zeigte die Form des Exanthems des 9. Tages). Weiter kamen eine tödliche Encephalitis u. eine schwere Panmyelophthase zur Beobachtung. Leberschädigungen waren leichter Natur, Nierenschäden hat Vf. nicht beobachtet. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 4. 427—32. 15/6. 1948. Salzwedel, Kreiskrankenhaus.) 120.4624

C. L. Karrenberg und J. Frenken, *Klinische Erfahrungen mit einem neuen Antihistaminkörper (Antistin)*. Nach kurzer Übersicht über die Bestrebungen, allerg. Erscheinungen mit Antihistaminpräpp. zu behandeln, wird kurz über eigene Erfahrungen bei der Behandlung mit Antistin = *N-Phenyl-N-benzylaminomethylimidazol*, CIBA A. G., unter Berücksichtigung der Erfahrungen der Literatur berichtet, 70 Fälle.

Frische Urticariafälle wurden meist gut beeinflusst u. oft dauernd geheilt. Bei chron. Fällen führte die Behandlung (peroral täglich 3mal 1—2 Tabletten zu 0,1 g) meist zu raschem Schwinden der Erscheinungen, bes. des Juckreizes, doch trat auf Unterbrechung der Behandlung meist Rezidiv ein. Bei bekannter Ursache scheint prophylakt. Behandlung gut wirksam zu sein. Bei juckenden Dermatosen wurde der Juckreiz stets gut beeinflusst, ohne daß die Grundkrankheit reagierte. Chron. allerg. Erkrankungen erfordern vorsichtige Dosierung, da Verschlimmerungen durch die Behandlung eintreten können. Bei prim. u. sek. Pruritus waren die Erfolge ausgezeichnet. Nach *Salvarsan* eintretendes Fieber wurde durch Vorbehandlung mit *Antistin* in einigen Fällen verhütet. Es wird diskutiert, ob prophylakt. Behandlung eine höhere Dosierung der Allergone u. eine sicherere Durchführung der Behandlung bei der spezif. Desensibilisierung erlaubt. Nebenwrkkg. waren gering (bes. nach intravenöser Anwendung auftretendes Hitzegefühl oder Schwindelanfälle). Bei einem Patienten nach hoher Dosierung 2 Stdn. während, an Trunkenheit erinnernder Zustand. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 4. 405—19. 15/6. 1948. Bad Segeberg, Kreiskrankenhaus, Dermatol. Abtlg.) 120.4628

A. Anderson und M. A. Khorram, *Die Wirkungen des DDT*. Die Folgen der Dauereinw. von DDT auf den Menschen wird an iran. Arbeitern untersucht, die bis zu 9 Monaten täglich mit diesem Insektenvertilgungsmittel (in öliger Lsg.) zu tun hatten. Eine anschließende klin. Unters. zeigte keine bes. auffälligen Abweichungen des Gesundheitszustandes dieser Arbeiter im Vgl. zur übrigen iran. Bevölkerung. Beobachtete Hautkrankheiten werden übereinstimmend mit früheren Befunden auf das Lösungsm. zurückgeführt. Eine Schutzkleidung kann bei den bestehenden Arbeitsbedingungen (durchschnittliche Tagestemp. 43,3°) nicht getragen werden. — Es wird versucht, DDT quantitativ nachzuweisen, indem das organ. gebundene Cl im Urin analog der Meth. von SMITH u. STOHLMAN bestimmt wird. Diese Unters. verläuft in allen Fällen negativ. (Brit. med. J. 1948. I. 1132—34. 12/6. 1948. Iran, Anglo-Iranian Oil Co., Ltd.) 370.4650

David Lewes, *Pilzvergiftung durch Amanita phalloides*. Beschreibung von 2 Fällen einer Vergiftung mit *Amanita phalloides*. Schilderung von Krankengeschichte, Verlauf u. Behandlung. (Brit. med. J. 1948. II. 383—85. 21/8. 1948.) 441.4650

Edward Eagle, L. E. Castillon, C. M. Hall und C. H. Boatner, *Die akute orale Toxizität von Gossypol und Farbstoffdrüsen des Baumwollsamens für Ratten, Mäuse, Kaninchen und Meerschweinchen*. Die Toxizität von Farbstoffdrüsen des Baumwollsamens für Ratten, Mäuse, Meerschweinchen u. Kaninchen bei oraler Applikation geht dem Geh. an *Gossypol* u. seinem Abkömmling *Gossypurpurin* nicht parallel, so daß andere giftige Bestandteile angenommen werden müssen oder solche, die die relativ geringe Toxizität der Farbstoffe erhöhen. Dieser tox. Faktor ist trockener Hitze gegenüber stabil, wird aber bei Aufkochen von Baumwollsamens in W. teilweise unwirksam. Mit Äthanol ist er zum Teil extrahierbar, gut lös. dagegen in Ae. u. Aceton. (Arch. Biochemistry 18. 271—77. Aug. 1948. Chicago, Ill., Swift & Co., Res. Laborr.; New Orleans, La., Southern Regional Res. Labor.) 439.4650

A. Desaux, *Traitement des dermatoses communes: Diagnostic d'après les lésions, schémas pathologiques, topographie*. Paris: Masson & Cie. 1948. (1300 S. m. 320 Abb.) fr. 1960.—.

Walther Schönfeld und Josef Kimmig, *Sulfonamide und Penicilline*. Stuttgart: Enke. 1948. (VIII + 327 S. m. 81 Abb. u. 1 farb. Taf.) DM 31,80.

Hermann Weber, *Die Lungentuberkulose beim Erwachsenen: Klinik und Therapie für die Praxis*. 2. u. 3. Aufl. Wien: Wilhelm Maudrich. 1948. (417 S. m. 259 Abb.)

F. Pharmazie. Desinfektion.

T. E. Wallis und S. Rohatgi, *Die Pharmakognosie von Rauwolfia*. Überblick: Zus., pharmakol. Wrkg. u. botan. Beschreibung von *Rauwolfia serpentina Benth.* (*Ophiozylon serpentinum Linn.*). — 9 Abbildungen. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 292 bis 305. Mai 1949.) 149.4786

Madeline O. Holland, *Neue Arzneimittel*. I. Mitt. *Rayopake*, Röntgenkontrastmittel (HOFFMANN-LA ROCHE, INC.). — *Priscol*, 2-Benzyl-4,5-imidazolin, Gefäßmittel (CIBA PHARMACEUTICAL PRODUCTS, INC.). — *Dihydroergocornin*, Gefäßmittel. — „Compound Nr. 887“, β -Diäthylaminoäthyl-9,10-dihydroanthracen-9-carboxylathydrochlorid, Antispasmodicum (G. D. SEARLE & Co.). — *Nethaphyl*, Kombination von *Nethamin* u. *Butaphyllamin*, Asthmamittel (WM. S. MERRELL & Co.). — *p-Amino-*

S. Sherratt und J. W. Linnett, *Die Bestimmung der Flammgeschwindigkeiten in Gasgemischen*. Vff. beanstanden, daß bei den meisten bisherigen Messungen der Flammgeschwindigkeit nicht die Bewegung der Flamme gegenüber dem unverbrannten Gas berücksichtigt wird. Deshalb wurden Verss. am BUNSEN-Brenner durchgeführt. Die Ausbildung des leuchtenden Kegels ist ein Maß der Verbrennungsgeschwindigkeit. Die mathemat. Beziehung zwischen Kegelausbildung u. Flammgeschwindigkeit wird abgeleitet. Aus den im direkten Licht u. im Schattenbild gemachten Aufnahmen wird die Verbrennungsgeschwindigkeit von KW-stoff-Luft-Gemischen bestimmt. Dabei ergibt sich, daß bereits ein Vorwärmen des Gases um nur 36° die Verbrennungsgeschwindigkeit um 30% erhöht. (Trans. Faraday Soc. 44. 596—608. Aug. 1948. Oxford, Inorganic Chem. Labor.) 287.190

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

M. F. Bon, *Über die Adsorption an der Quecksilberoberfläche in Berührung mit Elektrolytlösungen*. Die Oberflächenspannung (OS) verschied. wss. Lsgg. (H₂SO₄, HNO₃, HCl, NaCl) im Kontakt mit einer Hg-Oberfläche u. ihre Abhängigkeit von der Konz. wurde mit der Tropfenmeth. bei 25° bei konstant gehaltener Polarisationsspannung (PS) gemessen (EK. zwischen tropfenbildender Capillare u. Hg-Elektrode am Boden der Lösung). Die Kurven gleicher Spannung im Syst. OS/log Konz. bestehen aus 3 Geraden u. 2 Knickpunkten. Aus ihnen lassen sich graph. die Elektrocapillarkurven (Kurven konstanter Zus., die für jede Konz. die Änderung der OS mit der PS anzeigen) ableiten, die in bestimmten Konzentrationsbereichen ebenfalls 2 Knickpunkte aufweisen. Aus der Anwendung der GIBBSschen Formel ergibt sich, daß den Geraden der Kurven gleicher Spannung ein Konzentrationsgebiet der Lsg. entspricht, in dem die Grenzfläche Hg/Lsg. durch einen im ganzen Bereich konstanten Überschuß an adsorbierten Ionen gekennzeichnet ist, eine Erscheinung, die als „Epiphase“ (EP) bezeichnet wird. Die Änderung der Oberflächenkonz. u. das Verrücken der Konzentrationsbereiche mit der PS werden beobachtet. Die Konst. der EP verändert sich in bestimmten Konzentrationsbereichen ziemlich sprunghaft, wodurch sich die beiden Knickpunkte in den Elektrocapillarkurven erklären. Diese Sprünge werden begleitet von einer plötzlichen Änderung der Oberflächenladungsdichte u. des Widerstandes am Kontakt Tropfen/Lösung. Zur näheren Unters. der Veränderung der EP wurden elektrometr. u. polarometr. Messungen herangezogen. Jede Änderung der EP wird durch einen plötzlichen Sprung des Potentials der Hg-Elektrode, die die Tropfen am Boden der Lsg. sammelt, angezeigt, ebenso durch Sprung der Stromstärke, die durch die Lsg. hindurchgeht. Durch diese Messungen wird auch die Natur der Störung aufgeklärt, die in der Nachbarschaft des Maximums der Elektrocapillarkurve auftritt u. die durch den in der Lsg. gelösten O₂ verursacht wird. Die Messungen wurden auf eine Reihe weiterer Elektrolyte ausgedehnt, wobei aber vorläufig nur die 2, bzw. in manchen Fällen 3 Konz. angegeben werden, bei denen die Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf die Änderung der Konst. der EP anzeigen. Die Messungen werden fortgesetzt. (Ann. Physique [12] 3. 680—724. Nov./Dez. 1948. Paris, Univ.) 377.199

D. B. Broughton, *Adsorptionsisothermen binärer Gasgemische*. Auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wird eine Beziehung abgeleitet, die zwischen den isothermen Adsorptionsgleichgewichten der einzelnen Komponenten u. ihrer bin. Mischung gültig sein muß, wobei konstanter Gesamtdruck vorausgesetzt wird. Die Beziehung ist bei der Kontrolle experimenteller Werte nützlich. Die aus der LANGMUIRSchen Theorie für bin. Gemische abgeleitete Beziehung steht, von Spezialfällen abgesehen, nicht in Übereinstimmung mit den hier abgeleiteten Gleichungen. Prüfung der Beziehungen an zwei aus der Literatur entnommenen Fällen ergibt eine halbquantitative Übereinstimmung mit den Meßdaten, jedoch sind sie zur völlig eindeutigen Beurteilung nicht genügend vollständig. (Ind. Engng. Chem. 40. 1506—08. Aug. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 205.207

G. Ss. Koschurnikow, *Adsorptionsschichten als passivierender Faktor*. Als passivierende organ. Fll. wurden Phenol, *n*-Valeriansäure, *n*-Butylalkohol verwendet. Mit diesen Fll. wurden chem. reines Fe-Pulver, Al₂O₃ u. techn. Fe₂O₃ in Pulverform, Fe (Stahl mit 0,32% C, 0,65 Mn, 0,46 Ni, 0,28 Si, 0,18 Cr) u. Zn (99,28%) in Blattform (30·20·3 mm) behandelt (10—60 Min.) u. nach Filtration (bei Pulvern) die Adsorptionsisothermen aufgenommen. Bei Adsorption von Blattstücken wurde mit dest. W. gewaschen, getrocknet, auf die Oberfläche Fll. (Säuren z. B.) in Tropfenform aufgetragen, der Randwinkel (des Tropfens) gemessen u. die Hysteresis- u. Gleichgewichtskurven aufgestellt. Es entsteht eine Chemo-Adsorptionsschicht, die jedoch in saurem Medium sehr kurzlebig ist (die Auflösung des Fe erfolgt in Säuren ebenso rasch wie bei unpassiviertem Fe). Die Adsorptionsschicht kann jedoch „befestigt“ werden durch

Erhitzen in Formaldehyddampf oder Benetzen mit Urotropin, am besten unter Durchleiten eines Stromes (bis 0,2 Amp) durch die passivierende Phenollsg. vor der Befestigung (mit Urotropin). Die dabei entstehende Adsorptionsschicht verlangsamt die Auflösung des Fe in 10%ig. H_2SO_4 sehr erheblich. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 388—97. März 1948.) 261.207

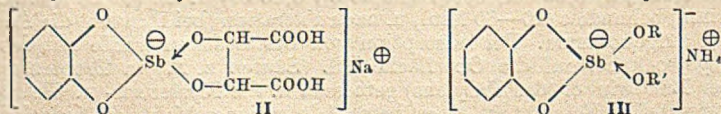
Je. N. Gapon und T. B. Gapon, *Chromatographische Ionenaadsorption im Austausch*. I. Mitt. *Theorie des Ionenaustauschchromatogramms*. Beim Ausbau der Theorie geht man am besten von der Isothermengleichung für die Austauschadsorption aus, die für einwertige Ionen mit der Gleichung von GANS (1913) ident. ist. Es wird eine angenäherte Theorie des dynam. Adsorptionsaustausches für 2 u. 3 einwertige Ionen entwickelt (für mehrwertige Ionen entstehen erhebliche mathemat. Schwierigkeiten). Es werden die Bedingungen für die Entstehung eines prim. Ionenaustauschchromatogramms festgestellt, wenn 2 einwertige Ionen durch eine Permutitsäule filtriert werden, die ein drittes einwertiges Ion enthält; dann werden die Prozesse analysiert, die beim Auswaschen des prim. Chromatogramms auftreten. Das Berechnungsschema für das Chromatogramm wird infolge mathemat. Schwierigkeiten nicht auf die Differentialgleichung der Sorptionsdynamik gegründet, sondern nach dem Verf. der endlichen Differenzen mit 9 Schichten (ausreichend) in Formel- u. Tabellenform gegeben. Nach Einführung der Bezeichnungen werden die Berechnungsformeln für die Systeme XM_1 , $XM_2 + M_1Z$, M_2Z u. XM_1 , XM_2 , $XM_3 + M_1Z$, M_2Z , M_3Z entwickelt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 859—69. Juli 1948. Moskau, Techn. Mikojan-Inst. für Fisch-Ind. u. -Wirtschaft.) 261.207

I. I. Nowikow, *Gesetzmäßigkeiten der Zerstäubung von Flüssigkeiten in Zentrifugaldüsen*. Es wird eine hydrodynam. Theorie der Zentrifugaldüsen unter Vernachlässigung der Zähigkeit gegeben u. der Mechanismus des Übergangs des sich bildenden Flüssigkeitsfilms in Tröpfchen betrachtet. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 345—54. März 1948.) 421.219

B. Anorganische Chemie.

W. H. Frey, *Herstellung von Schwefelwasserstoff (Thermodynamik)*. Theoret. Unters. über die verschied. Möglichkeiten der H_2S -Herstellung. 1. Das Syst. S, H_2O u. Kohle. Bei der H_2S -Bldg. nach $2C + 2H_2O + S_2 = 2CO + 2H_2S$, für die hohe Temp. Vorbedingung ist, treten zahlreiche Nebenrkk. auf, deren Prodd. bei der thermodynam. Analyse berücksichtigt werden müssen. Die durchgeführte Berechnung ergibt, daß H_2S -Bldg. mit über 90%ig. Ausbeute, bezogen auf S, nur zwischen 600 u. 800° eintritt u. daß das COS-Maximum mit 6—7% bei 800° liegt. 2. Das Syst. CS_2 u. H_2O . Bei der in 2 Stufen ($CS_2 + H_2O = COS + H_2S$; $COS + H_2O = CO_2 + H_2S$) verlaufenden Umsetzung sind als Nebenprodd. außer COS noch H_2 , S_2 u. CO (bei tiefen Temp. noch S_8 u. S_8) zu erwarten. Die Rechnung ergibt bei unterhalb 600° annähernd quantitativen Umsatz zu H_2S (95—99%). 3. Das Syst. Pyrit u. H_2O . Die Zers. folgt der Gleichung: $9FeS_2 + 16H_2O = 3Fe_3O_4 + 16H_2S + 2SO_2$. Für die Berechnung wird die Gesamtrk. in Einzelstufen zerlegt. Die Zers. des FeS_2 erfolgt fast nur bis zum FeS . Durch großen Kohleüberschuß (5—6fach) u. überschüssiges W. läßt sich die SO_2 -Bldg. unterdrücken. Im ganzen verläuft der Prozeß so ungünstig, daß er techn. bedeutungslos wird. 4. Das Syst. KW-stoffe u. S. Mit höhermol. KW-stoffen läßt sich in fl. Phase mit 10fachem S-Überschuß über 70% des H in H_2S umsetzen (250°). Wegen des hohen S-Geh. der Rückstände hat sich das Verf. aber nicht durchsetzen können. Aussichtsreicher sind Gasphaserverff., bei denen der C möglichst ganz in CS_2 umgewandelt wird. Für die Rk. $CH_4 + 2S_2 = CS_2 + 2H_2S$ errechnet sich zwischen 400 u. 800° ein Umsatz von nahezu 100%. Mit Al_2O_3 wurden bei ca. 700° Umsätze von über 95% erzielt. Aus den mitgeteilten Daten für weitere KW-stoffe wird errechnet, daß der Meth. bei Anwendung geeigneter Katalysatoren techn. Bedeutung zukommt. (Chimia [Zürich] 2. 265—73. 15/12. 1948. Schweizerhall, Säurefabrik, Forschungslabor.) 407.238

L. M. Wheeler und C. K. Banks, *Antimonylbrencatechin*. I. Mitt. *Seine Koordinationsverbindungen mit einfachen Aminen und Alkoholen*. Antimonylbrencatechin,



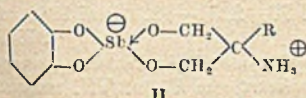
$C_6H_4O_2SbOH$ (I), bildet mit Alkoholen u. Aminen zusammen kryst. Verb., die die Eigg. von Salzen haben. 14 solcher Antimonylbrencatechin-Alkohol-Amin-Komplexe

werden mit verschied. Alkoholen u. Amin dargestellt. Sie werden als Ammoniumsalze von komplexen Antimonylbrenzcatechinsäuren angesehen. Der gleiche Strukturvorschlag wird auch auf den I-Weinsäure-Komplex (II) ausgedehnt.

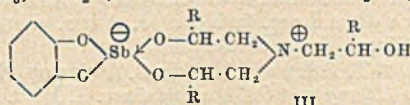
Versuche: Jeweils 0,2 Mol des Alkohols u. 0,5 Mol desamins werden mit 0,2 Mol I umgesetzt u. bilden den Komplex. In III: R = R' = CH₃, Trihydrat, aus Methanol, F. 273°; R = H, R' = n-C₃H₇, Monohydrat, aus W., 274°. — In IV: R = R' = H, Dihydrat (aus Äthylenglykol), kryst. aus W., F. 275°; R = CH₃, R' = H, Dihydrat (aus Propylenglykol), kryst. aus W., F. 269°; R = CH₂OH, R' = H, Dihydrat (aus Glycerin), kryst. aus W., F. 238°; R = CH₂OH, R' = C₂H₅, Tetrahydrat, aus W. F. 86—90°. — Ganz analog zusammengesetzt sind die Komplexsalze (Kation = R⁺) aus 2 Mol I u. 1 Mol folgender Alkohole (V): V = Sorbit, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O aus W., F. 170°; V = Mannit, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O, aus W. + Aceton, F. 114°; V = Mannit, R⁺ = [NH₄]⁺ · 2 H₂O, aus W., F. 272°; V = Mannit, R⁺ = [N(C₂H₅)₃H]⁺, aus W., F. 90°; V = Dextrose, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O, aus W. + Aceton, F. 106°; V = Dextrose, R⁺ = [N(C₂H₅)₃H]⁺, aus W., F. 90°; V = Galaktose, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O, aus W., F. 106°; V = Lävulose, R⁺ = [N(C₂H₅)₂H₂]⁺ · 4 H₂O, aus W., F. 106°. — (J. Amer. chem. Soc. 70. 1264—66. März 1948. Res. Laborr. of Parke, Davis u. Co.)

373.267

L. M. Wheeler und C. K. Banks, *Antimonylbrenzcatechin*. II. Mitt. Seine Koordinationsverbindungen mit Aminoalkoholen. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten, ob Aminoalkohole allein zur Bldg. von Komplexen mit Antimonylbrenzcatechin (I), C₆H₄O₂SbOH, befähigt sind. Es gelang, mit verschied. Aminoalkoholen 6 solche Koordinationsverb. darzustellen u. zu isolieren. Dem einfachsten dieser Körper wird die Struktur II zugeschrieben. In II: R = C₂H₅, 4 H₂O, F. 114—115°; R = CH₂OH, 4 H₂O,



II



III

F. 110°; R = CH₂OH (3 Mol I auf 2 Mol Aminoalkohol), Diäthylaminsalz, 9 H₂O, F. 174—176°. — In III: R = H, 2 H₂O, F. 258—260°; R = H (3 Mol I auf 2 Mol Aminoalkohol), Diäthylaminsalz, 9 H₂O, F. 107°; R = CH₃, F. 114°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1266—67. März 1948.)

373.267

A. K. Babko und T. N. Rytchkowa, *Salicylatkomplexverbindungen des Aluminiums*. Bei der Rk. zwischen Al-Salz u. Na-Salicylat steigt die Acidität, sie muß daher unter Komplexbldg. erfolgen, d. h. aus dem Na-Salicylat unter Eintritt des Al 3 H⁺ abgeschieden, welche titriert werden konnten (0,1 n NaOH + Phenolphthalein). Beim Mischen von 0,5 Mol Na-Salicylat-Lsg. (pH 8,5) u. 0,1 Mol Al(NO₃)₃ (pH 4,1) ist das pH des Gemisches 3. Um die Reaktionskonstante zu bestimmen, wurden Al(NO₃)₃- u. Fe(NO₃)₃-Lsgg. mit Na-Salicylat (Sal) u. Acetattampferlsg. (damit pH 3,0 oder 3,4) vermischt u. nach 1, 4 u. 24 Stdn. die Extinktion gemessen. Es wurde gefunden: K_{FeSal}⁺ = 4 · 10⁻¹⁷, K_{AlSal} ~ 0,8 · 10⁻¹⁴, K_{CuSal} = 2 · 10⁻¹¹; die Stabilität der Salicylatkomplexe folgt daher der Reihe Fe^{III} > Al^{III} > Cu^{II}, d. h. schon geringe Cu-Mengen stören das Gleichgewicht, was im Pulfrich mit Lichtfilter (bei 450 mμ durchlässig) beobachtet werden konnte. — Bei hohen [H⁺]-Konz. entsteht hauptsächlich HSal⁻, bei geringeren AlSal⁺, das bei pH ~ 3,5 im Gleichgewicht [AlSal⁺] = [HSal⁻] ist. — Verss. mit Ionenüberführung bestätigten den stufenförmigen Charakter der Komplexbldg., das Auftreten des Kations AlSal⁺ bei niedrigerem pH so wie jenes der Komplexanionen AlSal₂⁻ u. AlSal₃⁻ bei steigendem pH. Die erste Stufe der Rk. zwischen Al u.

Salicylsäure ist das komplexe Kation [C₆H₄ $\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}$]⁺. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1617—25. Sept. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

261.302

B. Matthias, *Das Wachstum von Bariumtitanatkrystallen*. (Vgl. C. 1948. I. 875.) Gut ausgebildete Einkristalle von BaTiO₃ wurden erhalten durch Abkühlen einer 1 Mol BaCl₂, etwa 0,53 Mol BaCO₃ u. 0,26 Mol TiO₂ enthaltenden Schmelze in einem Pt- oder Kohletiegel von 1200° innerhalb mehrerer Stdn. auf 800° in N₂-Atmosphäre. Bei Benutzung von Pt-Tiegeln löst sich etwas Pt auf unter Verfärbung der Kristalle; durch mehrstd. Temp. bei 200° kann die Verfärbung aufgehoben werden. Bei Verwendung von Kohletiegeln färben sich die Kristalle wegen Red. von TiO₂ bläulich; sie können regeneriert werden durch Erhitzen in O₂-Atmosphäre auf 600—800°. Be-

nutzt man als Schmelze Alkalicarbonat u. löst stöchiometr. Mengen BaCO_3 u. TiO_2 auf, so erhält man neben kleinen kub. hexagonale u. monokline Krystalle. (Vgl. auch C. 1949. II. 181.) (Physic. Rev. [2] 73. 808—09. 1/4. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.) 110.318

Georges Carpeni, *Zwischenprotonische Kräfte in zweibasischen Säuren*. II. Mitt. *Betrachtungen über die Struktur der Germaniumsäuren*. Es werden einige Beziehungen zwischen der räumlichen Struktur u. der wechselseitigen Wrkg. der sauren Gruppen bei den zweibas. Mono- u. Pentagermaniumsäuren besprochen. Der Abstand zwischen den ionisierbaren Protonen wird berechnet einmal aus ster. Modellbetrachtungen, zum anderen auf Grund rein elektrost. Betrachtungen. Der Wert für die DE. wird diskutiert u. der mögliche Einfl. eines Resonanzeffektes besprochen. Ferner werden ster. Vgl. gezogen mit anderen zweibas. Säuren, u. a. Kohlensäure, Schweflige Säure, Fumarsäure, o- u. m-Phthalsäure. Als Formel für die zweibas. Monogermaniumsäure wird GeO_4H_4 oder auch $\text{GeO}_3\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angenommen. Die Möglichkeit einer Polymorphie des Germaniumoxydes wird als unwahrscheinlich angesehen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 128—36. Juni 1948. Paris, Fac. des Sci., Inst. de Chim., Labor. d'Electrochim.) 377.324

Homer F. Priest und Walter C. Schumb, *Gefärbte Komplexe von Wolframhexafluorid mit organischen Verbindungen*. Das an sich farblose WF_6 gibt mit einer Anzahl organ. Lösungsmittel gefärbte Lsgg., die bei -78° zum Teil zu farblosen Krystallen erstarrten. Für die Farbtintensität gilt das BEERSsche Gesetz, sie ist proportional der Konz. der beiden Komponenten. Vff. nehmen daher als Ursache für die Färbungen die Bldg. eines Komplexes $\text{WF}_6 \cdot 1 \text{ Mol Lösungsm. an}$. Die Farbe hängt von der Konst. des Lösungsm. ab, arom. KW-stoffe (Bzl., *Toluol*) geben rote Lsgg., Ketone (*Aceton*, *Cyclohexanon*) ebenfalls, Lsgg. in *Ae.* oder *Diäthylcarbitol* sind violettbraun, in *Dioxan* schwach rot. Aliph. KW-stoffe u. chlorierte Verb. geben keine Färbungen, bei Hydroxylverb. scheint die Alkoholyse des WF_6 die Komplexbldg. zu stören, daher sind auch diese Lsgg. farblos. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2291—92. Juni 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 218.338

Robert T. Foley und Robbin C. Anderson, *Spektrophotometrische Untersuchungen der Komplexbildung mit Sulfosalicylsäure*. I. Mitt. *Mit dreiwertigem Eisen*. Vff. messen die Lichtabsorption von 400—700 μ verschieden. Lsg. von Sulfosalicylsäure u. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, deren pH-Wert mit HClO_4 u. NaOH zwischen pH 1 u. 9 beliebig eingestellt wurde. In sauren Lsgg. (bis pH 2,4) bilden die Partner im Verhältnis 1:1 violette Komplexe. Temp.-Abhängigkeit der Lichtabsorption ergibt, daß die Stabilität des Komplexes von der Säurestärke abhängt. Bei höheren pH-Werten reagieren die Partner in etwas anderen Verhältnissen, ohne daß genaue Formeln angegeben werden können. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1195—97. März 1948. Texas, Univ., Dep. of Chem.) 345.346

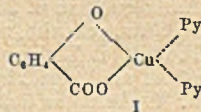
C. S. Gibson, R. V. G. Ewens und M. E. Foss, *Trimethylplatinderivate*. *cis-Dipyridintetrachlorplatin* (I), $\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_4$, das sich für die Darst. von Trimethylplatinderiv. bes. eignet, bildet mit CH_3MgJ in ausgezeichneter Ausbeute die *Komplexverb.* $(\text{CH}_3)_3\text{PtPyJ}$ (II), die sich oberhalb 150° allmählich zers. u. in gelöstem Zustand in CHCl_3 , Pyridin u. Bzl. beim E. dimerisiert. Bei weiterer Behandlung mit Pyridin geht II in die *Verb.* $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{py})_2\text{J}$ (III) vom F. 168° über, die mit der von LILE u. MENZIES (Nature [London] 162. [1948.] 299) aus $(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}$ u. Pyridin erhaltenen Verb. ident. ist. III dissoziiert in Benzollsg. in Pyridin u. das dimere II. Das noch verbleibende Pyridin in II ist fest gebunden u. kann nicht durch Säuren oder Alkali verdrängt werden, wohl aber durch Äthylendiamin-unter Bldg. von $2(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{en})_2\text{J}$. Während I mit CH_3MgJ leicht reagiert, versagt die Umsetzung mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$. *trans-Dipyridintetrachlorplatin* gibt mit CH_3MgJ keine Alkylderiv., sondern wird unter Bldg. von *trans-Pt(py)*₂J₂ reduziert. (Nature [London] 162. 693. 30/10. 1948. London, Univ., Guy's Hosp. Med. School, Chem. Dep.) 301.355

R. M. Keefer, *Wechselwirkung von Ionen und Dipolionen*. IV. Mitt. *Die Löslichkeit von Kupferjodat in Glycin- und Alaninlösungen*. (III. vgl. C. 1942. II. 510.) Es wird die Löslichkeit von *Kupferjodat* in *Glycin-* u. *Alaninlsg.* nach früher angegebener Meth. (KEEFER, REIBER u. BRISSON, C. 1942. I. 1109) bestimmt. Wie bereits für Silberjodat u. Bleijodat festgestellt, zeigt auch *Kupferjodat* in *Aminosäurelsg.* größere Löslichkeit als z. B. in *Kaliumchloridlösung*. Ursache ist die Bldg. der Komplexe CuHR^{++} , CuR^+ u. CuR_2 . Die entsprechenden Dissoziationskonstanten in mit *Kupferjodat* gesätt. *Glycin-* u. *Alaninlsgg.* werden berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 476—79. Febr. 1948. Univ. of California, Coll. of Agric.) 343.358

Hans Reihlen, *Oxycarbonsäuren als Komplexsalzbildner*. I. Mitt. *Kupfer-Alkali-Tartrate und das Schweitzersehe Reagens*. Es wird gezeigt, daß die überraschend große

Zahl wohldefinierter Bodenkörper, die in den Systemen Weinsäure, Alkalilauge, Schwermetallsalz auftreten, darauf zurückzuführen ist, daß die Weinsäure je nach dem pH der Lsg. als 1-, 2-, 3- oder 4fach negativ geladenes Ion auftritt u. daß jedes dieser Ionen charakterist. Komplexsalze bildet. Die betreffenden pH-Gebiete werden abgegrenzt. Ferner wird gezeigt, daß die Tatsache, daß sich Wein- u. Mesoweinsäure gegen Cu^{2+} im Gegensatz zu Sb^{3+} völlig gleich verhalten, es wahrscheinlich macht, daß der innerkomplexe Ring zwischen der Carboxyl- u. der α -Hydroxylgruppe, nicht zwischen den benachbarten Hydroxylgruppen geschlossen wird. Schließlich wird erklärt, warum sich Cellulose zwar in Kupferoxyd-, nicht aber in Kupfersulfatammoniak löst. Dieser Vorgang ist eine echte Komplexbldg. zwischen Cu^{2+} u. $(\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_8)_n^{2-}$ -Ionen, der pH-abhängig ist, denn die Cellulose-, „Ionen“ liegen nur in stark alkal. Lsg. in merklicher Konz. vor. Im Kupfersulfatammoniak wird die Basizität durch die entstehenden Ammonsalze herabgesetzt u. die Cellulose wieder ausgefällt. (Z. anorg. Chem. 257, 340—48. Dez. 1948. Tübingen, Univ., Chem. Inst., Anorgan. Abtlg.) 236.358

A. K. Babko, *Komplexbildung im ternären System: Kupferion, Pyridin, Salicylat (in Lösung)*. Zur Unters. gelangten tief gefärbte Lösungsmittel, die Cu^{II} , Pyridin (Py) u. Salicylat (Sal) enthielten, u. zwar im Anschluß an eine frühere Arbeit (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) [1947.] 443). Entsprechend dem Verf. von Jov zum Nachw. tern. Verb. wird die opt. Dichte von 55 Lsgg. im Pulfrich mit 6 verschied. Lichtfiltern gemessen; die Meßergebnisse werden im Dreieckdiagramm eingezeichnet; das Verf. beruht auf dem Aufstellen der „Isochromen“ für bin. Systeme (als Schnitte des tern. Systems). — Es wird gezeigt, daß 2 bin. Komplexe CuPy_2^{2+} u. CuSal_2^{2-} sowie eine tern. Verb. $[\text{CuPy}_2\text{Sal}]$ entstehen, letztere absorbiert sehr stark im Rot u. Violet, das Maximum der Farbintensität tritt bei Cu: Py: Sal = 1: 2: 1 auf, sie ist jedoch noch bei Py: Sal^{2-} = 100: 1 u. 1: 100 nachweisbar, ihre Struktur wäre schemat. I. Die Verb. zeigt somit in der Lsg. Stabilität. Sie ist in CHCl_3 lösl., maximal (Farbmaximum — tiefblau) bei Cu: Py = 1: 2, während die bin. CuSal - u. CuPy -Komplexe sich in CHCl_3 nicht lösen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1607—16. Sept. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chemie der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 261.358



Paul Tust und M. Schimmels, Einführung in die Chemie auf einfacher Grundlage. T. 2. Systematik d. anorganischen Chemie auf d. Grundlage d. Periodensystems d. Grundstoffe. Wiesbaden: Herrosé. 1948. (263 S. m. 2 gef. Taf.) DM 10, —.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

T. S. Lovering, V. P. Sokoloff und H. T. Morris, *Schwere Metalle in verändertem Gestein über nicht erkennbaren Erzkörpern, East Tintic Distrikt, Utah*. Als Ergänzung zu geochem. u. geolog. Unterss. über nicht erkennbare Erzgänge in dem hydrothermal veränderten Gestein des obigen Gebietes wurde ein neues Verf. ausgearbeitet. Es besteht darin, mit Hilfe von Diphenylthiocarbazon oder Dithizon bei der Feldarbeit in den Ammoniumacetatauszügen des pulverisierten Gesteins schwere Metalle nachzuweisen. Farbige Dithizonate werden gebildet mit Cu, Bi, Hg, Ag, Au u. Pd. In dem in Frage kommenden Gebiet konnte in dem pyritisierten Rhyolith Zn mit etwas Pb u. Cu nachgewiesen werden. In Gesteinen, unter denen Erz nicht vermutet worden war, vorliefen die Unterss. negativ. (Econ. Geol. 43. 384—99. Aug. 1948.) 110.371

C. Mahadevan und A. Narasingarao, *Optisch positiver Hypersthen der Charnockite des Gunturdistriktes*. Bei der mkr. Unters. der Charnockite der Kondaviduberge wurde ein abnormer, opt. positiver Hypersthen neben n. gefunden. Sein Pleochroismus ist X: goldgelblichgrün (statt rosa); Y: hellgrünlich; Z: bläulich bzw. grau-grün. + 2 V = 74 oder 69°, Z $\Delta c = 8^\circ$, Z = spitze Bisektrix (n.: - 2 V = 56—66°). Wahrscheinlich enthält dieser Hypersthen einen Al_2O_3 -Überschuß, den das Gestein aufweist. (Current Sci. 17. 25. Jan. 1948. Andhra, Univ. Waltair, Geology Dep.) 231.372

Clifford Frondel, *Neue Daten über Elpasolit und Hagemannit*. Elpasolit aus dem Pikes Peak-Granit bei St. Peters Dome in Colorado war von Cross u. Hillebrand 1885 als ein neues Na-K-Aluminiumfluorid beschrieben worden. Das Mineral kommt dort sehr selten vor, vergesellschaftet mit Kryolith, Pachnolit, Thomsenolit, Prosopit u. Gearskutit. Das Originalmaterial wurde erneut untersucht. Das Mineral ist vollkommen isotrop mit einem Brechungsindex von $1,376 \pm 0,002$ u. einer D. von $2,995 \pm 0,01$, die Härte ist $2\frac{1}{2}$. Pulveraufnahmen ließen sich unter Annahme einer kub. Zelle mit $a = 8,093 \text{ \AA}$ auswerten. Das Diagramm unterschied sich deutlich von dem des

Kryoliths, dagegen stimmten die Netzebenenabstände gut überein mit der künstlich hergestellten Verb. K_2NaAlF_6 . In der Zelle sind 4 Moll. der obigen Zus. enthalten. — *Hagemannit* von Ivigtut, das von SHEPARD 1866 als neues Fluorid von Na, Ca, Mg, Al u. Fe beschrieben worden war, wurde erkannt als ein variables Gemisch von Ralstonit u. Thomsenolit, das durch Eisenoxyd gefärbt ist. (Amer. Mineralogist 33. 84—87. Jan./Febr. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Mineralogy and Petrography.) 110.380

E. Wm. Heinrich, *Pegmatite mit Fluorit und Mineralien der seltenen Erden von Chaffee und Fremont Counties, Colorado*. Es wird über eine kleine Gruppe von Pegmatiten aus dem obigen Gebiet berichtet, die dadurch charakterisiert ist, daß in ihnen Fluorit assoziiert ist mit den seltenen Erdmineralien *Euxenit*, *Monazit*, *Allenit* u. *Gadolinit*. (Amer. Mineralogist 33. 64—75. Jan./Febr. 1948. Ann Arbor, Mich., Univ.) 110.384

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

A. W. Ralston, R. A. Reck, H. J. Harwood und P. L. DuBrow, *Die Löslichkeiten von langkettigen Dialkyldimethylammoniumchloriden in organischen Lösungsmitteln*. Vff. stellten zwecks Best. ihrer Löslichkeit *Diocetyl-* (I), *Didecyl-* (II), *Didodecyl-* (III), *Ditetradecyl-* (IV) u. *Dihexadecyldimethylammoniumchlorid* (V) nach dem gleichen Verf. her, z. B. III: *Dodecylamin* (A) (F. 28,26°) wurde mit 50% RANBY-Ni suspendiert in A, 2,5 Stdn. auf 200° erhitzt, u. *Didodecylamin* (B) auskryst.; B wurde in A. gelöst u. mit Ameisensäure u. 36%ig. Formalinlg. versetzt. Nach dem Entweichen von CO₂ wurde 1/2 Stde. gekocht, neutralisiert u. dest.; so erhaltenes *Didodecylmethylamin* (Kp._{0,35} 183°; F. 10,4°) in Essigester gelöst u. mit CH₃Cl 1 Stde. in der Bombe bei 80° erhitzt; III entstand als kryst., hygroskop. Prod. aus Essigester. I u. II waren im Gegensatz zu IV u. V ebenfalls äußerst hygroskopisch. — *Octyldodecyldimethylammoniumchlorid* (VI), aus Dodecylchlorid in A. u. CH₃NH₂ durch 8std. Erhitzen bei 125° in einer Bombe; das aus Skellysolve F (C) dest. *Methyldodecylamin* mit Octylbromid 5 Stdn. auf 90° erhitzt, das gebildete *Octyldodecylmethylamin* (Kp._{0,25} 170°) mit C extrahiert u. dest., dann mit CH₃Cl 1 Stde. im Bombenrohr auf 80° erhitzt, aus Essigester, hygroskopisch. — Es werden die Löslichkeiten in Hexan, worin I, II u. VI unlösl. sind, Bzl., CHCl₃, CCl₄, CH₃OH, Aceton u. Acetonitril bestimmt. (J. org. Chemistry 13. 186—90. März 1948. Armour and Co., Res. Labor.) 374.400

Lewis F. Hatch, Leon B. Gordon und John J. Russ, *Allylchloride*. IV. Mitt. *Relatives Reaktionsvermögen mit Kaliumjodid in Aceton*. (III. vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2614.) Vff. untersuchten die Rk. einer Reihe von Allylchloriden mit KJ in trockenem Aceton (Kp. 56,6°) bei 20° nach einem Verf. von TAMELE u. Mitarbeitern (C. 1942. I. 862), mit deren Gleichung die spezif. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bestimmt u. daraus die relative Reaktionsfähigkeit R bezogen auf Allylchlorid R = 1 berechnet wurde. Nach wachsendem R geordnet: *1-Chlorpropen*-(I) (Mischung von *cis-* u. *trans-*, Kp. 33—34°) k = 0,00, R = 0; *2,3-Dichlorpropen*-(I) (Kp._{1,50} 48°) k = 0,158, R = 0,72; *2-Brom-3-chlorpropen*-(I) (Kp.₁₅₀ 61,6°, n_D²⁵ = 1,4968, D.₄²⁵ = 1,6290) k = 0,190, R = 0,87; *Allylchlorid* (Kp. 44,9°) k = 0,218, R = 1,00; *Methallylchlorid* (Kp. 72,1°) k = 0,344, R = 1,58; *hochsd. 1,3-Dichlorpropen* (Kp. 64,7°, n_D²⁰ = 1,4745) k = 0,632, R = 2,90; *niedrigsd. 1,3-Dichlorpropen* (Kp. 57,0°, n_D²⁰ = 1,4673) k = 1,87, R = 8,58; *hochsd. 1,3-Dichlor-2-methylpropen*-(I) (Kp.₇₅₄ 132,0°, n_D²⁵ = 1,4740, D.₄²⁵ = 1,1667) k = 1,84, R = 8,45; *niedrigsd. 1,3-Dichlor-2-methylpropen*-(I) (Kp.₇₄₁ 130°, n_D²⁵ = 1,4698, D.₄²⁵ = 1,1629) k = 7,16, R = 32,8; *1,1,3-Trichlor-2-methylpropen*-(I) (Kp.₁₅₀ 101,0°, n_D²⁵ = 1,4933, D.₄²⁵ = 1,3211) k nicht berechnet, R > 33. — Das Vinyl-Cl-Atom reagierte nicht mit KJ, sondern nur das Allyl-Cl. Der Einfluß der relativen

Elektronegativität des Substituenten am C-Atom 2 ($\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}$) ist nicht groß. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit fallender Elektronegativität des Substituenten: CH₃ > H > Br > Cl. Der Einfluß einer negativen Gruppe auf das C-Atom 2 bewirkt, daß das Allyl-C-Atom verhältnismäßig weniger negativ wird u. das J⁻ weniger anzieht. Die Wrkg., die der Substituent am C-Atom 1 ausübt, ist infolge ster. Hinderung bzw. elektrostat. Interferenz verwickelter, da hier die geometr. Konfiguration eine Rolle spielt. Eine Gruppe mit großem negativem Feld in *cis*-Stellung hindert elektrostat. die Annäherung des J⁻. Im *cis-1,3-Dichlorpropen* z. B. wird angenommen, daß das Allyl-Cl-Atom entgegengesetzt dem Vinyl-Cl liegt, so daß J⁻ sich dem C-Atom durch das negative Feld des Vinyl-Cl hindurch nähern müßte, was auch an Hand eines Modells infolge ster. Hinderung nur schwer möglich ist. Im Gegensatz dazu muß die *trans*-Verb. leichter reagieren; es wird daher angenommen, daß die jeweils höhersd. Verb. als die schwerer

reagierenden die cis-Isomeren sind. Beim 1.1.3-Trichlor-2-methylpropen-(1) ist der aktivierende Einfl. eines anderen Vinyl-Cl-Atoms etwas größer als der desaktivierende eines Cl-Atoms in cis-Stellung, so daß diese Verb. etwas reaktionsfähiger als trans-1.3-Dichlor-2-methylpropen-(1) ist. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1093—96. März 1948.)

374.400

F. B. Goldblum und R. E. Montonna, *Eine Studie des Mechanismus der Piria-Reaktion*. Vff. untersuchten die zuerst von PIRIA (Liebigs Ann. Chem. 78, [1851.] 31), später von HUNTER u. SPRUNG (J. Amer. chem. Soc. 53, [1931.] 1432. 1443) u. von LAUER, SPRUNG u. LANGKAMMERER (C. 1936, II, 1342) untersuchte Einw. von NaHSO₃ auf α -Nitronaphthalin. Das dabei entstehende α -Naphthylamin (I) muß auf Grund des in den Arbeiten angenommenen Reaktionsmechanismus gleichzeitig zur Bldg. von 3 Moll. NaHSO₄ (II), die ebenfalls entstehende Naphthionsäure (III) zur Bldg. von 2 Moll. II u. die außerdem entstehende α -Naphthylaminsulfonsäure-(2.4) (IV) zur Bldg. von 1 Mol. II Veranlassung geben. Vff. bestimmten analyt. die Menge der reinen III, den Gesamt-N der „Disulfonsäurefraktion“ u. den in der Rk. gebildeten Gesamt-S. Hieraus u. aus den bekannten Mol.-Gew. berechneten sie an Hand eines Rechenchemas die Menge an I u. an IV in der „Disulfonsäurefraktion“, ohne diese vorher zu bestimmen, u. legten die Ergebnisse tabellar. fest, wobei sich vollkommene Übereinstimmung zwischen den errechneten u. den experimentell gefundenen Werten ergab. (J. org. Chemistry 13, 179—85. März 1948. Univ. of Minnesota, School of Chem.) 374.400

S. Peat, E. J. Bourne und W. J. Whelan, *Photochemischer Abbau von Stärke*. Im Verlaufe von Unters. über den Abbau von Kohlenhydraten unter der Einw. von Sonnen- oder UV-Licht ergab sich, daß Amylose (I) in verd. Lsg. u. in Ggw. von Luft bei Bestrahlung mit UV-Licht von $< 3660 \text{ \AA}$ abgebaut wird. Dieser Abbau erfolgt ebenso wie bei Amylopektin, nicht unter dem Einfl. von gefiltertem Licht von 3660 \AA , tritt hier jedoch bei Zugabe von ZnO ebenfalls schnell ein. Der Reaktionsverlauf ist mit oder ohne Sensibilisator nahezu gleich, nur ist die Anfangsgeschwindigkeit in seiner Ggw. größer. Die Anfangsstufen dieses aeroben Abbaus von I gleichen denen der sauren Hydrolyse. Als Reaktionsprodd. wurden gefunden Formaldehyd (II), Ameisensäure (III) u. CO₂, nicht aber Glucuronsäure u. Acetaldehyd. Folgender Reaktionsverlauf wird angenommen: A. Oxydation von I zu einer oxydierten Amylose (IV) mit derselben Durchschnittskettenlänge. IV gibt mit Jod keine Farbkr., reduziert dagegen SHAEFFER-HARTMANN-Reagens. B. Lichtkatalysierte Hydrolyse von IV unter Aufspaltung der glykosid. Bindung. C. Oxydation der gebildeten II u. III zu CO₂. — Zum Nachw., daß A u. C nur in Ggw. von CO₂ ablaufen, wurde versucht, auch einen anaeroben Abbau von I durchzuführen, der auch (mit sehr kleiner Geschwindigkeit) stattfindet. Die Abbau-prodd. geben keine Farbkr., entfärben aber Cu-Salz-Lsgg.; sie reagieren nicht weiter. Bes. konnten III u. CO₂ nicht nachgewiesen werden. (Nature [London] 161, 762—63. 15/5. 1948. Edgebaston, Birmingham, Univ., Chem. Dep.) 207.400

Ju. K. Jurjew, W. M. Tatewski und I. P. Gragerow, *Spektren der Kombinationsstreuung bei Thiophan und seinen Homologen*. Untersucht wurden Thiophan sowie α - u. β -Methyl-, -Äthyl-, -Propyl- u. -Butylthiophan in Mengen von 2,5—7 cm³ mit einem Dreiprismenglasspektrographen; Beleuchtungsvorrichtung von SCHORRGIN mit 3 Hg-Lampen von insgesamt 1500 W Stärke; Anregung durch Hg 4358 Å. — Es werden sämtliche gemessenen Linien für alle 9 obengenannten Verb. mit Angabe der geschätzten Intensität u. der Linienform gebracht. Sämtliche Spektren zeigen die offenbar für Thiophan kennzeichnende intensive $\Delta\nu$ 690 cm⁻¹, die β -Alkyle weisen 2 starke Linien im Bereich 712—720 u. 732—741 cm⁻¹ auf, die bei α -Alkylen fehlen oder schwach sind. Von höheren Frequenzen zeigen α -Alkyle $\Delta\nu \sim 2907$, $\beta \sim 2880$ cm⁻¹. Die Analyse der Naphthafraktionen nach dem Kombinationsstreuungsverf. wird erleichtert, wenn man beachtet, daß Mercaptane ab C₃H₇SH ein $\Delta\nu$ 652 cm⁻¹, Äthylensulfid eine intensive 625 u. schwache 660 cm⁻¹ aufweisen, während Thioäther u. Thiophenreihe keine kennzeichnenden allg. Linien besitzen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 783—86. Juli 1948. Moskau, Staatl. Lomonossow-Univ. u. Selinski-Labor. für organ. Chem.) 261.400

Horst Pajenkamp, *Über die Herstellung und das Ramanspektrum des Cyclobutans*. Cyclobutan wurde aus 1.4-Dibrombutan durch Rk. mit metall. Na in sd. Xylol erhalten. Eine Trennung von dem gleichfalls bei der Rk. entstehenden n-Butan (30—40%) konnte nicht erzielt werden, so daß im RAMAN-Spektr. auch die Linien dieses KW-stoffes auftraten. Trotzdem konnte das RAMAN-Spektr. des Cyclobutans mit einiger Sicherheit festgelegt werden. Die Zuordnung der Frequenzen zu bestimmten Mol.-Schwingungen wurde vorgenommen u. die Ergebnisse werden mit berechneten Werten verglichen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 104—07. Mai 1948. Göttingen, Univ., Anorgan.-Chem. Inst.) 238.400

N. A. Puschin, P. Matawul, I. I. Rykowski und M. Nenadowitsch, *Brechungsexponenten flüssiger Gemische*. V. Mitt. *Systeme mit Ameisensäure*. Es werden fl. Gemische der Ameisensäure (I) mit 3 arom. Aminen u. 2 N-haltigen Heterocyclen im ABBE-Refraktometer bei ~ 0 bis 60° ($\pm 0,1^\circ$) gemessen, wobei gefunden wird, daß die Abweichungen von der Additivität (Mischungsregel) am größten sind bei der Zus. 2 Mol HCOOH (I) + 1 Mol organ. N-Vorbindung. — Meßergebnisse: 1. I $n_D^{10} = 1,3752$, $n_D^{60} = 1,3563$. 2. Anilin $n_D^{20} = 1,5962$, $n_D^{60} = 1,5648$; Tabelle für 12-Anilin-I-Gemische gibt n_D^{40} u. Δn_D^{40} . 3. Methylanilin $n_D^{20} = 1,5709$, $n_D^{60} = 1,5508$; Tabelle für 21 Gemische (20 u. 40°). 4. Dimethylanilin $n_D^{20} = 1,5582$, $n_D^{60} = 1,5374$; Tabelle für 15 Gemische mit I (n_D u. Δn_D 20 u. 40°). 9. Pyridin $n_D^{20} = 1,5097$, $n_D^{60} = 1,4872$; 12 Gemische mit I, 20° . 6. Chinolin $n_D^{20} = 1,6340$, $n_D^{60} = 1,6077$; Tabelle für 12 Gemische mit I (n_D^{20} u. Δn_D^{20}). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1573—79. Sept. 1948.) 261.400

Ss. Ja. Lewitman und N. F. Jermolenko, *Änderung des Brechungsexponenten im System CH₃COOH-H₂O*. Die Messungen wurden mit einem PULFRICH-Refraktometer für die Na-Linie 5893 Å ausgeführt. Eine Na-Spektrallampe OSRAM diente als Monochromat, Lichtquelle. Die Meßtemp. 10, 20 u. 30° wurden mittels HÖPLERS Ultra-thermostat auf $\pm 0,01^\circ$ konstant gehalten. In einer Tabelle werden Ergebnisse von Messungen u. Berechnungen für die reinen Stoffe u. 37 Mischungen CH₃COOH-H₂O für die 3 genannten Temp. gegeben. Das Maximum (Zus.-Brechungsexponent) tritt bei der Zus. 2 CH₃COOH-H₂O auf, das Maximum der Abweichung von der Additivität zeigt sich bei CH₃COOH-2 H₂O. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1567—72. Sept. 1948. Inst. für Chem. der Akad. der Wiss. der Weißruss. SSR.) 261.400

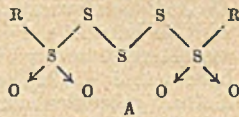
W. E. Moffitt und C. A. Coulson, *Die freien Radikale CH₂(CH)_{2m-1}CH₂*. Mittels der Vorstellung der freien Elektronendichte versuchen Vff. quantenmechan. die Lage der freien Valenz in Mol. der allg. Formel CH₂(CH)_{2m-1}CH₂ zu berechnen. Nach der HLSP-Meth. ist $x = (E - Q) / \alpha$ ($E =$ Energie, Q u. $\alpha =$ COULOMB- bzw. Austauschintegral) u. für den Grundzustand des Mol. CH₂ $\frac{a}{2}$ CH $\frac{b}{2}$ CH $\frac{b}{2}$ CH $\frac{a}{2}$ CH₂ (I) gilt (α negativ) $E = Q + 1,856 \alpha$, entsprechend der Wellenfunktion Ψ u. einer Resonanzenergie $E_R = 0,856 |\alpha|$. Die Berechnung der Ordnungen der wirksamen Bindungen, gemäß der PENNEYschen Regel, liefert bei $I_{pa} = 0,773$ u. $I_{pb} = 0,512$ (plus 1 für den Betrag der σ -Bindung). Das entspricht Bindungsabständen von 1,37 bzw. 1,41 Å. Nach PAULING ist die Ordnung der freien Bindung am C-Atom i definiert durch den Term:

$$x_i = \sum_{\mu} \omega_i^{(\mu)} |A^{(\mu)}|^2 / \sum_{\mu} |A^{(\mu)}|^2 R$$

Der Faktor $\omega_i^{(\mu)}$ ist 1, wenn die freie Bindung dem C-Atom i in der Struktur $\Psi^{(\mu)}$ zugewiesen wird, andernfalls ist er 0. Für die anderen C-Atome finden Vff. $x_1 = 0,323 = x_6$, $x = 0,353$. Danach ist die freie Valenz gleichmäßig zwischen dem End- u. dem mittleren C-Atom verteilt, mit etwas größerer Wahrscheinlichkeit für C₆. Beim Mol. CH₂(CH)₅CH₂ ergibt sich $x_1 = 0,242 = x_7$; $x_3 = 0,258 = x_5$. Die freie Valenz ist gleichmäßig über die ungerade indicierten C-Atome verteilt, mit einer leichten Bevorzugung von C₃ u. C₅. Die wirkliche Ordnung der freien Bindung bei alternierenden C-Atomen der Kette wird bes. durch die „normalisierende“ Bedingung bestimmt, daß die Gesamtordnung der freien Bindung 1 ist. Dann gilt allgemein für eine Kette von $2m + 1$ C-Atomen: $x_{2l+1} \approx \frac{1}{m+1}$ ($l = 0, 1, \dots, m$) u. $\sum x_{2l+1} = 1$. — Die Berechnung von I nach der LCAO MO-Meth. liefert für $p_a = 0,789$ u. $p_b = 0,577$, entsprechend Bindungsabständen von 1,37 bzw. 1,40₅ Å. Es wird gezeigt, daß das Nichtbindungselektron mit dem freien Valenzelektron u. dessen Dichte an C_r mit der Ordnung der freien Bindung zu identifizieren ist, deren Wert $\frac{2}{n+2}$ oder 0 ist, je nachdem, ob r ungerade oder gerade ist. Für $n = 5$ ist $x_1 = x_3 = x_5 = 0,333$; $x_2 = x_4 = 0$ u. für $n = 7$ ist, unter der Annahme $x_2 = x_4 = 0$, $x_1 = x_3 = x_5 = x_7 = 0,25$. Die allg. Formel für x_{2l+1} ist die gleiche wie die nach der 1. Meth. entwickelte. (Trans. Faraday Soc. 44. 81—84. Jan./Febr. 1948. Oxford, Phys. Chem. Labor.; London, Wheatstone Phys. Labor.) 207.400

I. M. Dawson, A. McL. Mathieson und Monteath Robertson *Die Struktur gewisser Polysulfide und Sulfonylsulfide*. I. Mitt. *Eine vorläufige Röntgenuntersuchung*. Röntgenograph. untersucht werden die folgenden Verb.: Diphenyldisulfid (I), Di-*p*-tolylidysulfid (II), 2,2'-Dijoddäthyltrisulfid (III), 2,2'-Dichlordiäthylidysulfid (IV), Diphenyldisulfon (V), Di-*p*-tolylsulfon (VI), Bisphenylsulfonylsulfid (VII), Bis-*p*-tolylsulfonylsulfid (VIII), Bisphenylsulfonyltrisulfid (IX) u. Bis-*p*-tolylsulfonyltrisulfid (X). Ergebnisse: I krist.

aus A. in langen Nadeln oder Leisten; F. 59°. Rhomb.-hemiedr. mit $a = 8,11 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 23,67 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 5,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $D_2^4 - P 2_1 2_1 2_1$. In der Elementarzelle sind 4 Moll. enthalten. — II, nadelförmige Krystalle aus A. mit F. 46°. Zeigt schwachen pyroelektr. Effekt. Monoklin.-hemiedr. mit $a = 7,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 5,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 14,81 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 95,4 \pm 0,2^\circ$. Raumgruppe $C_2^2 - P 2_1$ (oder $C_{2h}^2 - P 2_1/m$) mit 2 Moll. in der Elementarzelle. — III kryst. tetragonaltrapezoedr. in Form dünner Platten aus A.-Benzol. Die Elementarkörperdimensionen sind $a = 6,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 29,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $D_4^4 - P 4_2 2_1$ oder $D_4^8 - P 4_3 2_1$ mit 4 Moll. in der Elementarzelle. Diese Raumgruppe verlangt für das Mol. eine zweizählige Symmetrieachse. Aus Raumerfüllungsgründen wird für das Mol. die Struktur $J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$ angenommen. Die Moll. bilden in diesem Fall Zickzackkettenstruktur mit der Kettenachse parallel der c-Achse. — IV ließ sich wegen seiner großen Flüchtigkeit nur sehr schwer umkrystallisieren. Es kryst. rhomb. mit $a = 5,47 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 8,01 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 22,5 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $D_2^4 - P 2_1 2_1 2_1$ mit 4 Moll. in der Zelle. Die Molekularkonfiguration ist wahrscheinlich dieselbe wie die von III. — V mit F. 193° kryst. aus Eisessig in gut ausgebildeten, triklinen Prismen. Die Elementarkörperdimensionen wurden bestimmt zu $a = 6,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 7,90 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 8,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 57^\circ 48'$, $\beta = 112^\circ 41'$, $\gamma = 116^\circ 17'$. Raumgruppe ist $C_1^1 - P 1$ oder $C_4^1 - P 1$; die Elementarzelle enthält 1 Molekül. Aus Dimensionsgründen wird angenommen, daß die Benzolringe nahe der c-Achse liegen. Diskussion der Intensitäten führt zu dem Ergebnis, daß die S-S-Linie mit der b-Achse einen kleinen Winkel bildet. — VI kryst. ebenfalls triklin u. ist mit V isomorph. Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 7,21 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 8,14 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 9,97 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 56^\circ 2'$, $\beta = 128^\circ 12'$, $\gamma = 122^\circ 56'$. Raumgruppe wie bei V mit 1 Mol. in der Zelle. — VII mit F. 133° kryst. aus Eisessig in leistenförmigen, monoklin.-prismat. Krystallen, die nach der b-Achse gestreckt sind. Die Zelle hat die Dimensionen $a = 15,88 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $b = 5,52 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 15,88 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $\beta = 117,9^\circ$. Raumgruppe ist $C_{2h}^8 - A 2/a$ oder auch $C_6^4 - A a$ mit 4 Moll. pro Elementarzelle. Eine vorläufige rohe Strukturanalyse führte zu dem Ergebnis, daß das einzelne Mol. als Symmetrieelement eine zweizählige Achse besitzt, die parallel der krystallograph. b-Achse liegt u. daß ferner die beiden äußeren S-Atome eine tetraedr. Verteilung der Bindungen besitzen. — VIII hat F. 138°, ist isomorph mit VII u. hat die Elementarkörperdimensionen $a = 16,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 5,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 18,88 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 119,9^\circ$. Raumgruppe u. Anzahl der Moll. pro Zelle wie VII. — IX mit F. 103° kryst. tetragonaltrapezoedr. aus Eisessig in Form kleiner Bipyramiden. Die Zelldimensionen sind $a = 7,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 26,29 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $D_4^4 - P 4_2 2_1$ oder $D_4^8 - P 4_3 2_1$ mit 4 Moll. im Elementarkörper. Aus der Raumgruppe folgt, daß das Mol. genau eine zweizählige Symmetrieachse parallel zur (110)-Ebene des Krystalls besitzen muß. Aus Dimensionsgründen folgt weiter, daß als Form des Mol. nur A in Frage kommen kann. — X ist isomorph mit IX, hat F. 180° u. die Zelldimensionen $a = 7,70 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 29,50 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Die Molekularkonfiguration ist die gleiche wie die von IX; die lange Achse des Mol. liegt im Krystall in Richtung der c-Achse. (J. chem. Soc. [London] 1948. 322—28. März. Glasgow, Univ.) 110.400



I. M. Dawson und J. Monteath Robertson, *Die Struktur gewisser Polysulfide und Sulfonysulfide*. II. Mitt. *Die Krystalstruktur von 2,2'-Dijoddiäthyltrisulfid*. (I. vgl. vorst. Ref.) Mittels einer quantitativen Röntgenanalyse wurde die Krystal- u. Molekularstruktur von 2,2'-Dijoddiäthyltrisulfid aufgeklärt. Die Dimensionen der tetragonalen Elementarzelle betragen bekanntlich (vgl. I. c.) $a = 6,01 \text{ \AA}$, $c = 29,4 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $D_4^4 - P 4_2 2_1$ mit 4 Moll. in dem Elementarbereich. Auf Grund der erhaltenen Intensitätsdaten wurde eine FOURIER-Analyse entlang der b-Achse auf die (010)-Ebene durchgeführt, aus der sich die Lage der einzelnen Atome bestimmen ließ. In der Zelle liegen je 8 J., 8 C₁-, 8 C₂- u. 8 S₁-Atome in der allgemeinsten achtzähligen Punktlage u. 4 S₂-Atome in der vierzähligen Punktlage mit einem Freiheitsgrad. Folgende Parameter (in Å) wurden bestimmt (der Ursprung befindet sich auf einer 2₁-Achse parallel b bei $-a/4$, $-b/4$ von der 4₁-Achse): J: $x = -0,694$ (Å), $y = 1,500$, $z = -1,531$, C₁: $x = -2,4$, $y = 1,4$, $z = -0,4$, C₂: $x = -2,3$, $y = 2,68$, $z = 0,45$, S₁: $x = -1,96$, $y = 1,81$, $z = 1,98$, S₂: $x = -2,68$, $y = 2,68$, $z = 3,675$. Das Mol. hat die Form einer Zickzackkette, wobei die Ebenen der C-C-J-Teile beinahe rechte Winkel mit der Ebene der zentralen S-Teile der Kette bilden. Innerhalb des Mol. gelten die folgenden Abstände: S-S = 2,04 ± 0,04 (Å), C-S = 1,79, C-C = 1,54 u. C-J = 2,05. Die Bindungswinkel sind S-S-S = 113 ± 2°, S-S-C = 120°, S-C-C = 96° u. C-C-J = 100°. Zwischen den einzelnen Moll. ist der J-J-Abstand niemals kleiner als 4,4 Å; der kürzeste inter-

mol. Abstand J-S beträgt 3,80 Å. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1256—62. August. Glasgow, Univ.) 110.400

G. Potapenko und D. Wheeler jr., *Eine neue Methode zur Bestimmung der Relaxationszeit und des Dipolmoments polarer Substanzen; ihre Anwendung auf Fettsäuren*. Die Meth. besteht in der Messung der DE. ϵ' u. des Absorptionsfaktors ϵ'' bei konstanter Frequenz u. Temp. als Funktion der Konz. an verd. Lsgg. polarer Stoffe in unpolarem Lösungsm. bei einer Frequenz in der Nähe des Maximums der Dipolabsorption. Ausgehend von der einfachen DEBYE-Theorie der Reibungsdispersion werden aus den auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werten des Real- u. Imaginärteils der Mol.-Polarisation das Dipolmoment μ u. die Relaxationszeit τ berechnet. Mol.-Polarisation für $\lambda = \infty$, Mol.-Refr. u. Ultrarotglied müssen bekannt sein. Nach dieser Meth. wurden Lsgg. von H-, CH₃-, C₂H₅-, u. n-C₃H₇-COO H in Dioxan bei $\lambda = 25,6$ cm mit einem LECHER-Syst. nach der DRUDE-COOLIDGE-Meth. mit SLÄTIS-Korrektion untersucht u. folgende Werte erhalten (1. Zahl = μ in D, 2. Zahl = $\tau \cdot 10^{10}$ Sek., Reihenfolge wie oben): 1,98/0,171; 1,75/0,260; 1,50/0,285; 1,58/0,350. Berechnet man aus τ das Mol.-Vol. $V = \tau kT/3$ η^* mit der „effektiven mol. Viscosität“ $\eta^* = 0,36 \cdot \eta$ (FISCHER, C. 1939. II. 3972), so erhält man Werte, die mit den aus covalenten Radien errechneten innerhalb 10% übereinstimmen. Vff. schließen daraus, daß sich bei den Fettsäuren das Mol. als Ganzes in das elektr. Feld einstellt. (Rev. mod. Physics 20. 143—50. Jan. 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) 292.400

Cecil H. Hale und Thomas de Vries, *Überführungszahlen und Hydratation einiger quaternärer Ammoniumsalze*. Vff. bestimmten unter Verwendung der von WASHBURN (C. 1909. I. 1735; II. 330) entwickelten NERNSTERSchen Meth. u. mit Hilfe einer in Anlehnung an die Angaben von MAC INNES u. DOLE (C. 1931. II. 19) gestalteten App. (Abb.) die Überführungszahlen von Tetramethylammoniumjodid (I), Tetraäthylammoniumjodid (II), Tetra-n-propylammoniumjodid (III) u. Tetra-n-butylammoniumjodid (IV) bei 25° in 0,1 mol. Lösungen. Für die Kationen finden sie die Werte 0,322 (I), 0,236 (II), 0,175 (III) u. 0,104 (IV). Die Überführungszahlen nehmen also mit zunehmender Größe des Kations ab. — In den Lsgg. der gleichen quaternären Ammoniumjodide bestimmten Vff. mit Hilfe von Maltose bzw. Aceton bzw. Äthylacetat als nichtleitenden Bezugssubstanzen den elektrolyt. Transport des Wassers. In jedem Falle ergab sich eine Wasserüberführung zur Kathode. Da jedoch mit von HEVESY angenommen werden muß, daß die untersuchten quaternären Ammoniumionen nicht hydratisiert sind, erklären Vff. ihre Resultate durch Annahme einer geringfügigen Assoziation der Bezugssubstanzen mit den Jodionen: nimmt man an, daß weder die Kationen noch die Jodionen hydratisiert sind, daß also das W. während der Elektrolyse nicht bewegt wird, so braucht nur ca. 1% der Jodionen mit je 1 Mol. Maltose pro J⁻ assoziiert zu sein, um die gemessenen Überführungszahlen zu erklären; wird die Existenz von J⁻·5 H₂O bzw. von J⁻·10 H₂O angenommen, so müssen ca. 2 bzw. 3% der Jodionen an je 1 Mol. Maltose gebunden sein. Da also die verwendeten Bezugssubstanzen in geringem Maße zur Anode bewegt werden, kann mit ihnen der Hydratationsgrad der Kationen nicht bestimmt werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2473—75. Juli 1948. West Lafayette, Ind.) 239.400

Melvin Fields und Elkan R. Blout, *Polarographische Untersuchungen an aliphatischen Polyenaldehyden*. In der vorliegenden Mitt. wird über das Verh. ungesätt. Aldehyde vom Typ CH₂-(CH=CH)_x-CHO (x = 1,2,3,4 u. 5) an der Hg-Tropfelektrode berichtet. Die Aldehyde werden nach einem bereits früher (BLOUT, C. 1948. II. 1053) beschriebenen Verf. gewonnen u. gereinigt. Die App. entspricht der von LINGANE u. KOLTHOFF (C. 1940. I. 835. 3897) verwendeten Anordnung. Die Messungen in 50%ig. Dioxan u. Pufferlsgg. zwischen pH 1 u. 11 (Na-Acetat + HCl bzw. Essigsäure u. NaOH + NH₄Cl) wurden bei 25 ± 0,5° ausgeführt; gemessen wurden Crotonaldehyd (I), 2,4-Hexadienal (II), 2,4,6-Octatrienal (III), 2,4,6,8-Decatetraenal (IV) u. 2,4,6,8,10-Dodecapentaenal (V). — Die polarograph. Kurven zeigen zwei definierte Wellen von gleichem Höhenunterschied. Die Werte für das Verhältnis $i_d/C_m^{1/2}t^{1/4}$ für die 1. Welle sind mit geringen Abweichungen bei allen Aldehyden vom pH unabhängig; außerdem sind sie in erster Annäherung von der Anzahl der C-C-Doppelbindungen unabhängig. Der geringe Abfall mit steigendem Mol.-Gew. wird auf eine Herabsetzung des Diffusionskoeff. zurückgeführt. Die Halbwertspotentiale der 1. u. 2. Welle, ($E_{1/2}$)₁ u. ($E_{1/2}$)₂ als Funktion von der Anzahl der C-C-Doppelbindungen für verschied. pH-Werte, zeigen eine Verschiebung der $E_{1/2}$ -Werte gegen weniger negative Potentiale beim Übergang von I gegen V, wobei die Inkremente für eine Doppelbindung mit steigendem Mol.-Gew. wesentlich abnehmen. Für alle Aldehyde (I—V) ist ($E_{1/2}$)₁ annähernd eine lineare Funktion vom pH; das Inkrement pro Einheit beträgt 0,06 V, I u. II zeigen keine, nennenswerten Abwei-

chungen im p_H -Bereich 6—8. $(E_{\frac{1}{2}})_2$ verschiebt sich mit wachsender C-C-Doppelbindungszahl gleichfalls nach weniger negativen Werten, in der für die $(E_{\frac{1}{2}})_1$ beschriebenen charakterist. Weise. Ein $(E_{\frac{1}{2}})_2$ -Minimum für I—V liegt bei p_H 8. — Die Berechnung des Diffusionskoeff. (D) nach der Gleichung von ILKOVIC, $i_d = 605 n D^{1/2} C_m^{3/4} t^{1/4}$ ergab für I $D = 6,1 \cdot 10^{-6}$ ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$) für II $D = 5,3 \cdot 10^{-6}$, für III $D = 5,1 \cdot 10^{-6}$, für IV $D = 4,3 \cdot 10^{-6}$, für V $D = 4,2 \cdot 10^{-6}$. Der etwas zu geringe Wert für II wird auf eine Zers. zurückgeführt. — $\log i/(i_d - i)$ gegen E.d.e. aufgetragen, entsprechend der Beziehung E.d.e. = $E_{\frac{1}{2}} - 0,059/\alpha \cdot \log i/(i_d - i)$, ergibt eine gerade Linie; eine Ausnahme macht IV bei p_H 7. (J. Amer. chem. Soc. 70. 930—35. März 1948. Cambridge 39, Mass., Polaroid Corp., Chem. Res. Labor.) 179.400

H. P. Meissner und S. H. Greenfeld, *Zusammensetzung und Siedepunkte von binären Azeotropen*. Es werden empir. Beziehungen angegeben zur Berechnung der Zus. u. des Kp. bei Atmosphärendruck von bin. Azeotropen, wenn die atmosphär. Kpp. der Komponenten bekannt sind. Im allg. stimmt die Voraussage auf $\pm 2,0^\circ$. Diese Beziehungen betreffen aber nur Systeme, in denen die eine Komponente ein KW-stoff oder halogenierter KW-stoff u. die andere ein Aldehyd, Alkohol, Monocarbonsäure, Kresol, Ester, Keton oder Phenol ist. (Ind. Engng. Chem. 40. 438—42. März 1948. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.) 101.400

Herman Skolnik, *Beziehungen von azeotropen Befunden*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Suche nach dem besten azotropen Mittel zur Trennung der Bestandteile eines Gemisches zeigt die graph. Meth. von MAIR, GLASGOW u. ROSSINI (J. Res. nat. Bur. Standards 27. [1941.] 39) bestimmte Mängel, zu deren Abstellung ein neues Verf. ausgearbeitet wurde. Dieses ist gegründet auf die Beziehungen zwischen a) dem azotropen Kp. u. dem \log der Mol-% des azotropen Mittels im Azeotropen; b) dem azotropen Kp. u. den Kpp. der reinen Komponenten des Azeotropen; u. c) den Kpp. der reinen Bestandteile u. dem \log der Mol-% an azotropem Mittel im Azeotropen. Die Beziehungen a) u. b) sind geradlinige Funktionen, von denen c) unmittelbar abteilbar ist. Diese 3 Beziehungen werden angewandt zur Verknüpfung der azotropen Befunde der Systeme: *Bzl.-gesätt. KW-stoffe, Bzl.-Alkohole u. A.-KW-stoffe*. Der Vorteil der neuen Meth. liegt darin, daß azetropische Daten mittels zweier geradliniger Funktionen verknüpft u. aufgetragen werden können u. daß ein azeotropes Syst., wie das einer Komponente A mit Homologen von B, auch beschrieben werden kann, wenn verhältnismäßig wenig Befunde vorliegen. — Es wird der Ausdruck „*relativer azeotroper Effekt*“ eingeführt als Maß der azotropen Wrkg. eines azotropen Mittels in verschied. Systemen, verglichen mit der azotropen Wrkg. von Bzl. an gesätt. KW-stoffen. (Ind. Engng. Chem. 40. 442—50. März 1948. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.) 101.400

August Kruis, *Ergebnisse der Tieftemperaturforschung*. V. Mitt. *Molwärme, Schmelz- und Verdampfungswärme sowie Entropie des asymmetrischen Dideuterio-äthylens* $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$. (IV. vgl. Z. Naturforsch. 2a. [1947.] 495; III. vgl. C. 1947. 1739.) Es werden die zwischen 15°K u. dem Kp. gemessenen Molwärmern, die Schmelz- u. Verdampfungswärme des *asymm. Dideuterioäthylens* (I), CH_2CD_2 , mitgeteilt u. in einer Entropiebetrachtung ausgewertet. Die Reinheit des Gases ist durch eine Messung seines Mol.-Gew. u. seiner Schmelzscharfe sichergestellt. C_2H_4 zeigt schon 3° unterhalb des F. einen anomalen Anstieg der Molwärme; I zeigt hinsichtlich der Molwärme das für eine deuterierte Verb. als n. anzusehende, in bezug auf den F. ein abweichendes Verh., die Punkte der Molwärmekurve liegen gegenüber denen der H-Verb. höher. Die Schmelztemp. ist um $0,59^\circ$, die Schmelzwärme größenordnungsmäßig um 1 cal erhöht. In der isotopen Beeinflussung des Schmelzvorgangs überwiegt der Einfl. der damit gekoppelten Umwandlung. Beim Kp.₇₆₀ des C_2H_4 beträgt die statist. Entropie für I 49,84, die calor. bestimmte 49,84. Die Differenz von 1,36 entspricht sehr genau dem Betrag $R \ln 2$. Offenbar reicht der feine Unterschied zwischen dem Kraftfeld um ein H-Atom u. dem um ein D-Atom nicht aus, um ein völlig geordnetes Gitter herzustellen, bei I sind die Lagen der Moll. regellos verteilt. Bei C_2H_4 ist eine Differenz zwischen statist. u. calor. Entropie nicht beobachtet. (Z. Naturforsch. 3a. 596—602. Aug./Nov. 1948. München, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 205.400

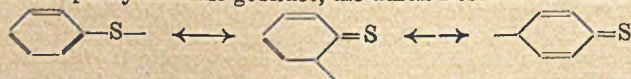
Herbert Kahler, *Die Diffusion und Sedimentation von thymonucleinsäurem Natrium*. Dialysiertes thymonucleinsäures Na wird bei 5 u. 20° in Salzlsgg. verschied. Konz. nach der Skalenmeth. von LAMM auf sein Diffusionsverh. untersucht. Die erhaltene Diffusionskurve weicht von dem idealen Verlauf ab u. deutet auf Polydispersität u. Konzentrationsabhängigkeit. Die Diffusionskonstante nimmt mit der Konz. nach der Beziehung $D = D_0(1 + k_D \cdot c)$ zu, in starker Salzlsg. nimmt der Wert von k_D ab. Es wird gezeigt, daß für ein polydisperses Syst., wenn alle Komponenten eine lineare

urethan, C₁₆H₂₃O₂N, aus PAe. Nadeln, F. 137°. VII, durch Hydrieren von III, C₈H₁₈O, in absol. A. (PtO₂), Kp. 151—152°, n_D²⁰ = 1,4287; α -Naphthylurethan, C₁₀H₂₅O₂N, aus PAe. Nadelchen, F. 110°; Pentamethylaceton-2,4-dinitrophenylhydrazon, C₁₄H₂₀O₄N₄, orangefarbene Blättchen, F. 163—164°. 1,2-Epoxy-2,4,4-trimethylpentan-3-ol (VIII), C₈H₁₆O₂, Kp. 180—185°, liefert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50%ig. H₂SO₄ ein methyl- u. tert. butylsubstituiertes 2,4-Dinitrophenylpyrazolin (?) (IX) C₁₄H₁₈O₄N₄, aus Eisessig rote Nadeln, F. 204°. VIII wurde zum Vgl. aus III mit Perbenzoesäure in Chlf. dargestellt, Kp.₂₅ 80—83°, n_D²⁰ = 1,4407, F. 28—29°. B enthält IV, C₈H₁₈O₂, aus PAe. F. 65—66°. Aus der Fraktion Kp.₃₀ 130—150° konnte nach weiterer Hydrolyse durch Dest. unter vermindertem Druck ein Monoxydiäther V, C₁₆H₃₂O₃, Kp.₂₂ 144 bis 146°, n_D²⁰ = 1,4509, isoliert werden. V liefert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin IX, F. 204°, u. mit p-Nitrobenzoylchlorid entsteht ein Mono-p-nitrobenzoat, C₂₃H₃₅O₄N, aus PAe. Nadeln, F. 126°, neben einem weiteren Ester vom F. 96—98° u. einem viscosen Öl, das zu p-Nitrobenzoesäure u. V hydrolysiert werden konnte. Die Oxydation mit Perameisensäure durch Zugabe von 30%ig. H₂O₂ zu einer Lsg. von I in 98—100%ig. Ameisensäure bei 35° u. 18 Stdn. bei Zimmertemp. u. Neutralisieren mit 50%ig. wss. NaOH liefert IV als Hauptreaktionsprod., aus PAe. kristalline M. vom F. 65—66°, Kp.₃₅ 100—110°, ein nicht näher charakterisiertes Epoxyd, III, 3,5-Dinitrobenzoat, F. 123°, u. VIII, charakterisiert als IX. (J. chem. Soc. [London] 1948. 284—88. März. Birmingham, Univ.) 179.425

R. W. Bost und J. A. Krynsky, Reaktionen einiger hochchlorierter ungesättigter C₅-Kohlenwasserstoffe mit Chlor und Kupfer. Die Chlorierung von Oktachlor-1,3-pentadien (I) im Sonnenlicht bei 100—130° liefert beträchtliche Mengen von Hexachloräthan u. CCl₄. Bei 36—52° ist der Umfang der Spaltungsrk. geringer. 1,1,2,3,3,4,5,5,5-Nonachlor-1-penten (II) liefert unter den gleichen Bedingungen Hexachloräthan u. symm. Heptachlorpropan, auch wenn die Chlorierung bei 35—47° ausgeführt wird (vgl. hierzu auch PRENS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. [1946.] 455). — Die Einw. der äquimol. Mengen frisch gefällten Cu auf I liefert in exothermer Rk. im wesentlichen ein Harz, während II mit Cu umgesetzt in ein Prod. der Zus. C₆H₆Cl₇ (III) u. 3,4-Bis-(α,β,β,β -tetrachloräthyl)-hexachlor-1,3,5-hexatrien (IV) übergeht. IV reagiert mit 2 Moll. alkoh. KOH unter Bldg. von 3,4-Bis-(trichlorvinyl)-hexachlor-1,3,5-hexatrien (V), III reagiert nur mit 1 Mol. alkoh. KOH.

Versuche: Beim Durchleiten von Cl₂ durch I bei 100—130° in einem Quarzgefäß unter direkter Sonnenbestrahlung (32 Stdn.) Hexachloräthan, nach dem Abkühlen als Nd., aus A., Kristalle. — Analog werden aus II bei 35—37° u. Fraktionieren des Reaktionsprod. CCl₃-CCl₃ u. C₃HCl₇ vom Kp.₃₋₄ 93,2—93,5°, offenbar symm. Heptachlorpropan, neben unverändertem II erhalten. — III, C₆H₆Cl₇, u. IV, C₁₀H₂Cl₁₄, bei der Einw. von Cu auf II in Methanol bei 60—64°; bei der Fraktionierung des Filtrats III, Kp.₁₋₂ 95—100°, u. IV, aus CCl₄ Nadeln von biphenylähnlichem Geruch, F. 205 bis 206°. — V, C₁₀Cl₁₂, aus IV in CCl₄ mit alkoh. KOH auf dem Wasserbad (5 Min.), nach dem Neutralisieren u. Abkühlen als Nd., aus CCl₄, F. 113—114,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1027—29. März 1948. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina, Venable Chem. Labor.) 179.425

Walter H. C. Rueggeberg, Jacob Chernack, Ira M. Rose und E. Emmet Reid, Thiodiglykolmonoacetat durch photochemische Addition von Mercaptoäthanol an Vinylacetat. (Vgl. FUSON u. ZIEGLER, J. org. Chem. 11. [1946.] 510 u. RUEGGERBERG, COOK u. REID, C. 1949. I. 187.) Thiodiglykolmonoacetat (I) wurde dargestellt durch Vermischen von unstabilisiertem Vinylacetat (II) u. Mercaptoäthanol (III) bei Zimmertemp.; die Rk. ist exotherm, von Wichtigkeit ist die Reinheit der Ausgangsmaterialien. Mit stabilisiertem II konnte die Synth. in guter Ausbeute durch Belichten der Mischung mit einer 100 W-Hg-Dampflampe erreicht werden, als Katalysator bewährte sich dabei Diphenyldisulfid (IV) besser als aliphat. Disulfide. Nach Unterss. der Vff. ist die Umsetzung eine Kettenrk., deren erster Schritt die Aufspaltung der S-H-Bindung in III darstellt. Bei Ggw. von IV werden Thiophenylradikale gebildet, die durch Resonanz stabilisiert werden. —

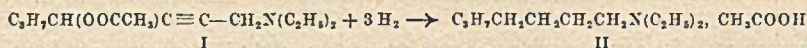


I, C₆H₁₂O₂S, Kp.₈ 137—138°, Kp.₁₃₋₁₄ 147,7—148°, D.₄²⁵ = 1,1671, D.₄¹⁰ = 1,1666 D.₂₀²⁰ = 1,1576, D.₂₅²⁵ = 1,1531, D.₂₀²⁰ = 1,1485, D.₂₅²⁵ = 1,1433; n_D¹⁰ = 1,4916, n_D²⁰ = 1,4879, n_D³⁰ = 1,4841; Viscosität bei 9,5° 26,96 cP, bei 25° 12,43 cP, bei 35,8° 8,23 cP. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2292—93. Juni 1948. Maryland, Army Chem. Center.) 218.510

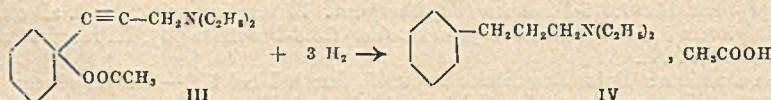
C. R. Noller und P. J. Hearst, Darstellung von Methansulfonylchlorid. Für die Darst. von Methansulfonylchlorid sind bisher 3 Methoden bekannt: Die erste, Einw.

von PCl_5 auf das Na-Salz der Methansulfonsäure (MARVEL, HELFRICK u. BEASLEY, J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 1272) liefert keine sehr befriedigende Ausbeute; auch ist es schwer, ein P-freies Prod. zu erhalten. Die 2. Meth., Einw. von Cl_2 u. W. auf symm. Methylisothioharnstoff (JOHNSON u. SPRAGUE, C. 1937. I. 1921), führt bei zu starker Chlorierung leicht zu heftigen Explosionen (FOLKERS, RUSSELL u. BOST, C. 1942. II. 2357). Die 3. Meth., Einw. von Cl_2 u. W. auf Thiocyan säuremethylester (JOHNSON u. DOUGLASS, C. 1939. II. 3688) liefert zwar gute Ausbeuten, ist aber wegen des dabei gebildeten CNCl nicht empfehlenswert. Soweit den Vff. bekannt, ist bisher die Darst. von Sulfonylchloriden aus Sulfonsäuren mit SOCl_2 noch nicht beschrieben worden. Die Ausbeute des aus 95%ig. Methansulfonsäure mit SOCl_2 bei 95° dargestellten Methansulfonylchlorids ist mit 71% beträchtlich größer, als sie nach den bisher bekannten Methoden zu erzielen war; das Chlorid dest. unter 20 mm Druck bei 67–73° (J. Amer. chem. Soc. 70. 3955. Nov. 1948. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) 117.514

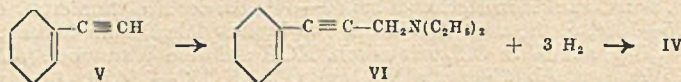
Israel Marszak und Andrée Marszak-Fleury, *Über eine im Verlauf der katalytischen Hydrierung der Ester gewisser acetylenierter Aminoalkohole beobachtete Spaltung*. Gemeinsam mit JONES u. BADER wurden anlässlich einer Studie der MANNICHschen Rk. Ester der allg. Formel $\text{RCH}(\text{OOCCH}_3)\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ hergestellt (C. 1948. II. 291). Die katalyt. Hydrierung dieser Ester in Ggw. von RANEY-Ni weist insofern eine Besonderheit auf, als die Verb. 3 Moll. H_2 bei gewöhnlicher Temp. u. gewöhnlichem Druck absorbieren, statt der zur Sättigung der dreifachen Bindung an sich zu erwartenden 2 Moleküle. Gleichzeitig ist die Hydrierung von einer Spaltung des Mol. zwischen dem Ester-C u. dem Ester-O begleitet. Das gesätt. Amin wird als Salz der esterifizierenden Säure erhalten. — So gewinnt man aus 1-Diäthylamino-4-acetoxyheptin-2 (I) das 1-Diäthylaminoheptan (II) u. Essigsäure:



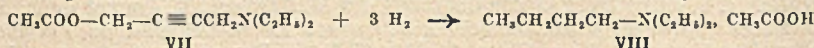
Der gleiche Vorgang findet beim 1-Diäthylamino-3-(1-acetoxycyclohexyl)-propin-2 (III) statt:



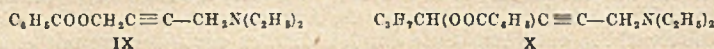
Zur Identifizierung des 1-Diäthylamino-3-cyclohexylpropans (IV) wurde mittels der MANNICHschen Rk. das 1-Äthinylcyclohexen-1 (V) u. daraus das 1-Diäthylamino-3-(cyclohexen-1-yl)-propin-2 (VI) hergestellt u. dieses hydriert:



Das nach MANNICH dargestellte 1-Diäthylamino-4-acetoxybutin-2 (VII) liefert durch Hydrierung das schon bekannte Diäthylbutylamin als Salz der Essigsäure (VIII):



Die Natur der esterifizierenden Säure ist offenbar ohne Einfl. auf die Spaltung. Die Benzoesäureester des 1-Diäthylamino-4-oxbutin-2 (IX) u. des 1-Diäthylamino-4-oxheptin-2



(X) geben bei der Hydrierung neben den entsprechenden gesätt. Aminen die theoret. Menge Benzoesäure. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1289–90. 19/4. 1948.)

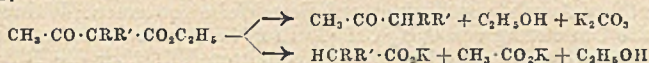
339.528

Pierre Savary, *Bemerkungen zur Darstellung von partiellen Estern aus Polyalkoholen und Fettsäuren durch direkte Veresterung*. Zur Darst. von partiellen Estern aus Polyalkoholen u. Fettsäuren durch direkte Veresterung empfiehlt sich das Arbeiten bei möglichst hohen Temperaturen. Ein Überschuß an Polyalkohol über den Betrag seiner begrenzten Löslichkeit im Ester-Fettsäure-Gemisch hinaus ist ohne ausreichende Rührung wirkungslos. Zur Darst. von Estern ohne freie Hydroxylgruppen ist im Gegensatz dazu eine möglichst niedrige Veresterungstemp. u. ein Überschuß an Fettsäure notwendig. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 361–64. März/April 1948.) 430.650

M. Tits und A. Bruylants, *Die Ozonisation olefinischer Amide. a-ungesätt. Carbon säureamide von C₄-C₁₁ (cis u. trans) sowie die Amide der Vinyllessig-, Tiglin- u. Angelica-*

säure wurden, in Essigsäure gelöst, der Einw. von Ozon unterworfen. Die Ozonide von C₈ an, in Essigsäure unlösl., konnten isoliert werden. Sie sind in trockenem Zustand bemerkenswert stabil u. selbst durch Schlag nicht zur Detonation zu bringen. Die Ozonide cis-trans-isomerer Formen sind ident., ihre Bildungsgeschwindigkeit aber verschieden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner abhängig von der Natur des Lösungsm. u. der Konz. der Reaktionsteilnehmer. (Bull. Soc. chim. belges 57, 50—64. Jan./April 1948. Löwen, Univ., Labor. de Chim. phys.) 366.661

W. B. Renfrow und G. B. Walker, *Darstellung von Ketonen aus α,α -disubstituierten Acetessigestern*. α,α -Disubstituierte Acetessigester werden durch Alkali gespalten entsprechend:



Bei der durch geringe Alkalikonz. begünstigten Ketonspaltung ist die Menge der gebildeten Ketone abhängig von der Natur der R- u. R'-Gruppen. Ester, in denen R u. R' CH₃-, C₆H₅- oder n-C₄H₉-Gruppen sind, geben 60—84% an Ketonen. Wenn R = n-C₄H₉ u. R' = iso-C₄H₉ oder sek.-C₄H₉ ist, wird die Ausbeute an Ketonen sehr gering (10%) u. die Ausbeute an disubstituierten Acetaten hoch, selbst wenn die Alkalikonz. durch langsame Zugabe desselben zu sd. Lsgg. der Ester in verd. Methanol gering gehalten wird. Durch Pyrolyse von tert.-Butylestern dibutylsubstituierter β -Ketonensäuren wurden die entsprechenden Ketone in guter Ausbeute erhalten. Berichtet wird ferner über die Darst. von disubstituierten Essigestern durch Pyrolyse von α,α -disubstituierten Acetessigestern.

Versuche: *Acetessigsäure-tert.-butylester*, beim Erhitzen von Essigsäure-tert.-butylester mit NaH anfangs auf 90—110°, danach auf 140°, Kp.₁₅ 81—82°; Ausbeute 66%. Liefert mit n-Butylbromid α -n-Butylacetessigsäure-tert.-butylester u. bei weiterer Alkylierung mit iso-Butyl- oder sek.-Butyljodiden α,α -disubstituierte Acetessigester. Letztgenannte Ester zers. sich teilweise bei der fraktionierten Dest. unter Bldg. von Isobutylen u. CO₂. — α -n-Butylacetessigsäuremethylester, C₉H₁₆O₃, aus Acetessigsäuremethylester u. n-Butyljodid in Na-Methylat-Lsg., Kp.₁₀ 105°, D.₂₅²⁵ = 0,9723, n_D²⁵ = 1,4276; Ausbeute 67%. — α,α -Di-n-butylacetessigsäuremethylester, C₁₃H₂₄O₃, Kp.₁₀ 130°, D.₂₅²⁵ = 0,9410, n_D²⁵ = 1,4393; Ausbeute 80%. — α -n-Butylacetessigsäure-tert.-butylester C₁₂H₂₂O₃, Kp.₁₀ 110°, D.₂₅²⁵ = 0,9208, n_D²⁵ = 1,4248; Ausbeute 75%. — α -n-Butyl- α -isobutylacetessigsäure-tert.-butylester, C₁₆H₃₀O₃, Kp.₁₀ 140°, D.₂₅²⁵ = 0,9150, n_D²⁵ = 1,4359; Ausbeute 74%. — α -n-Butyl- α -sek.-butylacetessigsäure-tert.-butylester, C₁₆H₃₀O₃, Kp.₁₀ 139°, D.₂₅²⁵ = 0,9218, n_D²⁵ = 1,4390; Ausbeute 50%. — Die nachst. beschriebenen Ketone wurden erhalten durch Erhitzen der entsprechenden tert.-Butylester mit p-Toluolsulfonsäure auf dem Wasserbad: 3-[β -Methylpropyl]-heptanon-(2), C₁₁H₂₂O, Kp.₁₀ 88°, D.₂₅²⁵ = 0,8215, n_D²⁵ = 1,4237; Ausbeute 84%; Semicarbazon, C₁₂H₂₅ON₃, F. 121°. — 3-[α -Methylpropyl]-heptanon-(2), C₁₁H₂₂O, Kp.₁₀ 88°, D.₂₅²⁵ = 0,8334, n_D²⁵ = 1,4290; Ausbeute 75%; Semicarbazon, C₁₂H₂₅ON₃, F. 127°. — n-Butylisobutylacetessigsäureäthylester, C₁₅H₂₄O₂, bei 5std. Kochen von α -n-Butyl- α -isobutylacetessigsäureäthylester (0,25 Mol) mit Na (0,125 g-Atom) in absol. A., Kp.₁₀ 96°, D.₂₅²⁵ = 0,8553, n_D²⁵ = 1,4184; Ausbeute 82%. — n-Butyl- α -isobutylacetessigsäureäthylester, C₁₂H₂₄O₂, analog vorst. Verb., Kp.₁₀ 98°, D.₂₅²⁵ = 0,8716, n_D²⁵ = 1,4234; Ausbeute 74%. — Diisobutylacetessigsäureäthylester, C₁₅H₂₄O₂, analog vorst. Verb., Kp.₁₀ 88°, D.₂₅²⁵ = 0,8491, n_D²⁵ = 1,4163; Ausbeute 78%. — α -n-Butylcapronsäure, C₁₆H₂₆O₂, Kp.₁₀ 137°, D.₂₅²⁵ = 0,8916, n_D²⁵ = 1,4288; Ausbeute 74%; Anilid, C₁₆H₂₅ON, F. 106°. — α -sek.-Butylcapronsäure, C₁₀H₂₀O₂, Kp.₁₀ 138°, D.₂₅²⁵ = 0,9029, n_D²⁵ = 1,4331; Ausbeute 50%; Anilid, C₁₆H₂₅ON, F. 91°. — γ -Methyl- α -isobutylvaleriansäure, C₁₀H₂₀O₂, Kp.₁₀ 132°, D.₂₅²⁵ = 0,8849, n_D²⁵ = 1,4260; Ausbeute 74%; Anilid, C₁₆H₂₅ON, F. 108°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3957—58. Nov. 1948. Oberlin, O., Dep. of Chem.) 117.793

Joseph R. Killelea, *Disfluorboracetessigsäureanilid*. Wurde BF₃ als saurer Katalysator für den Ringschluß in der KNORR-Synth. verwendet, so entstand aus Acetessigsäureanilid (I) manchmal das erwartete 4-Methylcarbostyrl (II) in geringer Menge u. stets Disfluorboracetessigsäureanilid (III) als Hauptprodukt. — Z. B. gibt man zu 20 cm³ einer 40%ig. Lsg. von BF₃ in A. 5 g I, gießt die Lsg. nach 15 Min. in verd. Na₂CO₃-Lsg., behandelt den Nd. mit nHCl, löst ihn in Dioxan u. fällt ihn mit PAe; III, C₁₀H₁₀O₂·nH₂O, F. 154—155°. — Hydrolyse mit stark verd. FeCl₃-Lsg. zu I; Ringschluß mit konz. H₂SO₄ zu II in jeweils fast quantitativer Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1971. Mai 1948. New York 53, N. Y., Univ. Heights, New York Univ., William H. Nichols Labor.) 320.1170

Kenneth N. Campbell, C. H. Helbing, M. Patricia Florkowski und Barbara K. Campbell, *Die Reaktion von Grignardreagenzien mit Schiffischen Basen*. Amine vom

Typ $\text{Ar}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{NH}\cdot\text{R}'$ sind mit Hilfe der gebräuchlichen Methoden für die Darst. von sek. Aminen nicht leicht zugänglich. Die LEUCKARTSche Rk. gibt mit substituierten Formamiden nur geringe Ausbeuten (GODSON, WEIGAND u. SPLITTER, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2174). Auch bei der Umsetzung von 1-Halogen-1-aryllalkanen war die Ausbeute oft nicht befriedigend, da dabei in Ggw. bas. Reagenzien Olefine gebildet werden. Am leichtesten müssen sich Amine des gewünschten Typs durch Einw. von GRIGNARD-Verbb. auf SCHIFFSche Basen synthetisieren lassen: $\text{Ar}\cdot\text{CH}:\text{NR}' + \text{R}\cdot\text{MgX} \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{NH}\cdot\text{R}'$. Bei Beginn dieser Arbeit waren nur wenige Amine auf diesem Wege hergestellt worden (vgl. BUSCN u. LEEFHEM, J. prakt. Chem. 77. [1908.] 20; GRAMMATICAKIS, C. 1939. II. 4224). Kürzlich nun haben MOFFETT u. HOEHN (C. 1948. I. 805) eine größere Anzahl von Aminen auf diese Weise gewonnen. Während genannte Autoren nur die Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgCl}$ mit aus substituierten Benzaldehyden dargestellten Aldiminen beschrieben haben, berichten Vff. über die Rkk. verschied. GRIGNARD-Verbb. mit Iminen aus Benzaldehyd u. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Benzylaminen.

Versuche: Die weiter unten beschriebenen Aldimine wurden dargestellt durch Schütteln äquimol. Mengen Benzaldehyd mit prim. Aminen unter Eiskühlung; Ausbeute 80—90%. — *Methylbenzaldimin*, Kp.₂₀ 68—69°, D.₄²⁰ = 0,9617, n_D²⁰ = 1,5519, MR_D = 39,6. — *Äthylbenzaldimin*, Kp.₂₈ 98—99°, D.₄²⁰ = 0,9365, n_D²⁰ = 1,5397, MR_D = 44,6. — *Propylbenzaldimin*, Kp.₁₈ 101—102°, D.₄²⁰ = 0,9183, n_D²⁰ = 1,5302, MR_D = 49,5. — *n-Butylbenzaldimin*, Kp.₂₅ 128—131°, D.₄²⁰ = 0,9021, n_D²⁰ = 1,5249, MR_D = 54,8. — *Benzylbenzaldimin*, Kp.₆ 158°, D.₄²⁰ = 1,0382, n_D²⁰ = 1,5955, MR_D = 63,9. — Zwecks Darst. der sek. Amine wurde eine Lsg. von 1 Mol des betreffenden Alkylidenalkylamins in absol. Ae. langsam zu 2 Mol der GRIGNARD-Verb. in absol. Ae. gegeben u. das Reaktionsgemisch mehrere Stdn. zum Sieden erhitzt; Ausbeute 60—90%. — *Methyl-[\alpha-phenylbutyl]-amin*, Kp.₁₅ 100—102°, D.₄²⁰ = 0,9076, n_D²⁰ = 1,5030, MR_D = 53,18; *Hydrochlorid*, F. 160° (Zers.). — *Methyl-[\beta-methyl-\alpha-phenylpropyl]-amin*, Kp.₂₈ 108—109°, D.₄²⁰ = 0,9168, n_D²⁰ = 1,5048, MR_D = 52,8; *Hydrochlorid*, F. 164—165° (Zers.). — *Äthyl-[\alpha-phenylpropyl]-amin*, Kp.₁₇ 98—100°, D.₄²⁰ = 0,9024, n_D²⁰ = 1,4996, MR_D = 53,17. — *Äthyl-[\alpha-phenylbutyl]-amin*, Kp.₆ 75—76°, D.₄²⁰ = 0,8894, n_D²⁰ = 1,4966, MR_D = 57,94; *Hydrochlorid*, F. 180° (Zers.). — *Äthyl-[\alpha-phenylpentyl]-amin*, Kp.₉ 106 bis 108°, D.₄²⁰ = 0,8914, n_D²⁰ = 1,4940, MR_D = 62,48; *Hydrochlorid*, F. 170° (Zers.). — *Äthyl-[\alpha,\beta-diphenyläthyl]-amin*, Kp.₃ 143—144°, D.₄²⁰ = 0,9895, n_D²⁰ = 1,5559, MR_D = 73,18; *Hydrochlorid*, F. 235—236° (Zers.). — *Propyl-[\alpha-phenylpropyl]-amin*, Kp.₁₅ 108 bis 109°, D.₄²⁰ = 0,8948, n_D²⁰ = 1,5013, MR_D = 53,40; *Hydrochlorid*, F. 184° (Zers.). — *Propylbenzhydrylamin*, Kp.₃ 144—146°, n_D²⁰ = 1,5616; *Hydrochlorid*, F. 233—234° (Zers.). — *n-Butyl-[\alpha-phenylpropyl]-amin*, Kp.₂₈ 137—139°, D.₄²⁰ = 0,8926, n_D²⁰ = 1,4944, MR_D = 62,44; *Hydrochlorid*, F. 198—199°. — *n-Butylbenzhydrylamin*, Kp.₃ 151—155°, n_D²⁰ = 1,5537; *Hydrochlorid*, F. 195—197° (Zers.). — *Benzyl-[\alpha-phenylpropyl]-amin*, Kp.₆ 153—154°, D.₄²⁰ = 0,9918, n_D²⁰ = 1,5531, MR_D = 72,71; *Hydrochlorid*, F. 172—173°. — *Butyläthylmagnesiumbromid*, aus äquimol. Mengen n-Butylacetylen u. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ in absol. Äther. Die GRIGNARD-Lsg. liefert beim Kochen mit Äthylbenzylidenamin eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$, Krystalle aus A., Ligroin oder Aceton, F. 87—88°, Kp._{0,5} 163—164°; ziemlich leichtlösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln; *Dihydrochlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2 + 2\text{HCl}$, F. 246° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3868—70. Nov. 1948. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.) 117.1186

Arthur Roe und J. W. McGeehee, *Die Reaktion von Keten mit 2-Nitro-4-chlorphenylsulfenylchlorid und anderen organischen Halogenverbindungen*. (Vgl. auch BLUMQUIST, HOLLEY u. SWEETING, C. 1948. II. 582.) *2-Nitro-4-chlorphenylsulfenylchlorid* I) liefert mit Keten in guter Ausbeute *2-Nitro-4-chlorphenylmercaptoacetylchlorid* u. daraus *2-Nitro-4-chlorphenylmercaptoessigsäure* (II) (vgl. POLLACK, RIESZ u. KAHANE, Mh. Chem. 49. [1928.] 213). Benzolsulfenylchlorid u. Benzolsulfonylchlorid reagieren mit Keten nicht. Carbonsäurechloride, wie Propionylchlorid oder Benzoylchlorid, liefern mit Keten in Abwesenheit oder Ggw. von AlCl_3 , SnCl_4 oder H_2SO_4 als Katalysator bei Temp. zwischen -70° u. $+100^\circ$ nur Polymerisationsprodd. des Ketens. — I, durch Chlorieren von Bis-(2-nitro-4-chlorphenyl)-disulfid (vgl. TURNER u. CONNOR, C. 1948. I. 999). — II, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NClS}$, aus I in Chlf. durch Einleiten von Keten u. Zers. der Chlf.-Lsg. mit Eis als Nd., nach dem Umfällen aus A. gelbe Nadeln, F. 209—210°. Ausbeute 61%. *2-Nitro-4-chlorphenylsulfonylessigsäure*, F. 157—158°; *3-Oxy-6-chlor-1,4-benzothiazin*, F. 204—205°; *5,5'-Dichlor-7,7'-dinitrothioindigo*, nach POLLACK u. Mitarbeitern (l. c.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1662. April 1948. Chapel, Hill, N. C., Univ. of North Carolina.) 179.1335

Robert H. Baker und Loren E. Linn, *Die Passerinireaktion*. II. Mitt. *Optisch aktive Anilide*. (I. vgl. C. 1947. 55.) Beschrieben wird die Darst. opt.-akt. Verbb. mit Hilfe

Georges Blanc, *Die Entgasung von Bronze und Messing*. Auswertung des Schrifttums über das Entgasen durch Anwendung eines Vakuums, Oxydation der Schmelze durch Luftsauerstoff, Aufbringen von Flußmitteln, Einblasen von inerten Gasen in die Schmelze, Erstarrenlassen u. Wiederaufschmelzen. (Fonderie 1948. 1236—41. Juli.) 466.6432

S. Valentiner, *Über den Ersatz des Aluminiums und des Zinns durch Indium in den Heuslerschen Legierungen*. Es werden Mitteilungen gemacht über das magnet. Verh. u. die Struktureigg. von Legierungen der Systeme InMnCu, InAlMnCu u. InSnMnCu, u. zwar von Legierungen, deren Geh. sehr nahe an 25 (Atom-%) In, 25 Mn u. 50 Cu liegt, ferner an solchen mit 15; 10; 5; 2,5 u. 1,2 In in einer Cu—Mn-Schmelze mit 30% Mn sowie von Legierungen, deren Zuss. auf den Schnitten AlMnCu₂—InMnCu₂ u. SnMnCu₂—InMnCu der Vierstoffsysteme InAlMnCu u. InSnMnCu liegen. Die Resultate gleichen den im Syst. AlMnCu gewonnenen, worüber im einzelnen berichtet wird. (Naturwiss. 34. 123—24. 1947 [ausg. Jan. 1948]. Clausthal, Bergakad., Physikal. Inst.) 271.6432

Robert I. Jaffee und Robert H. Ramsey, *Eigenschaften von Aluminiumbronzen bei sehr tiefen und bei hohen Temperaturen*. Al-Bronzen mit 80—90(%) Cu, 8—10 Al, 2,5 bis 3 Fe, 0—5 Ni, 0—0,8 Mn u. reinem α -, ($\alpha + \beta$)- u. β -Gefüge mit nur wenig α -Bestandteilen wurden in verschied. Zuständen der Wärmebehandlung u. Verarbeitung zwischen —180 u. +540° auf Zugfestigkeit, Härte, Dehnung u. Kerbzähigkeit auf einem CHARBY-App. untersucht. Außerdem wurden dilatometr. Messungen ausgeführt. Die Festigkeit war am größten bei Temp. unter 0°. Bei Temp. über 320° fiel sie bei entsprechender Steigerung der Dehnung rasch ab. Die Kerbzähigkeit war bei einer Legierung mit reinem α -Gefüge am größten. Im Bereich von +20 bis —180° hatte die Dehnung bei den verschied. Legierungen fallende oder steigende Tendenz. Ein Schweißen setzt die Kerbzähigkeit herab u. vermindert die Dehnung unter 0°. (Metal Progr. 54. 57—63. Juli 1948. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.) 271.6432

I. N. Plakssin, N. A. Ssuworowskaja und O. K. Budnikowa, *Zur Theorie der Ausfällung von Metallen aus Lösungen durch metallische Ausfällungsmittel*. Bei Unterss. über die Ausfällung von Au durch Zn aus cyanhaltigen Lsgg. wurden die günstigsten Bedingungen bei starker Durchmischung der Lsg. u. einer Temp. der Lsg. von 40° erzielt. Der Einfl. verschied. Beimengungen zur cyanidhaltigen Lsg. bei der Behandlung von hinsichtlich ihrer Zus. komplizierten Au-haltigen Erzen, z. B. von Cu, S-haltigen Verbb. u. Se, wird durch ihre Abscheidung auf der Oberfläche des Ausfällungsmittels (Zn) u. Bldg. von Schichten erklärt, infolge derer der Kontakt des Fällungsmittels mit der Lsg. zerstört wird. Bei Anwesenheit der erwähnten Beimengungen werden Veränderungen in der Größe des Potentials sowohl des ausfallenden als auch des ausgefallenen Metalls beobachtet. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 131—38. Jan. Moskau, Kalinin-Inst. für Buntmetalle u. Gold.) 310.6462

Theodor Dahl, *Erkenntnisstand auf dem Gebiete der Warmverformung*. Zusammenfassende Übersicht über Veröffentlichungen auf dem Gebiet der spanlosen Verformung bes. des Walzens. (Stahl u. Eisen 68. 333—45. 9/9. 1948. Düsseldorf.) 112.6490

G. W. Kljuschin, *Lenkung der bleibenden Dehnung eines Metalles mittels induktiver Erwärmung*. Bei der positiven Metallverformung durch induktive Hochfrequenz-erwärmung hängt die Größe der bleibenden Dehnung von der Stärke u. Tiefe der Erwärmung ab. Die Erwärmungsbehandlung kann mehrfach vorgenommen werden, darf jedoch eine bestimmte Zahl nicht übersteigen. Der Durchmesserzuwachs der behandelten Gegenstände beträgt bis zu 1% der Ausgangsgröße. Das Verf. kann mit Erfolg für die Reparatur vieler Gegenstände in Maschinenbau- u. Reparaturwerkstätten verwendet werden. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28. Nr. 2. 38—42. Febr. 1948.) 310.6490

C. W. Hinnan, *Ziehen von zunderbeständigem Stahl*. Es wird über die Verwendung von Metallcarbiden für Ziehringe zum Ziehen von zunderbeständigen Auspuffteilen berichtet, die gegenüber Schnellstahl eine 10fach höhere Lebensdauer besitzen. (Rev. du Nickel 14. 21—22. Jan./Febr./März 1948.) 479.6490

Ss. A. Iofinow, *Die Abkühlung von flockenempfindlichem Stahl nach der warmmechanischen Verarbeitung*. Für die Regulierung der Abkühlung von flockenempfindlichen Stählen nach dem Walzen oder Schmieden werden an Stelle der bisher verwendeten unbeheizten Tiefofen die in USA. bereits gebrauchten beheizbaren Kammer-, Muffel- u. Tunnelöfen empfohlen. (Сталь [Stahl] 8. 268—61. März 1948.) 310.6492

Carnegie - Illinois Steel Corp., übert. von: Herman B. Schulz, Chicago, Ill., V. St. A., *Kohlenstoffarme Chromstähle* werden im elektr. Lichtbogenofen erzeugt, indem zunächst unter einer stark oxydierenden Schlackendecke rostfreier Stahlschrott u. NiO oder unlegierter Schrott u. metall. Ni u. Ferrochrom mit den üblichen Flußmitteln eingeschmolzen werden. Die Temp. wird dabei bis auf 3100° F (1704° C) gesteigert u. O₂ eingeführt, bis der C-Geh. auf etwa 0,015% gesunken ist. Die Schlacke wird nun entfernt u. aus 600—800 lbs. (270—360 kg) CaO, 300—400 lbs. (135—180 kg) SiO₂ u. etwa 100 lbs. (45 kg) Flußspat für je 25 tons der Schmelze eine neue leicht oxydierende Schlacke gebildet. Die Temp. der Schmelze wird wieder auf etwa 3100° F gebracht u. C-armes Ferrochrom u. Ferromangan nach Bedarf zugesetzt. (A. P. 2 458 651 vom 25/9. 1947, ausg. 11/1. 1949.) 802.6411

General Electric Co., übert. von: Eugène L. Olcott, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Warmfester Stahl* enthält: 0,1—0,4(%) C, 0,1—1,5 Si, 0,2—2 Mn, 1—5 W, 9—18 Cr, 0,1—1 V, 1—15 Co u. Rest Fe. Bes. geeignet sind Stähle mit 0,17—0,25 C, 0,3—0,6 Si, 1—1,5 Mn, 2,5—3,5 W, 11,5—13 Cr, 0,2—0,28 V u. 4,5—5,5 Co. Beispiel: 0,25 C, 0,4 Si, 1 Mn, 3 W, 12 Cr, 0,25 V u. 5 Co. Der Stahl wird 1—6 Stdn. je nach der Wandstärke des Werkstücks zwecks Austenitbildg. auf 1100° erhitzt, an der Luft abgekühlt u. dann 4—8 Stdn. auf 650—670° erhitzt. Die Abkühlung erfolgt im Ofen oder an der Luft. Infolge seiner Warmfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit u. geringen Wärmeausdehnung kann der Stahl zu Teilen von Dampf- u. Gasturbinen verwendet werden, die bei Temp. bis zu 1000° F (540° C) beansprucht werden. (A. P. 2 462 665 vom 11/4. 1946, ausg. 22/2. 1949.) 802.6411

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: Erwin C. Handwerk, George T. Mahler und Harry C. Haupt, Palmerton, Pa., V. St. A., *Kondensation von Zinkdämpfen*. Zinkdampfhaltige Gemische mit 30—50% Zn, Rest CO u. andere Gase, bes. solche, die in Zinköfen hoher Leistungsfähigkeit (senkrechte, von außen beheizte Retorten oder elektrotherm. erhitzte Öfen) erzeugt wurden u. die eine Temp. von 820—900° besitzen, werden durch eine Kondensationskammer geleitet, deren Boden mit einem Bad aus geschmolzenem Zn bedeckt ist. Ein Teil des fl. Zn wird durch eine mechan. Vorr. (um eine waagerechte Achse schnell umlaufendes Schaufelrad aus Graphit oder SiC) in feinen Strömen durch den Raum geschleudert. Durch innige Berührung zwischen Zn-Dampf u. fl. Zn wird eine Kondensation des Zn zu Zn-Staub prakt. vollständig vermieden. Nach A. P. 2 457 544 bzw. 2 457 545 nimmt man die Kühlung der Dämpfe auf die zwischen 500—550° liegende Kondensationstemp. durch Kühlkästen vor, die an die feuerfesten Außenwände des Kondensators angelegt sind. Im A. P. 2 457 546 bzw. 2 457 547 ist eine in den freien Kondensatorraum von oben her hineinragende Kühlvorr. vorgesehen, bei der die Kühlmitteldurchflußmenge durch ein in das Zn-Bad eingetauchtes Pyrometer geregelt wird. Nach A. P. 2 457 548 bzw. 2 457 549 wird schließlich die günstigste Kondensationstemp. dadurch aufrecht erhalten, daß in den außerhalb des Kondensators befindlichen Teil des Zn-Bades, der mit dem Zn-Bad im Kondensator syphonartig in Verb. steht, eine Kühlvorr. eintaucht. Eine gute Verteilung des fl. Zn im Kondensationsraum erhält man in bes. einfacher Weise nach A. P. 2 457 550 in der Weise, daß man in dem Raum eine senkrechte Spindel schnell umlaufen läßt, die von einer Rinne spiralförmig umzogen ist, deren unteres Ende in das Zn-Bad eintaucht. Bei der Drehung wird das fl. Zn in der Rinne nach oben geführt u. allmählich über den Rand in den Raum geschleudert. Das Verf. ist auch auf Gemische mit geringen Geh. an Zn-Dampf anwendbar, z. B. auf Abgase von Schachtöfen mit 3—5% Zn. Bedingung ist jedoch die Abwesenheit von CO₂. (A. PP. 2 457 544 u. 2 457 545 vom 3/11. 1945, 2 457 546 u. 2 457 547 vom 5/12. 1945, 2 457 548 vom 22/6. 1946, 2 457 549 vom 1/7. 1947 u. 2 457 550 vom 11/3. 1948, alle ausg. 28/12. 1949.) 818.6427

Reynolds Metals Co., Inc., Richmond, Va., übert. von: Arthur F. Johnson, Cambridge, Mass., V. St. A., *Aluminiumelektrolyse*. Eine Fluoridschmelze, die 12—14% Al₂O₃ gelöst enthält, wird nacheinander durch eine Anzahl von Zellen (etwa 60) geleitet, in denen der Al₂O₃-Geh. unter Al-Abscheidung allmählich bis auf 2—2,5% sinkt. Die erschöpfte Fluoridschmelze läßt man zur Wiederanreicherung an Al₂O₃ durch einen schachtförmigen, mit rohem Fe-haltigen Al-Oxyd u. Koks gefüllten Ofen fließen, in dem die erforderliche Temp. (ca. 1000°) durch Verbrennung eines Teils des Kokes oder elektrotherm. erzeugt wird. Die reduzierenden Verunreinigungen (Fe, Ti, Si) werden zum Teil vom Koks aufgenommen, während ein anderer Teil durch Absitzenlassen von der Schmelze getrennt wird. Das in den ersten Zellen (bis etwa zur 3.) anfallende Al, das den Rest der Verunreinigungen enthält, wird getrennt gehalten u. zur Desoxydation von Stahl oder für ähnliche Zwecke verwendet. Nach A. P. 2 451 491 wird die an

Al₂O₃ angereicherte Schmelze nach Filtrieren durch erhitzten Koks mit Al in reduzierender Atmosphäre behandelt u. dann erneut durch Koks filtriert. In der Schmelze soll das Verhältnis von NaF zu AlF₃ etwa 145:100 betragen. Si wird vollständig entfernt, während Fe u. Ti so weitgehend abgeschieden werden, daß eine Abtrennung von unreinem Al in den ersten Elektrolysezellen nicht mehr erforderlich ist. (A. P. 2 451 490 vom 4/8. 1944 u. 2 451 491 vom 30/1. 1945, beide ausg. 19/10. 1948.) 818.6443

Arthur Frederic Bernard Norwood, Dalkeith, Victoria, Australien, *Cyanidieren von Golderzen*. Nach einem Rösten des mit einem C-haltigen Stoff (4% Sägemehl), einem S abgebenden Stoff (3% Pyrit) u. einem Chlorid (10—13% NaCl) gemischten Erzes bei einer unter 700° liegenden Temp. wird mit Cyanidls. gelaugt, worauf man den Rückstand, gegebenenfalls nach erneuter Zumischung der Zusätze bei einer Temp. röstet, die ca. 100° höher liegt als bei der 1. Röststufe. Nach Entfernung der Salze durch Auslaugen mit W. wird das Röstgut wiederum mit Cyanidls. gelaugt. Die Salzls. wird wieder verwendet. Das Verf. eignet sich auch für Behandlung von Ag-haltigem Gut. (A. P. 2 454 336 vom 19/11. 1946, ausg. 19/11. 1948. Aust. Prior. 21/1. 1946.) 818.6463

Arthur Burkhardt, Die mechanisch-technologischen Eigenschaften der reinen Metalle. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1948. (534 S. m. Abb.) \$ 20,—.

IX. Organische Industrie.

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Harry E. Drennan, Hot Springs, Ark., V. St. A., *Gewinnung von Alkylmercaptanen* aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen durch Extrahieren mit einer wss.-alkoh. Alkalils., z. B. von NaOH oder KOH, u. durch Ausziehen des Extrakts mit fl. Pentan unterhalb 65° F (18° C), wodurch die in dem Extrakt enthaltenen Olefine herausgelöst werden. Danach wird der Extrakt mit etwa der doppelten Vol.-Menge Pentan bei mindestens 100° F (38° C) ausgezogen, um das Mercaptan damit auszuziehen. Nach dem Verdampfen des Pentans hinterbleibt das Mercaptan. Es ist frei von Olefinen. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 452 040 vom 22/10. 1945, ausg. 26/10. 1948.) 808.509

John C. Speck jr., Bloomington, Ind., V. St. A., *Trennung von Monoäthanolamin* aus Gemischen mit Diäthanolamin u. Triäthanolamin durch azeotrope Dest. unter Zusatz von Monochlorbenzol. Kp. etwa 124°. (A. P. 2 449 152 vom 26/3. 1946, ausg. 14/9. 1948.) 808.528

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Willis Frank Brondyke, Morgantown, und Joseph Armand Monier jr., Charleston, W. Va., V. St. A., *Umwandlung von Methanol in Formaldehyd durch katalytische Oxydation*. Man läßt Methanol in ein O₂ enthaltendes Gasgemisch (Luft) bei Temp. zwischen 250 u. 500° durch eine Reaktionszone laufen, wäscht die Gase nach stattgefundenener Rk. mit W. u. leitet sie hierauf unter Zufügung von Methanol u. Luft in die Reaktionszone zurück. Die Rk. erfolgt in Ggw. eines Oxyds als Katalysator, u. zwar verwendet man hierzu z. B. Molybdän- u./oder Wolframoxyd, die mit Vanadiumoxyd oder Eisenoxyd aktiviert sein können. Der O₂-Geh. unterliegt bei dem kontinuierlich geführten Oxydationsvorgang einer dauernden Kontrolle. Die zurückgeführten Gase enthalten annähernd noch 2—5% O₂. In die Reaktionszone wird so viel Luft eingeleitet, daß die O₂-Menge zusammen mit der in den zurückgeführten Gasen enthaltenen nicht mehr als 10,9% beträgt (Vol.-% des Gesamtgasgemisches), wobei in den 10,9% der ganze für die Umwandlung des Methanols in Formaldehyd erforderliche O₂ enthalten ist. Das Verhältnis von Gasgemisch: Methanol soll gewichtsmäßig methanolreicher sein als 14:1 u. zwischen 7:1 u. 14:1 liegen. (A. P. 2 436 287 vom 15/4. 1943, ausg. 17/2. 1948.) 819.581

* U. S. Industrial Chemicals, Inc., übert. von: Sylvan E. Forman, *5-Diäthylamino-2-pentanon* erhält man durch Erhitzen einer Mischung von CH₃COCH₂CH₂Cl u. HN(C₂H₅)₂. Während der Rk. darf nicht mehr als 0,5 Gew.-% W. zugegen sein. (E. P. 604 884, ausg. 12/7. 1948.) 813.608

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Hans Dannenberg, Berkeley, Calif., V. St. A., *Stabilisieren ungesättigter Ketone*. Ungesätt. Ketone mit einer mindestens 3 C-Atome enthaltenden ungesätt. Gruppe, die ein ungesätt. tert. C-Atom enthält, z. B. Methylisopropenyl-, Äthylisopropenyl-, Methylisobutenyl- oder Cyclopentylisopropenylketon u. dgl., bes. aber α,β-ungesätt. Ketone, die ein ungesätt. tert. C-Atom in der β-Stellung enthalten, z. B. Mesityloxyd (I), 2-Methylhepten-2-on-4, 2,5-Dimethylhexadien-2,5-on-4 u. dgl., können vor der Zers., bes. vor der Verfärbung

während der Lagerung oder des Transports auch in Ggw. von Metallen durch Zugabe von 0,01 bis ca. 3 Gew.-% eines sek. Amins, z. B. Diäthylamin, Diisopropylamin (II), Isobutylisopropylamin, Isopropylcrotylamin, Dicyclohexylamin, Tolylisopropylamin, Naphthylisopropylamin, Piperidin, Morpholin u. dgl., geschützt werden. — In 2 Beispielen u. 2 Tabellen werden die guten Ergebnisse aufgeführt, die durch Zugabe von verschied. sek. Aminen zu I sogar in Ggw. von Eisen erzielt werden. Bes. wirksam als Zusatzmittel sind sek. Alkylamine, z. B. Di-(sek.-butyl)-amin, II, Di-(sek.-amyl)-amine, Isopropyl-sec.-butylamin, Isopropyl-sec.-amylamine, sek.-Butyl-sec.-amylamine u. α -Methylbutyl- α -äthylpropylamin. (A. P. 2 444 006 vom 13/3. 1945, ausg. 22/6. 1948.)

813.611

* Usines de Melle, *Aliphatische Carbonsäuren* erhält man durch katalyt. Oxydation der entsprechenden Aldehyde in fl. Phase durch Zugabe des Aldehyds bei 35—60° zu einem Gemisch des Aldehyds, der Säure u. des Katalysators unter gleichzeitiger Zuführung eines weniger als 20% O₂ enthaltenden Gasstroms u. laufender Entfernung der entstandenen Säure. — Ein Gemisch von 1000 (kg) CH₃COOH, 25 CH₃CHO u. 1 Mn(CH₃COO)₂ erhitzt man bis 60° u. führt dem Gemisch pro Stde. 270 m³ Luft u. 150 CH₃CHO zu. Die entstehenden heißen Gase werden kondensiert u. die kondensierte Fl., die 97% CH₃COOH, 2% CH₃CHO u. 1% H₂O enthält, wird pro Stde. in einer Menge von 135 abgezogen. Die an O₂ verarmten Gase werden mit der dem Verf. zugeführten Luft vereinigt u. ergeben so ein Gas, das weniger O₂ enthält als Luft. — In ähnlicher Weise kann C₂H₅CHO zu C₂H₅COOH oxydiert werden. — Zeichnungen erläutern das Verfahren. (E. P. 603 175, ausg. 10/6. 1948.)

813.644

* Howards & Sons Ltd., übert. von: Ritchie H. Lock und Robert Heap, *Acyloxy-carbonsäuren*. Oxyssäureester ergeben mit überschüssiger aliph. Säure (I) die Acyloxyssäure, den Ester von I u. H₂O. — In einem mit einem Fraktionieraufsatz versehenen Destillationskolben gibt man 208 (g) CH₃CH(OH)CO₂CH₃ (II) in 240 CH₃COOH (III) langsam zu 500 III u. 4,6 konz. H₂SO₄ u. dest. von 88—118° CH₃COOCH₃, III u. H₂O ab. Versetzt man den Rückstand mit 8 CH₃COONa u. dest. unter vermindertem Druck, so erhält man 191 (72%) CH₃CH(OCOCH₃)CO₂H (IV), Kp.₁₋₂ 92—95°. — Man gibt 208 II zu 2000 III, 9,2 konz. H₂SO₄ u. 440 C₆H₆ u. dest. das Gemisch in einer Fraktionierkolonne. Nach 5 Stdn. enthält das Destillat keine wss. Schicht mehr. Man versetzt nun den Rückstand mit 16 wasserfreiem CH₃COONa u. dest. ihn im Vakuum. Man erhält 197 (74%) IV. — CH₃CH(OCOC₂H₅)CO₂H, F. 34°, (53%), CH₃CH(OCOH)CO₂H, Kp.₁₂ 120°, (45%), u. CH₃COOCH₂CO₂H, Kp.₁₂ 141—142°, (45%) können in ähnlicher Weise erhalten werden. (E. P. 603 189, ausg. 10/6. 1948.)

813.680

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Joseph A. Ambler, New Orleans, La., und Alfred Laurence Curl, Winter Haven, Fla., V. St. A., *Itaconsäure* (I) erhält man in einfacher Weise in nahezu quantitativer Ausbeute u. reiner Form durch Neutralisieren einer wss. Lsg. von Aconitsäure (II) mit einer bas. anorgan. Verb. bis zu einem p_H-Wert von 1—4 u. Erhitzen der erhaltenen Lsg. auf 140—150°. — Ester von I können zur Herst. von plast. MM. verwendet werden. — 1,126 g des Mononatriumsalzes von II, gelöst in 10 cm³ W., erhitzt man bei 140° im Autoklavon. In 2 Stdn. wird das II-Salz vollkommen zersetzt. In der erhaltenen Lsg. des Mononatriumsalzes von I sind noch 39 mg Citraconsäure enthalten. — Zu einer Lsg. von 1 g II in 10 cm³ W. gibt man die Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge CaCO₃, entfernt das entwickelte CO₂ unter vermindertem Druck u. erhitzt die Lsg. (p_H 3,55) 2 Stdn. im Vakuum auf 140°. Man erhält ein Gemisch von neutralen u. sauren Ca-Salzen von I u. keine Salze der Citraconsäure. (A. P. 2 448 506 vom 10/9. 1946, ausg. 7/9. 1948.)

813.706

* Standard Oil Development Co., *Hydrierung aromatischer Nitroverbindungen*. Bei dem Verf. zur kontinuierlichen Hydrierung arom. Nitroverb. zu den entsprechenden Aminen (wie die Hydrierung von Nitroxylolen zu Xylidinen) durch Überleiten der arom. Nitroverb. zusammen mit H₂O u. H₂ durch eine Reaktionszone, die als Katalysator ein Sulfid von Mo, W oder Cr enthält, besteht die Verbesserung darin, daß die Temp. bei dem Verf. in engen Grenzen gehalten werden. Die Temp. der Umsetzungsteilnehmer am Anfang der Rk. liegt unter 360° F (182° C), die Temp. der Reaktionszone zwischen 330 u. 470° F (160 u. 243° C) u. die Temp. des von den Umsetzungsprodd. abgetrennten H₂O u. H₂ des Umlaufs unter 390° F (200° C). Eine kleine Menge CS₂ kann dem H₂O-H₂-Strom zugegeben werden, um den Katalysator zu aktivieren. (E. P. 602 880, ausg. 4/6. 1948.)

813.1162

Koppers Co., Inc., Pittsburgh, übert. von: Robert Johnson, Verona, Pa., V. St. A., *1,2-Dihydronaphthalin* (I) kann in guter Reinheit aus α -Tetralon- α -Tetralol-Gemischen

(erhältlich durch Oxydation von Tetralin mit Luft oder O₂ bei gewöhnlichem oder überatmosphärl. Druck u. Zers. des erhaltenen Tetralinperoxyds mit wss. Alkalilauge) durch Überleiten der gegebenenfalls mit inerten Gasen verd. Dämpfe über einen Al₂O₃ enthaltenden Katalysator bei 290—350° erhalten werden. — Leitet man z. B. ein verdampftes Gemisch von 60% α -Tetralon (II) u. 40% α -Tetralol (III) unter gewöhnlichem Druck bei 310° über akt. Al₂O₃, so bemerkt man nach 60 Stdn. noch keine Abnahme der katalyt. Wirksamkeit. Das erhaltene Prod. extrahiert man mit wss. Alkalilauge, um geringe Mengen α -Naphthol zu entfernen. Man dest. dann bei 50 mm Hg u. erhält 1610 (g) I, 106 einer Zwischenfraktion, 2200 einer II-Fraktion u. 133 Rückstand. I wird in ca. 96%ig. Reinheit erhalten, F. —9,9° u. —8,5° nach einer fraktionierten Krystallisation. Verwendet man als Ausgangsprod. reines III, so kann I in 98%ig. Reinheit erhalten werden. (A. P. 2 436 864 vom 23/3. 1946, ausg. 2/3. 1948.) 813.2726

* Wingfoot Corp., übert. von: Harold P. Roberts, *Reinigung von 2-Mercaptoarylen-thiazolen*. Eine wss. Aufschlammung von 2-Mercaptobenzothiazol (I) wird mit CS₂, der den Wasserübergang der einzelnen Teilchen ersetzt, behandelt. Das CS₂-benetzte I wird von der wss. Schicht abgetrennt u. das I dann von CS₂ u. den gelösten Verunreinigungen befreit. (Can. P. 448 209, ausg. 27/4. 1948.) 813.3134

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Francis H. S. Curd, Barbara I. Lovell-Harry T. Openshaw und Alexander R. Todd, *Pyrimidinverbindungen*. Pyrimidinderiv. behandelt man in A. unter Druck mit NH₃. Das 4-Chlorderiv. von 2-(2-Diäthylamino-äthylamino)-6-methylpyrimidin (I) ergibt 4-Amino-I, farblose Prismen, F. 98—100°. Das Dinitrobenzoat von 4-Amino-2-(3-diäthylaminopropylamino)-6-methylpyrimidin (Öl) stellt gelbe Prismen, F. 218—220° (Verkohlung), dar. Ferner ist die Herst. der folgenden Verb. beschrieben: 4-Amino-2-(2-diäthylaminoäthylamino)-5,6-dimethylpyrimidin, farblose Plättchen, F. 130—131°; 4-Amino-2-(3-dibutylaminopropylamino)-5,6-dimethylpyrimidin, viscoses gelbes Öl (Dipikrat, gelbe Prismen, F. 167—169°); 4-Amino-2-(3-dibutylaminopropylamino)-6-methylpyrimidin, gelbes Öl (Dinitrobenzoat, schwach gelbe Prismen, F. 200—202° [Verkohlung]); 2-Amino-4-(2-diäthylaminoäthylamino)-6-methylpyrimidin, F. 70—72°; 2-Amino-4-(4-diäthylamino-1-methylbutylamino)-6-methylpyrimidin, Kp._{0,14} 148—150° (Dipikrat, gelbe Blättchen, F. 171—172°); 2-Amino-4-(2-diäthylaminoäthylamino)-5-nitro-6-methylpyrimidin, F. 123—125°. (E. P. 597 969, ausg. 6/2. 1948.) 813.3502

Sterling Drug Inc., Wilmington, Del., übert. von: Sydney Archer, Albany, N. Y., V. St. A., *Herstellung von 2-Thiouracilverbindungen*, welche in der 6-Stellung durch einen Cycloalkylmethylrest mit 4—7 C-Atomen substituiert sind. In diesen Verb. ist die Cycloalkylmethylgruppe an den Thiouracilrest durch direkte Bindung des Methyl-KW-stoff-Atoms des Cycloalkylmethylrestes gebunden. Hierfür kommen z. B. in Betracht die Cyclopropylmethyl-, 2-Methylcyclopropylmethyl-, 2,2-Dimethylcyclopropylmethylgruppe, ferner 2,3-Dimethylcyclopropylmethyl, 2-Äthylcyclopropylmethyl, 2-n-Propylcyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, 2-Methylcyclobutylmethyl, 2,3-Dimethylcyclobutylmethyl, 2-Äthylcyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, 2-Methylcyclopentylmethyl, 3-Methylcyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl. — 284 (g) Cyclohexylessigsäure werden mit 290 cm³ Thionylchlorid 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird das überschüssige Thionylchlorid bei Atmosphärendruck entfernt. Man erhält durch Vakuumdest. 29 g Cyclohexylacetylchlorid (I) (Kp.₀ 71,5—73°). 23 g Natriumpulver werden in 400 cm³ Ae. eingetragen u. dazu werden 130,1 g Acetylacetylchlorid eingetropfelt. Man läßt über Nacht stehen u. gibt dann 160,5 g I in 100 cm³ trockenem Ae. zu. Das Gemisch wird langsam 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird abgekühlt u. durch Zusatz von W. eine klare Lsg. hergestellt, welche dreimal mit Ae. extrahiert wird. Die vereinigten Ätherextrakte werden auf 10° gekühlt u. dann wird 2¹/₂ Stdn. NH₃-Gas durchgeleitet. Danach wird mit W. gewaschen u. 2—3 Stdn. mit 240 cm³ eines 10%ig. HCl verrührt. Dabei entsteht der γ -Cyclohexyl- β -oxybuttersäureäthylester (II) (Kp.₁₂ 143—145°) u. daneben Cyclohexylacetamid. — 4,6 g Natriummetall werden in 100 cm³ wasserfreiem A. gelöst u. dann 10,7 g Thioharnstoff zugegeben u. gelöst. Nach Zusatz von 21,2 g II wird 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei bildet sich ein Niederschlag. Der A. wird größtenteils durch Dest. im Vakuum entfernt u. der Rest des Reaktionsgemisches in 500 cm³ W. gelöst u. mit konz. HCl kongo-sauer gemacht. Dabei scheidet sich das 6-Cyclohexylmethyl-2-thiouracil (F. 238—240°) ab. (A. P. 2 444 024 vom 30/7. 1946, ausg. 29/6. 1948.) 808.3526

Merek & Co., Inc., Rahway, übert. von: John Weijlard, Westfield, und Max Tishler, Rahway, N. J., V. St. A., *Herstellung von Pyrazinderivaten* aus den entsprechenden mehrringigen Verb., welche einen Lumazinring enthalten. Dabei wird 1 Mol Lumazin

mit 1—3 Mol Alkalihydroxyd in wss. Lsg. unter Druck auf 150—170° etwa 2—8 Stdn. erhitzt. Dabei wird das Alkalisalz des 2-Amino-3-carboxypyrazins gebildet. Der p_H-Wert des Gemisches wird bei 2—3 gehalten. — 9 (g) Phenanthralumazin werden in eine Lsg. von 9 NaOH in 75 cm³ W. eingetragen u. in einer Stahlbombe 20 Stdn. auf 225 bis 235° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in 1000 cm³ sd. W. gelöst; die Lsg. wird mit Holzkohle behandelt u. filtriert. Beim Ansäuern mit HCl auf p_H 2 wird das 2-Amino-3-carboxyphenanthrapyrazin gefällt. F. 219—221°. (A. P. 2 447 148 vom 18/9. 1943, ausg. 17/8. 1948.) 808.3564

Robert Walter Schiessler, State College, Pa., V. St. A., und James Hamilton Ross, Montreal, Quebec, Canada, 1,3,5-Trinitrohexahydro-symm.-triazin (Cyclonit) (Ia) erhält man unter Rühren durch Erhitzen von mindestens 1,25 Mol Ammoniumnitrat (I) mit 1 Mol Paraformaldehyd (II) in ca. 2,7 Mol Essigsäureanhydrid (III) bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen. — Ein Gemisch von 16 (g) I u. 3 II von niedrigem F. gibt man langsam unter Rühren bei 60—85° zu 27 III. Der durch Zugabe von 15 bis 30 cm³ W. entstandene Nd. wird durch Erwärmen gelöst. Durch Abkühlen der Lsg. kann Ia in der gewünschten Teilchengröße u. Reinheit ausgefällt werden. Man filtriert ab u. wäscht mit Wasser. Auf 1 Teil II erhält man 1 Teil Ia. III kann als Essigsäure wiedergewonnen werden. (A. P. 2 434 230 vom 23/5. 1942, ausg. 6/1. 1948. Can. Prior. 19/5. 1942.) 813.3660

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Robert Haller, *Das Verhalten der Verdickungen beim Dämpfen*. Nach allg. einleitenden Ausführungen geht Vf. auf den Zweck seiner Arbeit ein, der in dem Studium der Wrkg. des Dampfes — wie er von der Technik verwendet wird — auf die Verdickung u. ihre Verteilung auf dem Gewebe u. der Art der Ablagerung des Farbstoffs nach dem Dämpfen besteht. Gedruckt wurde eine Anzahl von Verdickungsmitteln mit u. ohne Farbstoff auf Baumwolle u. diese Drucke wurden dann als solche weiter nach einer Passage von 10 Min. im Mather-Platt u. außerdem nach 1 Stde. bei 0,5 atü jeweils im Dampf behandelt. Auf die so erhaltenen Druckproben wurden spezif. Reagenzien zur Einw. gebracht, um die Lagerung der Verdickung kenntlich zu machen. Die Drucke wurden mkr. im durch- u. auffallenden Licht untersucht. Die Verss. werden beschrieben u. die Ergebnisse diskutiert. (Melliand Textilber. 30. 154—56. April 1949.) 104.7020

Walter Wittenberger, *Zur Konstitutionsermittlung von Anthrachinonküpenfarbstoffen*. Kurz gehaltene Ausführungen über die Konstitutionsbestimmungen. Prakt. Beispiele werden an Hand des Indanthren gelb 4 GK, Indanthrenbordeaux B u. Indanthren-oliv T gegeben. (7 Formelbilder.) (Melliand Textilber. 30. 159—60. April 1949. Befors, Schweden.) 104.7058

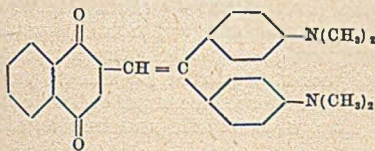
* Sandoz Ltd., *Anthrachinonfarbstoffe*. Man kondensiert 1,4-didubstituierte Anthrachinono (I) oder ihre Leukoverbb., in denen mindestens einer der Substituenten Halogen, Alkoxy, OH oder NH₂ ist, u. die in 6- u. bzw. 7-Stellung Halogen enthalten, mit prim. Aminen (II) der allg. Zus. H₂NCHXY, worin X Aralkyl u. Y Alkyl oder Aralkyl bedeuten, u. sulfoniert die erhaltenen Kondensationsprodukte. Die Kondensation wird bei 80—160° in Ggw. eines Überschusses an II oder in einem geeigneten Lösungsm., wie Pyridin oder A., u., wenn die I Halogen enthalten, in Ggw. von säurebindenden Mitteln durchgeführt. Werden Leukoverbb. der I verwendet, so müssen die Kondensationsprodd. vor dem Sulfonieren mit Luft bei erhöhten Temp. in Ggw. von Oxydationskatalysatoren, wie NaOH u. (CH₃COO)₂Cu, oxydiert werden. Die Farbstoffe färben Wolle, Seide u. Nylon in ausgezeichnet echten blauen bis grünen Tönen. Beschrieben ist die Kondensation von Leuko-6-chlorchinizarin, Gemischen von Leuko-6-chlorchinizarin u. 6-Chlorchinizarin, Leuko-6-chlor-1,4-diaminoanthrachinon, Leuko-1-oxy-4-amino-6-chloranthrachinon, Leuko-1-amino-4-anilino-6-chloranthrachinon, Leuko-6-7-dichlorchinizarin oder 6-7-Dichlorchinizarin mit 1,3-Diphenyl-2-aminopropan, 1-Phenyl-2-aminopropan, 1-Phenyl-2-aminobutan, 1-Phenyl-3-aminobutan, 1,3-Di-p-tolyl-2-aminopropan oder II-Gemischen. (E. P. 597 478, ausg. 27/1. 1948.) 813.7059

* Henry C. Olpin und Kenneth R. House, *Anthrachinonfarbstoffe*. Anthrachinon-2-carbonsäureamide, die Aminogruppen in der 1- u. 4-Stellung enthalten, von denen die eine unsubstituiert ist oder eine Alkylgruppe trägt u. die andere einen halogenierten Phenylrest enthält, sind wertvolle Farbstoffe für Celluloseester u. -äther. Die Farbstoffe erhält man durch Umsetzen von 1-Amino-, 1-Alkylamino- oder 1-Halogenanilino-4-halogenanthrachinon-2-carbonsäureamid oder -alkylamid mit NH₃ oder einem Amin (I) der folgenden Art: Chlor- oder Bromanilin, 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol, 2-Chlor-4-amino-1-methoxybenzol, Methylamin, 2-Oxyäthylamin, 3-Oxypropylamin oder

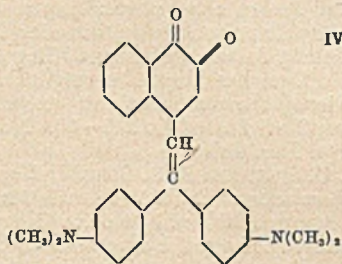
2-Cyanäthyl-amin. Die Farbstoffe können auch dadurch erhalten werden, daß man Anthrachinonderiv., die an Stelle der Carbonsäureamidgruppe eine Carbonsäurechloridgruppe enthalten, mit einem I umsetzt. Die Rk. findet in 2—5 Stdn. bei Temp. statt, die zwischen Raumtemp. u. 145° liegen. Man arbeitet vorteilhaft in Ggw. von Cu-Salzen. Die Farbstoffe können in Schwefelsäureester übergeführt werden u. sind dann auch zum Färben von Wolle u. Seide geeignet. (E. P. 599 840, ausg. 22/3. 1948.)

813.7059

Marshall de Motte Gates jr., Arlington, Va., V. St. A., *Kondensationsprodukte aus Chinonen und aktiven Äthylenverbindungen*. Man erhitzt α -Naphthochinon (I) u. 1.1-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-äthylen (II), bis Kondensation eingetreten ist. I verwendet man im Überschuß. Es wird 2-(1'-1'-Naphthochinonyl-2')-1.1-bis-(*p*-dimethyl-



III



IV

aminophenyl)-äthylen der Formel III erhalten. Aus β -Naphthochinon u. II erhält man 2-(1'-2'-Naphthochinonyl-4')-1.1-bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-äthylen der Formel IV. Die Verb. sind selbst Farbstoffe u. Zwischenprodd. zur Herst. anderer Farbstoffe. (A. P. 2 437 087 vom 22/12. 1944, ausg. 2/3. 1948.)

819.7061

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Barbara Rosamund Jacobs, London, und Zoi Enrico Jolles, Manchester, England, *Arylbiguanidhydrochloride* erhält man durch Erhitzen eines sulfonsäuregruppenfreien arom. Amins der Benzol- oder Naphthalinreihe mit einem Dicyandiamid bei Temp. von 100—150° in Ggw. von HCl u. einem tert. Amin als Lösungsmittel. HCl kommt vorteilhaft in Form des Hydrochlorids der tert. Amin als Lösungsmittel. HCl kommt vorteilhaft in Form des Hydrochlorids der tert. Amin zur Umsetzung. — Die erhaltenen Prodd. finden als *Zwischenprodd.*, z. B. in der *Farbstoffindustrie*, Verwendung. — 6,9 (Teile) *m*-Nitroanilin, 4,6 Dicyandiamid (I) u. 7,8 Dimethylanilinhydrochlorid erhitzt man 3 1/2 Stdn. in 75 Dimethylanilin bei 135°. Man erhält *m*-Biguanylnitrobenzolhydrochlorid, weißliche Krystallmasse aus W., F. 226—228°. Durch Erhitzen von Anilin (II), I, Pyridinhydrochlorid (III) in Pyridin (a), oder von II, I, Triäthanolaminhydrochlorid in Dimethylanilin, oder von Anilinhydrochlorid u. I in a erhält man in ähnlicher Weise *Biguanylbenzolhydrochlorid*. Ferner können erhalten werden: *m*-Bis-biguanylbenzoldihydrochlorid (aus *m*-Phenylendiamin, I u. III in a), graues Pulver aus A., u. *N*:*N'*-Bis-biguanylbenzoldihydrochlorid (aus Benzidin, I u. III in a), graues Pulver. (A. P. 2 446 421 vom 15/11. 1945, ausg. 3/8. 1948. E. Prior. 3/11. 1944.)

813.7063

Imperial Chemical Industries Ltd. und Donald Graham Wilkinson, England, *Herstellung von 6-Chlor-4,4'-dimethyl-2,2'-bisthionaphthenindigo*. Man kondensiert 6-Chlor-4-methyl-3-oxythionaphthen (I) u. 7-Methyl-3-oxythionaphthen (II), wobei man eine der beiden Komponenten als reaktionsfähiges 2-Deriv. (z. B. Anil oder Dihalogenid) des entsprechenden Thionaphthen-2,3-chinons anwendet. Der Farbstoff kann in seinen *Leukoester* übergeführt werden u. färbt *Baumwolle* oder *regenerierte Cellulose* in leuchtend bläulichroten, echten Tönen. — Z. B. erhitzt man ein Gemisch von 33 (Teilen) 6-Chlor-4-methylthionaphthen-2,3-chinon-*p*-dimethylaminoanil u. 16,4 II mit 1000 Eisessig 1 Stde. zum Sieden, filtriert, wäscht den Farbstoff mit warmer Essigsäure, dann mit Wasser. Das gleiche Prod. wird aus I u. 7-Methylthionaphthen-2,3-chinon-*p*-oxyanil (III) erhalten. Herst. von III: Man löst 12,3 *p*-Nitrosophenol in 100 W., das 6 Na₂CO₃ enthält, u. rührt in eine Lsg. von 16,4 II u. 20 NaOH (30%ig.) in 400 W. ein. *Na*-Salz von III; hieraus mit HCl freies III, F. 252°. (F. P. 929 669 vom 24/6. 1946, ausg. 5/1. 1948. E. Prior. 21/4. 1941 u. 17/4. 1942.)

832.7069

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

J. E. O. Mayne und R. S. Thornbill, *Metallverbindungen bildende Anstriche*. Unterss. zur Erklärung des Abbindevorganges u. des Schutzes von Stahl durch Metallverb. bildende Anstriche. Diese werden hergestellt durch Mischungen von Zn-Staub u. gewissen Chloridlgg., welche durch die Wrkg. des Zn eine Grundschiicht von Oxychlorid bilden.

Genügend metall. Zn bleibt übrig, um einen kathod. Schutz für den Stahl bei Rissen oder Poren in dem Überzug zu gewährleisten. Wenn der elektr. Kontakt zwischen Stahl u. Zn u. ebenso zwischen den Zn-Partikeln gut ist, ist das Potential des gestrichenen Stahls ähnlich dem von Zinkblech. Ba- u. Sr-Chloride erzeugen Abbindung bei hohen u. geringen Feuchtigkeitsgeh., Mg- u. Ca-Chloride sind ausreichend mit Ausnahme bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit. Die Oxychloridgrundsicht ist in Ggw. von W. unbeständig; die Anstriche zers. sich langsam nach dem Eintauchen in Seewasser. Die besten Ergebnisse werden erreicht, wenn der Anstrich mit einer organ. Absperrschicht bedeckt wird. (J. Iron Steel Inst. 158. 219—35. Febr. 1948. Cambridge, Univ., Chemical Labor.; Northwich Cheshire, Imp. Chemical Ind., Ltd.) 310.7092

F. Wormwel, T. J. Nurse und H. C. K. Ison, *Korrosionsversuche mit rotierend bewegten Proben zur Untersuchung von Anstrichen für Unterwasserschutz*. Entw. einer Vorr. für Korrosionsvers., die eine Prüfung von Anstrichen auf Schiffsbaustahl in künstlichem Seewasser bis zu 50 Tagen bei Bewegungsgeschwindigkeiten entsprechend der Schiffsgeschwindigkeit ermöglicht. Es wird gezeigt, daß eine Beschleunigung der Korrosionsgeschwindigkeit mit steigender Temp. u. Probengeschwindigkeit eintritt. (J. Iron Steel Inst. 160. 247—60. Nov. 1948. Dep. of Scientific and Industrial Res., Chemical Res. Labor.) 310.7092

J. O. Smal und F. G. Oswald, *Harzderivate als Komponenten von Nitrocellulose- und Alkydharzlacken*. Erhöhte Filmelastizität, Trockengeschwindigkeit u. Verträglichkeit erzielt durch Kombination von Nitrocellulose mit Celodynharzen (HERCULES POWDER) an Stelle von Harzester oder Maleinatharz. Ölreiche Alkydharze, bes. Sojaölalkyde für Innenemails u. dgl. ergeben erhöhten Glanz, Waschfestigkeit u. besseres Durchtrocknen bei Kombination mit maleinsäuregehärteten Pentaerythritarzestern an Stelle der entsprechenden Glycerinester. (Amer. Paint J. 33. 22—24. 24/1. 1949. Hercules Powder Co.) 253.7116

—, *Isolierlack für Aststellen u. dgl.* Um das Durchschlagen von Harzen, Ölen, Fettsäuren an den Aststellen von gestrichenen Hölzern zu vermeiden, wurde von der WESTERN PINE ASS. der Isolierlack WP-578 entwickelt, der aus 5 (Teilen) Bakelite Lack BV 9700—S (60% Feststoffe), 0,5 Polyvinylbutyral (Vynlyte XYHL) u. 9,5 Spiritus besteht. (Amer. Paint J. 33. 67—68. 8/11. 1948. Western Pine Ass.) 253.7116

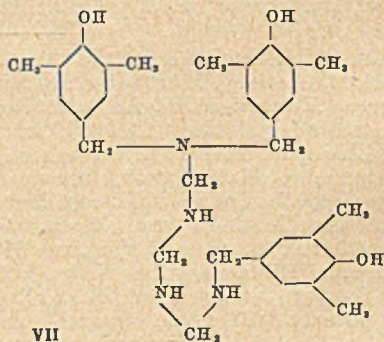
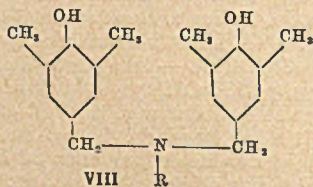
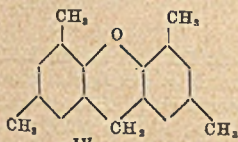
A. Zinke und F. Hanus, *Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen*. XII. Mitt. *Über die Härtung mit Hexamethylentetramin*. (XI. vgl. C. 1945. I. 1304.) Bei der Härtung von Phenolen mit nur einer reaktionsfähigen Stelle mit Hexamethylentetramin (Hexa) fanden Vff. schon früher ein kryst. Zwischenprod. (C. 1944. II. 834). Ganz allg. entstehen nach den Vers. der Vff. beim Härten von Phenolen mit Hexa N-haltige Zwischenprodukte. Die Ergebnisse der Vers. mit wechselnden Mengen Phenol u. Hexa sowie mit p-Cyclohexylphenol u. p-tert.-Butylphenol werden tabellar. gebracht. Mit zunehmendem Anteil an Phenol sinkt der N-Geh. der Härtungsprodukte. Diese Erscheinung konnte am Beispiel des Härtungsprod. von 2,4-Xylenol u. Hexa, das als ein Deriv. des Dibenzylamins anzusehen ist, bestätigt werden. Für sich auf 190° erhitzt, gibt es kein NH₃ ab, dagegen fast seinen gesamten N in Form von NH₃ u. Amin beim Erhitzen mit 3 Teilen Phenol. Es bilden sich also beim Härten von Phenolen mit Hexa zunächst Harze mit (wahrscheinlich) Polybenzylaminketten, die bei höherer Temp. oder beim Erhitzen mit mehr Phenol ihren N als NH₃ oder Amin verlieren. Der Vorgang hat Ähnlichkeit mit dem bei der Resolhärtung, bei der die erst entstehenden Polyäther sich unter Abspaltung von H₂O u. Formaldehyd weiter verändern. (Mh. Chem. 78. 311—16. Graz, Univ., Inst. für organ. u. pharmaz. Chem.) 430.7178

A. Zinke und E. Ziegler, *Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen*. XIII. Mitt. (XII. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Härtungsvers. mit Phenolalkoholen am Modell des p-tert.-Butylphenoldialkohols angestellt, dessen Härtungsprod. benzollösl. ist, was für die Unters. mit Hilfe der HBr-Meth. (C. 1942. I. 2330; 1944. II. 834; SCHAUNSTEIN u. BONTEMPO, C. 1943. I. 2449) vorteilhaft ist. Der abgespaltene Formaldehyd wurde titrimetr., die Phenolaldehyde colorimetr. bestimmt. Aus den in einer Tabelle zusammengefaßten Versuchsergebnissen ergibt sich: Bis zu einer Härtungstemp. von 155° erfolgt fast ausschließlich Bldg. von Ätherketten, die Mol.-Größe steigt bis zu etwa 8 Phenolbausteinen. In geringem Ausmaß findet Cracking der gebildeten Polyäther statt (Auftreten von Phenolaldehyden). Bei höherer Temp. beginnen sek. Härtungsrrk. u. fortschreitende geringe Spaltung der Ätherketten (Phenolaldehyde!). Etwa $\frac{1}{4}$ der Ätherbrücken geht in Methylenbrücken über, es tritt außerdem Chinonmethidldg. ein, das Mol.-Gew. sinkt. Schließlich kommt es zu Oxydo-

reduktionsvorgängen u. Polymerisationen, die wahrscheinlich das Mol.-Gew. wieder in geringem Umfang ansteigen lassen. (Mh. Chem. 78. 317—24. Mai 1948. Graz, Univ., Inst. für organ. u. pharmaz. Chem.) 430.7178

E. Ziegler und L. Hontschik, *Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen*. XIV. Mitt. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Die bei der Härtung des p-tert.-Butylphenoldialkohols gewonnenen Ergebnisse werden durch weitere Mol.-Gew.-Bestimmungen u. viscosimetr. Messungen belegt. Die Mol.-Gew. wurden kryoskop. in Bzl. u. Dioxan u. bei Härtungsprodd. unter 155° auch chem. aus der Wasserabgabe bei der Härtung bestimmt. Das bei 123° gehärtete Prod. zeigt bei der kryoskop. Best. in Bzl. mit 733,6 ein zu hohes Mol.-Gew. gegenüber rund 450 bei der Best. in Dioxan u. auf chem. Wege. Vff. führen diese Unstimmigkeit auf das Vorhandensein von noch unverändertem p-tert.-Butylphenol im Harz u. auf das Auftreten von Assoziation in Bzl. zurück. Aus den in einer Tabelle zusammengefaßten Versuchsdaten geht in Übereinstimmung mit der früheren Mitt. der Verlauf der therm. Härtung in 3 Perioden hervor. 1. Periode, 125—155°: Regelmäßiger Anstieg des Mol.-Gew. bei gleichbleibendem Bromwert der HBr-Verseifungsprodd. u. damit gleichbleibender Zahl der Ätherbrücken. Vorliegen gleich gebauter, nur durch den Polykondensationsgrad voneinander verschied. Verb., die STAUDINGERSche Konstante liegt bei $K_m = 10,4 \cdot 10^{-4}$ u. deckt sich gut mit dem für Polyoxybenzylätherketten errechneten Wert von $10,15 \cdot 10^{-4}$. 2. Periode, 170—200°: Grundlegende Änderung des Bauprinzipis, rasches Absinken des Mol.-Gew. u. der Bromwerte des HBr-Verseifungsprodd., Entbindung von mehr als 1 Mol W. (Sekundärreaktionen), Auftreten von CH_2O u. Phenolaldehyden als Zeichen von Kettenbrüchen, K_m -Werte abweichend von dem Wert $10,4 \cdot 10^{-4}$ u. uneinheitlich. 3. Periode, 215—230°: Wiederansteigen des Mol.-Gewichts. Nähere experimentelle Unterlagen über die sich abspielenden Vorgänge liegen noch nicht vor. — Die Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit denen von SCHAUENSTEIN u. BONTEMPO (C. 1943. I. 2449). Widersprüche in Einzelheiten sind durch die verschied. Konst. u. damit Beständigkeit der Reaktionsmodelle zu erklären. (Mh. Chem. 78. 325—33. Mai 1948. Graz, Univ., Inst. für organ. u. pharmaz. Chem.) 430.7178

A. Zinke und St. Pucher, *Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen*. XV. Mitt. *Über die Härtung mit Hexamethylentetramin*. 2. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Bei der Härtung von Phenolen mit Hexamethylentetramin (Hexa) können je nach Härtungstemp. u. Verhältnis Phenol : Hexa N-haltige u. N-freie Verb. erhalten werden. Xylenol u. Hexa (im Molverhältnis 6:2) ergeben beim Erhitzen in der Bombe mit ca. 25% Ausbeute von Xylenol 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (I), dessen Konst. sichergestellt wird durch Synth., ausgehend von m-Xylenolalkohol \rightarrow m-Xylenolaldehyd \rightarrow (mit Hydrazinsulfat) 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-



tetramethylbenzaldazin (II), das durch Red. in I übergeht. Es treten also die freien o- (u. p-) Stellen der Phenole in Rk. unter Bldg. von Dimethylenaminobrücken. Bei weiterer Härtung bei höherer Temp. geht I unter Abspaltung von NH_3 , Methylamin u. Mesitol (III) über in das 2,4,5,7-Tetramethylzanthren (IV), das seinerseits wohl aus 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (V) entstanden ist. Beim Erhitzen mit Phenolen (m-Xylenol mit einer freien o-Stellung) entsteht aus I, unter Abgabe von NH_3 , die Verb. V. Es tritt also eine Umwandlung der Dimethylenaminobrücke von I in eine Methylenbrücke ein. Daraus wird geschlossen, daß auch in den bei der Härtung von Phenolen mit Hexa erhaltenen N-freien Harzen die Phenolreste durch CH_2 -Brücken verbunden sind. Als weiteres Modell diente 2,6-Dimethylphenol mit nur einer freien

(p-)Stellung. Beim Erhitzen mit Hexa (5:2,8) in der Bombe auf 160° entsteht 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (VI), mit viel Hexa (3 fache Menge) im offenen Kolben eine Verb. aus 3 Moll. 2,6-Dimethylphenol + 1 Mol. (aufgespaltenem) Hexa, für die Vff. die Formulierung VII für wahrscheinlich halten u. die mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverb. von der mutmaßlichen Formel VIII (R = COCH₃) liefert. I: Prismat. Säulchen, F. 114—115°, lösl. in Ae., A., Essigester, Aceton u. Trichloräthylen, kaum lösl. in kalter NaOH. N-Acetylverb. von I, Nadeln, F. 175°, schwerl. in Ae., leichtl. in A., Essigester, Benzol. N-Benzoylverb. von I, aus A. u. Bzl. Plättchen, F. 168—169°. N-p-Brombenzoylverb. von I, aus A. schuppige Krystalle, F. 178—179°. N-Nitrosoverb. von I, aus A. u. durch Sublimation lange, gelbe Nadeln, F. 70°; dessen Acetylderiv.: Aus A. u. verd. Aceton rhomb. Krystalle, F. 57—58°, unl. in kalter NaOH, lösl. mit roter Farbe in heißer NaOH. II: Schwache, gelbe Nadeln, F. 222°, lösl. in Bzl., Toluol, Essigester, verd. Aceton, schwerl. in heißer NaOH. IV: Nadeln aus A., F. 112—113°. VII (?): Aus A. derbe Krystalle, F. 178—179°, lösl. in Aceton, Essigester, Toluol, unl. in Wasser. Acetylierungsprod. aus VIII: Aus A. Plättchen, F. 135°. (Mh. Chem. 79. 26 bis 41. April 1948. Graz, Univ., Inst. für organ. u. pharmaz. Chem.) 430.7178

E. Ziegler und R. Kohlhauser, *Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehyd-Harzen*. XVI. Mitt. *Molekulargewichtsbestimmungen*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über die Ergebnisse von Härtungsverss. mit o-Kresoldialkohol bei 120 bis 160°. Die Versuchsdaten sind in einer Tabelle niedergelegt, die Auswertung erfolgt nach dem in der XIV. Mitt. angegebenen Verfahren. Die bei 120, 130 u. 140° gehärteten Prodd. sind auf Grund der K_m-Werte als polymerhomolog anzusehen, was auch aus der Konstanz der Bromwerte der HBr-Verseifungsprodd. hervorgeht. Das Härtungsprod. bei 150° ist trotz ansteigendem Mol.-Gew. bei absinkendem Bromwert der HBr-Verseifungsprodd. (Abnahme der Ätherbrücken) u. einer Wasserabspaltung von fast 1 Mol. nicht mehr polymer homolog. Bei der Härtung bei 160° tritt eine grundlegende Änderung des Bauprinzips ein, das Mol.-Gew. sinkt u. die Wasserabgabe steigt auf über 1 Mol. Zwischen den Härtungsprodd. aus o.o-Phenoldialkoholen u. o.p-Dimethylverb. besteht kein grundsätzlicher Unterschied, in beiden Reihen liegen bei tieferer Temp. Polyoxybenzylätherketten von annähernd gleichem, nicht bes. hohem Polykondensationsgrad vor, der etwa 15—20 Grundbausteinen entspricht. Bei der Einw. von Alkalien, die nach ZINKE u. ZIEGLER (C. 1944. II. 834) die Ausldg. von CH₂-Brücken begünstigen, auf o-Kresoldialkohol u. auf das Härtungsprod. bei 140° kamen Vff. zu Prodd., die nach ihrem Bromwert von rund 21%, ihrem K_m-Wert von rund 6,4·10⁻⁴ u. ihrem Mol.-Gew. von rund 700 auf einen Dialkohol von rund 5, durch CH₂-Brücken verknüpften Grundbausteinen hinweisen. (Mh. Chem. 79. 92—99. Juni 1948. Graz, Univ., Inst. für organ. u. pharmaz. Chem.) 430.7178

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: William Charlton und Jack Blatchley Harrison, Blackley, Manchester, England, *Herstellung von Reaktionsprodukten aus verätherten Melamin-HCHO-Kondensationsprodukten (I) mit verätherten Phenol-HCHO-Kondensationsprodukten (II) durch Erhitzen in einem Lösungsm. bis auf 100°, wonach das Lösungsm. entfernt u. auf höhere Temp. erhitzt wird*. Bei Anwendung geringer Mengen sauren Katalysators, einer niedrigen Temp. in der 2. Reaktionsstufe u. kurzer Dauer derselben, eines stark veräthertem II u. eines I mit hohem Alkoxyethylgehalt erhält man Reaktionsprodd., die in fetten Ölen lösl. sind. — 300 (Gew.-Teile) p-tert-Butylphenol, 328 einer 36,8%ig. wss. HCHO-Lsg. u. 3 NaOH werden 1 Stde. am Rückfluß unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen wird die obere wss. Schicht entfernt, zu dem Rest werden 300 n-Butanol, 20 Xylol u. 1,2 H₃PO₄ gegeben. Man dest., wobei das W. entfernt wird u. die organ. Lösungsmittel in den Reaktionsraum zurückgegeben werden. Zu 135 der erhaltenen Butanol-Lsg. gibt man 65 einer 50%ig. Lsg. von Hexamethoxymethylmelamin in n-Butanol u. 0,1 H₃PO₄, erhitzt 1 Stde. bei 100°, 20 Min. bei 150°. Sprödes Harz, das sich in Tungöl zu schnell trocknendem Firnis löst. — II erhält man durch Kondensation eines Phenols, in dem die beiden o. oder die o. u. p-Stellung zur OH-Gruppe frei sind, mit alkal. Katalysator. (A. P. 2 451 153 vom 2/1. 1945, ausg. 12/10. 1948. E. Prior. 2/2. 1944.) 811.7093

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Kenneth Barry Jarrett, Welwyn Garden City, England, *Herstellung von Polythenpulver*. Man zerkleinert weiches Polyäthylen (Schmelzviscosität bei 190° unter 6700 P), bedeckt es mit wenigstens 7½ Gew.-% niederem Alkohol (Methanol, A.) u. zerkleinert z. B. im BANBURY-Mischer unter Vermeidung der Alkoholverdunstung u. des Zutritts größerer Luftmengen. Das

Pulver wird mit der Flammenpistole (flame-gun) auf Oberflächen zum Überziehen mit Polyäthylen aufgespritzt. (A. P. 2 451 743 vom 1/8. 1944, ausg. 19/10. 1948. E. Prior. 17/9. 1943.) 811.7117

Federal Telephone and Radio Corp., Del., übert. von: Arthur J. Warner, South Orange, und Theodore H. Talbot, East Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung von dimeren Verbindungen von α -Alkyl-p-alkylstyrolen* durch Erhitzen der monomeren Verb. in Ggw. von 0,5—10% akt. Fullererde bei Temp. zwischen 60° u. dem Kp. der monomeren Verbindung. Das Aktivieren der Fullererde wird durch Erhitzen auf 200—400° erreicht. — Das dimere Prod. dient als *Plastizierungsmittel*, bes. für künstliche Harze, wie Polystyrolharze. (A. P. 2 450 027 vom 21/12. 1943, ausg. 28/9. 1948.) 808.7187

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

E. M. McColm und J. W. Haeefe, *Veränderlichkeit von Rohkautschuk*. Aus frischem Latex wurden 9 in möglichst geringem Maße hydrolyt., bakteriell, enzymat. oder oxydativ veränderte Fraktionen gewonnen u. ihr Einfl. auf die Mercaptobenzthiazol + ZnCl₂-Behandlung eines bes. eingehend gereinigten Kautschuks u. auf das Altern des erhaltenen Vulkanisats geprüft. 3 zeigten eine ausgeprägte Wrkg. auf die Eigg. des Vulkanisats, 2 weniger. Von den ersteren 3 ist eine wasserlös. u. gibt Aufschluß über einige Veränderlichkeiten der Rohkautschuke des Handels. Eine andere fand sich, in deren Abwesenheit Kautschuk sich mit Mercaptobenzthiazol, ZnCl₂ u. wenig S nicht vulkanisieren läßt. (Ind. Engng. Chem. 40. 311—16. Febr. 1948. Boenoot, Kisanan, Sumatra East Coast, U. S. Rubber Co.) 101.7226

W. Späth, *Verschleißfragen an Luftreifen*. Mittels geometr. perspektiv. Betrachtungen werden die Werte für die Lebensdauer in Vorschleißgeschwindigkeitswerte transformiert, die annähernd gerade Linien ergeben, die eine wesentlich bessere Auswertung der Meßwerte gestatten. (Gummi u. Asbest 2. 31—34. Febr. 1949.) 134.7228

K. H. Budig, *Unterscheidung und Nachweis von Alterungsschutzmitteln durch Farb-reaktion*. Die 3 Schutzmittel „MB“, „PBN“ u. „4010“ (Phenylcyclohexyl-p-phenylen-diamin) sind in Aceton löslich. MB gibt mit KMnO₄ eine violette Färbung, die schnell über rot in hellbraun übergeht; PBN-Lsg. färbt sich mit KMnO₄ rot u. bildet eine fleischfarbige, kolloide Fällung; 4010 färbt sich hellbraun u. gibt bräunlich-gelbe kristalline Fällung. Letzteres gibt mit FeSO₄ kornblumenblaue Färbung der Lsg. u. mit K₂Cr₂O₇ schokoladenbraunen flockigen Nd., mit konz. HNO₃ gibt es eine tiefblaue Färbung. (Kautschuk u. Gummi 1. 305—08. Nov. 1948.) 134.7248

George D. Louth, *Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Kautschukmischungen oder Mischungen synthetischer Elastomere (Butylkautschuk, Butapren N, GR-S, Neopren GN)*. Man erweicht die Mischung mit sd. Tetrachlor-1.1.2.2-äthan (30—40 Min.), zersetzt mit sd. HNO₃ (D.1.42), extrahiert mit Ae., dispergiert den Rückstand in Aceton u. filtriert durch einen GOOCH-Tiegel, der genügend Ae. enthält, um freien C zu koagulieren, wäscht mit Ae. nach, trocknet bei 250—300° u. wiegt. Man verbrennt C bei 900°, wiegt zurück u. bestimmt den C-Geh. aus dem Gewichtsverlust. (Analytic. Chem. 20. 717—19. Aug. 1948.) 134.7249

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: Mitchell Carter, Yardley, Pa., V. St. A., *Herstellung von porösen Kautschukwaren mit dichter Oberfläche*. Man stellt aus 100 (Teilen Trockengew.) eines 57%ig. Latex einen Schaum her u. gibt folgende Mischung dazu: 1 Zn-Mercaptobenzothiazol, 1 Piperidinpentamethyldithiocarbamat, 0,25 „Äthylzimat“, 1,5 S, 3,6 ZnO, 4,4 Backpulver (aus 50% NaHCO₃, 25% Na-Al-Sulfat, 25% CaHPO₄), sulfoniertes Naphthalinderiv. 0,2, NH₄NO₃ 0,3, NH₃ 1,28, W. 9,85. Die so erhaltene Kautschukmilchmischung wird in 85—99° heiße Formen gegossen, wodurch sofortige Gelbldg. der wärmeempfindlichen Kautschukmilch erfolgt u. sich eine dichte, glatte, aber poröse Oberfläche bildet; gleichzeitig wird der Kautschuk vulkanisiert. Stellt man die Mischung auf eine höhere Vulkanisationstemp. ein, so wird das Koagulat im Vulkanisiererraum bei dem Kp. des W. getrocknet u. in Dampf bei höherer Temp. vulkanisiert. Man kann den Schaum auch in einem Dampfvulkanisiererraum auf 212° F (100° C) erhitzen, bis Gelbldg. erfolgt ist u. die Zellwände zerrissen sind, worauf vulkanisiert wird. Gibt man zu Kautschukmilch vor oder nach der Schaumbldg. NH₃, so werden dadurch die Zellen vergrößert. Will man die Wände des Zellkautschuks verstärken, so giebt man wärmeempfindlichen Latex in die mit dem koagulierten Schaum gefüllte Form u. läßt ihn koagulieren, worauf der Überschuß abgegossen wird. Nach dieser Meth. kann man Schutzüberzüge aus Kunstkautschuk (Neopren, Thiokol oder

anderen öl- u. lichtfesten Kautschuksorten) auf Schwammkautschuk erzeugen. Die beiden angewandten Kautschukmischungen müssen hinsichtlich Vulkanisierereigg. u. Wassergeh. aufeinander abgestimmt werden. Führt man beim Vulkanisieren in der Form Dampf in das Innere des Schaumes, so entsteht hier ein größerer Hohlraum. (A. P. 2 445 732 vom 19/12. 1940, ausg. 20/7. 1948.) 811.7229

Norton Co., Worcester, übert. von: Loring Coes jr., Brookfield, Mass., V. St. A., *Plastizier- und Vulkanisiermittel für Butadien-Acrylnitril-Kunstkautschuk*, bestehend aus Estern (I) von Alkoholen mit 2—6 C u. Dicarbonsäuren mit 2—10 C; die Alkohole können aliphät., alicycl., aromät. oder heterocycl. Natur sein. Genannt sind als I *Diäthylmalat, -malonal, -adipat, -tartrat, -itaconat, Diäthoxyäthylphthalat, Di-(β-oxyäthyl)-maleat, -oxalat, Dibutylsebacat, -succinat, -adipat, Dicyclohexylsebacat, -succinat, Dimethyladipat, Dibenzylglutarat, -phthalat, Difurfuryl-, Dibutoxyäthyl-, Dicyclohexyl-, Dimethoxyäthylphthalat, Dioctylphthalat*, das nur schwach vulkanisiert. Um aus dem zunächst nur plastizierend wirkenden I ein Vulkanisiermittel zu machen, setzt man der Kautschukmischung einen Katalysator zu (Oxal-, Sulfamin-, Toluolsulfonsäure) oder läßt diesen Katalysator durch Zerfall bei höherer Temp. in der Mischung entstehen (Polyvinylidenchlorid, das bei 100—150° HCl abspaltet, NH₄Cl, Anilin, Äthylamin-, Methylaminhydrochlorid). Man vulkanisiert bei 100—160° mit 20—30 (Teilen) I pro 100 Kautschuk für Weichkautschukvulkanisat u. 50—60 I pro 100 Kautschuk für Hartkautschukvulkanisat, u. wendet dabei 1—10 Katalysator pro 100 Kautschuk an. — Man mischt 100 (Gew.-Teile) Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat, 30 Dibutylsebacat, 140 Ton, 1 Stearinsäure u. 5 Polyvinylidenchlorid, formt sie u. heizt 30 Min. bei 170° (Zugfestigkeit 2060 lbs./sq. in., Modul 960 lbs./sq. in.). Es wird angenommen, daß die I eine Vernetzung der Kautschukketten $\text{CH}\cdot\text{CN}$ zu Bindungen

der Form $\text{R}'\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\overset{\text{NH}}{\underset{\text{HN}}{\text{C}}}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\overset{\text{NH}}{\underset{\text{HN}}{\text{C}}}\cdot\text{C}\cdot\text{OR}'$ herbeiführen. (A. P. 2 449 058 vom 27/12. 1945, ausg. 14/9. 1948.) 811.7237

Anchor Chemical Co., Ltd., Manchester, Lancashire, übert. von: Kenneth Charles Roberts, Clayton, England, *Herstellung von Faktis durch Schwefeln der Öle in Ggw. sek. aliphät., alicycl. u. red. heterocycl. Amine wie Diäthanolamin, Oxyäthyläthylendiamin, Di-n-amyl-, Dioctyl-, Dicyclohexylamin, Tetraäthylenpentamin, Morpholin, Piperidin*. Der Faktis dient als Zusatz zu Kautschuk, Hochdruckschmiermitteln, Schneidölen. — 100 (Teile) raffiniertes Rapsöl, 25 S u. 5 Diäthanolamin werden unter Röhren bei 160° gehalten; nach ca. 25 Min. erfolgt Gelbildung. Dunkle zerreibbare Masse. (A. P. 2 450 384 vom 6/2. 1946, ausg. 28/9. 1948. E. Prior. 13/2. 1945.) 811.7239

XV. Gärungsindustrie.

Gr. K. Zunterer, *Ernährungskrise unserer Heferassen*. Eingehende Beschreibung der Abstellung von Degenerationserscheinungen bei der Lagerung von Bierhefen. Folgende Verfahrensarten werden aufgeführt: Isolierung bewährter Stämme, laufende Herführung in Vorderwürze, Lagerung in abgepreßtem Zustand (unter Luftabschluß, durch Einfrieren, unter W. u. unter CO₂-Druck in Würze) u. Lagerung in Nährstoffkonzentraten. Von der Erhaltung der Kulturen hängt die Qualität der Biere u. anderer Gärungsgetränke ab. (Brauwelt, Ausg. B. 1949. 43—44. 20/1.) 163.7532

Ferdinand Stockhausen, *Beschaffung reiner Anstellhefe*. Vf. beschreibt eingehend die Schwierigkeiten bei der Beschaffung einwandfreier u. gürfähiger Anstellhefe für Brauereizwecke, die allein durch Herführen absolut reiner Anstellhefe, von der üblichen Reinzucht ausgehend, behoben werden können. Es hat sich gezeigt, daß in schwachprozentigen Würzen (I) verwendete Hefen in ihrer Wachstums- u. Ernährungsenergie stark leiden u. auch in höherprozentigen I versagen. Hinweis auf die Hefetrockenkonserven auf Fließpapier zur Weiterführung. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 1—5. Febr. 1949. Berlin, Vers.- u. Lehranstalt für Brauerei, Biol. Abtlg.) 163.7532

B. Mändl, *Naturbedingte Veränderungen der Brauwasserzusammensetzung*. Ausführliche Darst. der zahlreichen Ursachen, die nicht nur das Oberflächenwasser, sondern auch das Grundwasser, das mehr oder weniger mit ersterem gemischt wird, ständig verändern. Hinweis auf die Folgen von Wasserveränderungen für die Bierqualität. (Brauwelt, Ausg. B 1949. 23—25. 13/1.) 163.7540

Richard Kutscha, *Vergleichende Betrachtungen über verschiedene Analysen derselben Malze*. Eine Eigenkritik aus einer langjährigen Praxis. Tabellar. Gegenüber-

stellungen, Besprechungen der Differenzursachen u. Hinweise auf apparativ bedingte Fehlerquellen. (Brauwissenschaft 1948. 59—62. Okt.) 163.7540

—, *Malzuntersuchungen im 3. und 4. Quartal 1948*. Mit Analysendaten u. Tabellen belegter Arbeitsbericht. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 7—8. Febr. 1949. Berlin, Vers.-u. Lehranstalt für Brauerei, Analyt. Labor.) 163.7540

Ottmar Menzel, *Neue Wege der Bierbereitung*. Zustimmung zu den Arbeiten von WINDISCH über „Infektionsfreies Brauen“ (C. 1949. I. 142), doch darf die gesunde biochem. Beschaffenheit der Würzen u. Biere als das Entscheidende für die Haltbarkeit nicht vernachlässigt werden. Die Frage nach guten Bieren ist keine Frage der besseren Einrichtung. (Brauwelt, Ausg. B. 1948. 599—601. 23/12.) 163.7550

—, *Filtration mit Bierzentrifuge*. Ergänzung zu der C. 1949. I. 142 referierten Arbeit von KESSLER. Aufzählung der Vor- u. Nachteile der Arbeit mit dem Separator. (Brauwelt, Ausg. B. 1949. 61—62. 27/1.) 163.7550

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Clara M. McPherson und Mina W. Lamb, *Verbesserung der Brotherstellung aus gefrorenem Teig*. Brotteig, der zum Zwecke einer längeren Aufbewahrung (bis zu 20 Wochen) in der üblichen Weise gefroren wird, darf vor dem Einfrieren nicht gehen u. muß beim Auftauen in den meist angewandten Cellophanpackungen bleiben, wobei das Auftauen 1—1 $\frac{1}{2}$ Std. dauern soll. Andernfalls wird das Brot streifig. Außerdem ist es empfehlenswert, für Teig, der gefroren werden soll, 50% weniger Hefe u. 50% mehr von den üblichen Zuckermengen zu verwenden. Grundsätzlich ungeeignet ist das Gefrierverf. für Teig aus 75—100% Weizenmehl, wenig geeignet für Mischbrot mit mehr als 50% Weizenmehl, u. am besten zu empfehlen für Vollkornbrot. (Food Ind. 20. Nr. 9. 95—97. 213—14. Sept. 1948. Lubbock, Tex., Texas Technol. Coll., Dep. of Food and Nutrition.) 121.7674

Roy Boyd, *Herstellung von Maisflocken nach dem „Fritoverfahren“*. Der Mais wird zunächst in einem Kessel mit Dampfmantel in einer schwach alkal. Lsg. gekocht; dann läßt man ihn mit der Lsg. stehen, bis eine vollständige Aufsaugung stattgefunden hat. Der Mais wird dann ausgewaschen u. gequetscht u. die entstehende teigartige M., „masa“ genannt, in zylindr. Formstücke von etwa 20 lbs. gepreßt. Nachdem diese äußerlich etwas getrocknet sind, werden sie in Scheiben von 2 $\frac{1}{2}$ in. Dicke geschnitten, die man für kurze Zeit in sd. pflanzliches Öl taucht u. auf einem Sieb abtropfen läßt. Nach dem Abkühlen kann das Prod. zerkleinert u. verpackt werden. (Food Ind. 20. Nr. 8. 71—74. Aug. 1948. Dallas, Tex., Frito Co.) 121.7686

Fritz Clauben, *Bereitstellung einer einwandfreien Buttermilch bei Süßrahmbutterherstellung*. Ersatz für die bei der Süßrahmbutterherst. entfallende Buttermilch: Einwandfrei erhitze Magermilch wird bei 22° mit einer einwandfreien Buttermilch-Reinkultur angesäuert (ca. 2—3%), bis diese 20—22 SH. hat, u. dann auf 6—8° abgekühlt. Bei dieser Temp. muß sie mindestens 12 Std. stehen, bevor sie auf den Markt kommt. Mit einer „FRITZ“-Anlage ausgestattete Betriebe können der Magermilch ca. 10% der anfallenden „FRITZ“-Buttermilch zusetzen, so daß in der verbrauchsfertigen Buttermilch ca. 0,10% Fett enthalten sind. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 61. 11/3. 1948. Bad Zwischenahn i. O.) 149.7758

Heinrich Maaß, *Austauschstoffe für Kälbermagenlabpräparate*. Es ist gelungen, einen enzymat. Austauschstoff für das heute mitunter schwer zu beschaffende Kälbermagenlab mit einem den für fl. Kälbermagenlabpräpp. üblichen Titer 1:10000 noch übersteigenden Wirkungswert zu gewinnen. Rohstoffe stehen für eine Produktion in größerem Umfange ausreichend zur Verfügung. (Molkerei-Ztg. 2. 370. 2/10. 1948.) 449.7760

C. Sheehy, *Käse aus homogenisierter Milch*. Käse aus homogenisierter Milch, bes. solcher vom Cheddartypus, zeigt gegenüber dem in der üblichen Weise bereiteten Käse eine verbesserte Haltbarkeit in trop. u. subtrop. Klimaten, sowie bei langen Seetransporten, da er auch bei Temp. über 38° kein Fett austreten läßt. Die Haltbarkeit unter diesen Bedingungen wird weiter erhöht, wenn man in allen Stufen der Herst. mit einer möglichst niedrigen Acidität arbeitet u. der pasteurisierten Milch auf 100 gal. mit einer möglichst niedrigen Acidität arbeitet u. der pasteurisierten Milch auf 100 gal. 2 oz. CaCl₂ zusetzt. (Food Ind. 20. Nr. 3. 101. März 1948. Queensland, Australia, Australian Dairy Products Controller and Queensland Butter Board.) 121.7760

G. Hampel, *Über Veraschung mit Erdalkalioxydkatalysatoren*. Vf. berichtet über die chem. Vorgänge bei der Veraschung von Mehlen u. verteidigt die Veraschung bei höheren Temp. (740—950°) gegenüber der A. O. A. C.-Moth. (550°), da auch bei dieser

schon Verluste an Mineralbestandteilen auftreten. Die zeit- u. materialsparenden Beschleunigungsmethoden bei der Mehlveraschung werden diskutiert. Neben den nicht befriedigenden Methoden (Verbrennung unter O₂-Zuführung, Zusatz von Glycerin oder Glycerin-A., H₂O₂ oder HNO₃) werden Verss. mit organ. Verbb. der Erdalkalimetalle (vorzugsweise Ba, Mg) beschrieben, deren Oxyde beim Veraschen als Sauerstoffüberträger wirken u. die Veraschungszeit auf ein Drittel gegenüber Nullverss. verkürzen sollen. Ihre Wrkg. wird durch Tabellen u. Abbildungen erläutert. — Folgende Arbeitsweise wird empfohlen: 3 g Substanz werden mit 3 ccm äthyl- oder methylalkohol. Mg- bzw. Ba-Salz-Lsg. (Acetat bzw. Lactat) befeuchtet. Nach dem Abbrennen des A. wird die Probe verascht. Veraschung bei 650° nach 1 Stde. beendet. (Getreide, Mehl Brot 2. Nr. 7/8. 52—56. April 1948. Detmold.) 318.7794

H. Hostettler und Lilly Künzle, *Die Verwendung von Pergamentpapierbechern an Stelle der Glasbecher zur acidbutyrometrischen Fettgehaltsbestimmung nach Gerber-van Gulik*. Zum Einwägen der Käsemasse eignen sich gut Becher aus Pergamentpapier. Beschreibung der Herst. solcher Papierbecher. Mit diesen erzielt man genau so gute Ergebnisse wie mit den leicht zerbrechlichen Glasbechern. (Mitt. aus d. Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hygiene 38, Nr. 1. 1947. Liebefeld-Bern, Eidgenöss. Milchwirtschaftl. u. Bakteriolog. Anstalt. — Ref. nach Süddeutsch. Molkerei-Ztg. 69. 21—22. 29/1. 1948.) 149.7850

American Maize-Products Co., übert. von: Leslie O. G. Pearce, Hammond, Ind., V. St. A., *Gewinnung von Prolamin*. Rohe, stärkehaltige Getreideproteine werden mit heißem HCl hydrolysiert, der ungelöste Rückstand in NaOH gelöst, mit einem löslichen Ca-Salz ein Ca-Prolamin-Komplex ausgefällt u. aus diesem mit HCl wieder das freie Prolamin abgespalten. Als Lösungsm. können außer NaOH auch Na₂CO₃, KOH oder K₂CO₃ als Fällmittel auch Ca(OH)₂ oder Ca(NO₃)₂ benutzt werden. Man erhitzt z. B. 400 (Teile) Maisgluten mit 73 HCl von 18° C. etwa 1—1½ Stdn. auf 205°, bis J₂ keine Stärkerk. mehr gibt. Dann wird mit Na₂CO₃ neutralisiert, der Filterkuchen mit W. gewaschen, in 2000 W. suspendiert, 42 einer Lsg. von 48 NaOH in 100 W. zugesetzt u. bei 180—188° so lange gerührt, bis alles gelöst ist (etwa 16 Min.). Dann wird auf 150° F (66° C) abgekühlt, 33,5 CaCl₂ in Schuppenform zugesetzt, die Lsg. auf 192 bis 194° F (89—90° C) erwärmt u. 3—4 Stdn. stehen gelassen. Der entstehende Nd. von Ca-Prolamin wird abgetrennt u. daraus mit 59 HCl von 18° C. *Bó Zein* abgespalten. Ausbeute 90%. (A. P. 2 448 002 vom 4/12. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 805.7647

Willer J. Allingham, Denver, Colo., V. St. A., *Lecithinpräparat für Nahrungsmittel und Backzwecke*. 1 (Teil) Lecithin wird in trockener Form mit 2 Irischmoos (Carrageen) gemischt, so daß ein fließbares Pulver entsteht. Das Prod. ist als Dispergiermittel für alle Teiginzelpredd. (Hofe, Fette, Sirup usw.) geeignet. (A. P. 2 447 726 vom 21/9. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 823.7675

W. I. Fitzpatrick Co., übert. von: William I. Fitzpatrick, Chicago, Ill., V. St. A., *Stabiles Lecithinprodukt mit hoher Emulgierfähigkeit*. Wasserlösli. Nahrungsmittel, wie z. B. Zucker oder Salz, werden mit etwa 4% Lecithin (I) gemischt u. anschließend in derart feinpulverige Form gebracht, daß kein Zusammenbacken der M. mehr stattfindet. Sodann werden ½—1% Alkali, z. B. Na₂CO₃, eingearbeitet, damit der p_H-Wert der Mischung zwischen 6,8 u. 6,5 liegt. Hierdurch wird Ranzigwerden verhindert u. eine Verbesserung bei der Verwendung zu Backwaren erzielt. (A. P. 2 444 984 vom 21/7. 1943, ausg. 13/7. 1948.) 823.7675

Otto Lang, *Die Erhaltung von Lebensmitteln durch Kühlung*. Halle/S.: Techn. Verlag „Sanitäre Technik“. 1948. DM 4,50.

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

C. Paquot und A. Najand, *Die Extraktion von pflanzlichen Ölen mit selektiven Lösungsmitteln*. Vff. geben einen eingehenden Überblick über die Mengen- u. Temp.-Verhältnisse bei der Extraktion von Ölen mit selektiven Lösungsmitteln u. die Regeln bei der Beurteilung eines Lösungsm. auf seine Eignung als selektives Lösungsm. für Pflanzenöle (Tabelle im Original) unter Anführung einer Reihe von Patentschriften verschied. Länder. Verss. mit Baumwollsamöln brachten die erwarteten Ergebnisse: Anreicherung der höher ungesätt. Anteile im Extrakt, der weniger ungesätt. Anteile im unlösl. Teil. Noch ausgeprägter ist die Trennung bei der Extraktion der freien Fettsäuren mit wss. Alkohol (Emersolverf.: DEMMERLE, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39. [1947.] 126). Die Extraktion von Mohnöln ergab auffallenderweise entgegengesetzte

Resultate: Anreicherung der weniger ungesätt. Anteile im Extrakt. Vf. schließen daraus auf eine abweichende Verteilung der Säurereste in den Glyceriden des Mohnöls. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 483—89. März/April 1948.) 430.7894

H. P. Fan, J. C. Morris und Helmut Wakeham, *Diffusionserscheinungen bei der Lösungsmittelextraktion von Erdnußöl*. Die Theorie der Diffusionsextraktion von Öl aus einem porösen festen Körper wird geprüft an *Erdnußöl*, wie dies BOUCHER, BRIER u. OSBURN (Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 38. [1942.] 967) u. KING, KATZ u. BRIER (Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 40. [1944.] 533) an *Sojaöl* durchführten. Erdnußkerne, die gemäß den Erfordernissen der aus FICKs Gesetz abgeleiteten Diffusionstheorie hergerichtet u. extrahiert wurden, zeigten einen Diffusionskoeff. (als Lösungsmittel dienten Skellysolvo F, Kp. 30—60°, im wesentlichen n-Pentan, u. Skellysolvo B, Kp. 60—71°, ein Gemisch von Hexanen), der sich mit dem Lösungsm. u. dem Feuchtigkeitsgeh. der Ölsamen ändert, aber prakt. unabhängig ist von der Dicke der extrahierten Erdnußschnitten. Die Befunde mit Erdnußschnitten entsprechen streng der Theorie, wenn die zerrissenen Zellen an den Oberflächen der Sektionen u. die auf Feuchtigkeitsverlust beruhenden Leerräume in Betracht gezogen werden. (Ind. Engng. Chem. 40. 195—200. Febr. 1948. New Orleans, La., Tulane Univ., Southern Reg. Res. Labor.) 101.7894

G. Wietzel, *Synthetische Fettsäure und synthetisches Fett aus Kohle*. Überblick. Behandelt werden Herst. von synthet. Fettsäuren u. Fett, sowie chem. u. physiol. Eigg. des Synthefettes. — 5 Abbildungen. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1949. Nr. 1. 15—17. Jan.) 149.7900

Oscar Uhl, *Über Gewebeschäden*. Vf. gibt an Hand von 40 Abb. einen Überblick über die Ursachen von Gewebeschäden mechan. u. bes. auch chem. Ursprungs, wie sie sich vor allem nach dem Waschen von Wäsche zeigen. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1949. Nr. 1. 10—14. Jan. Nürnberg.) 149.7918

H. E. Schwarzkopf und H. Schwerdtner, *Vorsicht bei anilinhaltiger Stempelfarbe*. Um Rosaanfärbungen von Wäsche zu vermeiden, ist dringend davor zu warnen, bei Kennzeichnung von weißen Wäschestücken aus vollweiß gebleichter Baumwolle anilinhaltige Tinten oder Stempelfarben zu verwenden, ohne diese Stücke vor der Lagerung einem üblichen Waschprozeß bei erhöhten Temp. zu unterziehen. Noch sicherer ist es, wenn für die Verstempelung neuer Wäschestücke ausschließlich eine Stempelfarbe auf Basis Ag-Salz benutzt wird. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1949. Nr. 2. 3. Febr. Chemnitz, VVB Sapotex, Fettechemie u. Fewa-Werke.) 149.7918

W. Kind, *Die Arbeitsbedingungen beim Spülen*. Vorzeitiges Spülen der Wäsche mit Hartwasser verschuldet das Verkalken u. Vergrauen der Wäsche. Weiches W. u. nicht zu kurze Flotten gewährleisten eine einwandfreie Wäsche. — 8 Diagramme. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1949. Nr. 1. 2—5. Jan.) 149.7918

Oskar Oldenroth, unter Mitarbeit von A.-M. Metz, *Arbeitsbedingungen beim Spülen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beleuchtet folgende Gesichtspunkte durch eigene Verss.: Die Bereitung einwandfreien weichen W., die Art der Waschmaschine, deren Zu- u. Abflüsse, die Beschickungsmenge, die Alkaliverdünnung u. den Temperaturabfall beim Spülen u. das Ausspülen großer Alkalimengen. — 2 Abb., 7 Diagramme. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1949. Nr. 1. 5—8. Jan. Krefeld.) 149.7918

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

E. Kayser, *Über die Bleicherei*. II. Mitt. *Die Garn- und Gewebebleiche*. (I. vgl. C. 1949. I. 257.) Einleitende Ausführungen allgemeiner Art über die Bastfaserbleiche unter besonderer Berücksichtigung des KORTE-Verf. (saure Chlorbleiche). Eingegangen wird dann auf die Mischfaserbleiche Baumwolle-Zellwolle-Flockenbast, auf die Baumwollgewebebleiche (Kombinationsbleiche), auf das Bleichen von Leinengeweben sowie auf das Bleichen von Geweben aus Mischgarnen (Flockenbast). (Melliand Textilber. 30. 161—63. April 1949. Frankfurt a. Main.) 104.7954

Karl Heddergott, *Die mechanischen (physikalischen) Einflüsse verschiedener Trockensysteme der Wollwäscherei auf Menge und Güte der zu verarbeitenden Wolle*. Unter vollkommen gleichen Versuchsbedingungen wurden auf gleichen Waschmaschinen je gleiche Mengen Rohwolle gewaschen u. zum Trocknen dem Einbandtrockner, dem Etagentrockner sowie der MEHLschen Trockentrommel vorgelegt. Die Versuchsergebnisse werden besprochen. (Textil-Praxis 4. 122—23. März 1949.) 104.7992

A. Dosoudil, *Dauerfestigkeit der verdichteten Hölzer*. Zur Erforschung des Verh. von Preßhölzern bei Dauerbeanspruchung bei wechselnden Kräften wurden ein Preß-

vollholz, ein Preßschichtholz u. 2 Arten von Preßperrholz, die alle nach dem Lignostoneverf. verdichtet waren, untersucht. An Abschnitten von Zug-Druck-Proben wurden die Rohwichte, die Feuchtigkeit u. die stat. Druckfestigkeit ermittelt. Es zeigte sich beim Preßvollholz u. beim Preßschichtholz eine im Verhältnis zur stat. Druckfestigkeit sehr gute Zug-Druck-Festigkeit, während beim Preßperrholz die Zug-Druck-Festigkeit mit dem Anteil des querliegenden Holzes stärker als die stat. Druckfestigkeit abnahm. (Z. Ver. dtsh. Ing. [N. F.] 91. 85—88. 15/2. 1949. München.) 112.8010

Th. Kleinert und V. Mössmer, *Heterogener Celluloseabbau*. I. (vorläufige) Mitt. *Über den hydrolytischen Abbau*. Zur Feststellung, ob in der nativen Cellulosefaser neben den 1,4- β -glucosid. auch noch rascher spaltende Bindungen vorliegen, wird der heterogene Abbau nicht vorbehandelter Baumwolle unter milden Bedingungen (0,1N HCl, 20°, Lichtausschluß) über lange Zeiträume (bis 350 Tage) untersucht. In Parallelverss. unter gleichen Bedingungen werden 2 g Igepon pro Liter als Netzmittel zugesetzt. Der Hydrolysenverlauf wird an der Abnahme des viscosimetr. bestimmten durchschnittlichen Polymerisationsgrades (DP) gemessen. Der Kurvenverlauf besteht in 2 annähernd geradlinigen Ästen sehr verschied. Neigung. Der DP fällt in den ersten 40—60 Tagen verhältnismäßig rasch bis auf einen Wert von ca. 500 u. nimmt dann nur langsam weiter ab. Gleichzeitig erfolgt eine Vergleichmäßigung der Kettenlängen. Nur der starke Abfall des DP zu Anfang der Hydrolyse wird durch das Netzmittel beschleunigt. Der stark unterschiedliche Hydrolysenverlauf über u. unter DP 500 könnte so gedeutet werden, daß unter den leicht zugänglichen amorphen Celluloseanteilen solche mit höherem Mol.-Gew. vorhanden sind. Parallel mit den Hydrolyseverss. wurden die Änderungen der Textilwerte der Fasern geprüft: Mit fortschreitender Hydrolyse zeigt sich eine starke Senkung der Trocken- u. Naßfestigkeit; diese Senkung ist im 1. Teil des Abbaues annähernd gleichlaufend, später bleibt jedoch die Abnahme der Naßfestigkeit gegenüber jener der Trockenfestigkeit zurück, so daß beide schließlich annähernd gleich werden. Bei fortschreitender Hydrolyse ändert sich die Trockendehnung nur wenig, während die Naßdehnung erheblich zunimmt. (Mh. Chem. 79. 442—43. Okt. 1948. Lenzing, Oberösterreich, Lenzinger Zellwolle u. Papierfabrik A. G.) 254.8044

R. Chapman, *Sonderheiten, denen man bei der Herstellung von Zellstoff begegnet*. Besprochen werden das Sulfit- u. das Natronverf., u. zu den einzelnen Arbeitsgängen, bes. auch hinsichtlich der Herst. der Kochfl., werden prakt. Hinweise gegeben. Auf mögliche Fehlerquellen wird aufmerksam gemacht. (Paper Trade J. 128. Nr. 8. 71—73. 24/2. 1949.) 104.8044

Frank d'Alelio, *Schwer brennbare Acetylcellulose*. Die Brennbarkeit von gepreßten Gegenständen aus Acetylcellulose, z. B. elektr. Isoliermaterial, kann viel besser als durch Zusatz von unbrennbaren Stoffen durch stärkeres Pressen als bisher bei Temp. von 400—450° F (204—232° C) herabgesetzt werden, so daß das Endprod. eine Härte von nicht weniger als 2 erhält. (Mod. Plastics 25. Nr. 12. 94—96. Aug. 1948. Koppers Co., Inc.) 121.8046

Erich Herrmann, *Die Alkalibeständigkeit von Acetatkunstseide*. (Vgl. C. 1948. I. 1455.) Die Unterss. sollen Klarheit darüber bringen, welche Alkalien u. in welchen Mengen u. unter welchen Bedingungen sie angewendet werden können, ohne daß eine färb. merkbare Schädigung der Acetatseide (Aceta, Lonzona, Rhodiaseta) feststellbar ist. Zu den Verss. wurden Ammoniak 24%ig., Soda calc. u. Natronlauge 38° Bé verwendet, u. zwar in den Mengen 0,1 g bzw. 0,1 cm³ bis zu 30 g bzw. 30 cm³ im Liter. Die Temp. betragen 20, 40, 60 u. 80°, u. die Zeitdauer der Einw. des Alkalis war auf 2, 5, 15, 30 u. 60 Min., bei einer Flottenlänge 1:30, festgelegt. Als Kriterium der Schädigung diente die Anfärbbarkeit mit Direktschwarz AT (Färbedauer 1 Stde., Temp. 80°, 30% kryst. Na₂SO₄, Flottenverhältnis 1:30). Es wurde gefunden, daß eine unbedenkliche Anwendungsmöglichkeit für Natronlauge u. auch für Soda beschränkt ist. Dagegen ist die Unempfindlichkeit der Acetatseide gegenüber Ammoniak überraschend groß. — 4 Diagramme. (Melliand Textilber. 30. 145—47. April 1949. Opladen.) 104.8048

E. Schubert, *Die Bewertung der enzymatischen Entschlichtungsmittel*. Die Entschlichtungsmittel des Handels enthalten entweder Pankreas-, Bakterien- oder Malz-amylasen. Beschreibung der Eigg. der 3 Amylasearten. Nach einer krit. Diskussion der üblichen Methoden zur Messung der Amylaseaktivität (Verflüssigung, Verzuckerung u. Dextrinierung) wird festgestellt, daß nur ein prakt. Entschlichtungstest die Wirksamkeit eines Entschlichtungsmittels zu messen erlaubt; die geschichteten Stoffe werden mit den zu untersuchenden Lsgg. unter standardisierten Bedingungen behandelt.

Durch Eintauchen der ausgequetschten Stoffproben in Jodlsg. kann man den Grad der Entschlichtung beurteilen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 3. 295—304. 335—41. Okt. 1948. Basel, Schweizerische Ferment A. G.) 285.8080

Heinrich Sulser, *Ein neuer Festigkeitsprüfapparat für Gewebe, Gewirke, Papier usw.* Nach einleitenden Ausführungen über die Unterschiede hinsichtlich der Prüfergebnisse von Geweben nach der Zerreiß-, Berst- u. Durchstoßmeth. kommt Vf. auf einen neuen von ihm entwickelten Kugeldurchstoßprüfer zu sprechen, dessen Konstruktion u. dessen Vorteile beschrieben werden. — 2 Abbildungen, 2 Tabellen (schemat. Darstellung). (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 49—53. Febr. 1949.) 104.8080

Günther Engelhardt, *Die Bedeutung der Porendichtigkeit von Verpackungsmaterial und ihre Messung mittels Luftdurchgangs.* Vf. äußert sich über die Porendichtigkeit des Verpackungsmaterials als Schutz gegen Abwanderungsverluste u. geht dann auf die Bedeutung der Porendichtigkeit für Verklebungen u. Kaschierungen ein. Er äußert sich weiterhin über die Porenmessung im Dienste des Schutzes gegen unerwünschte Fremdkörpereinwanderung. Es wird dann die Entw. einer vom Standpunkt der Porendichtigkeit geeigneten Meth. der Luftdurchgangsmessung beschrieben. Ferner werden die Handhabung u. die Korrektur der capillaren Feinmessung, die experimentelle Best. des Meßraumes zur Beurteilung des Temp.- u. Druckeinfl., die Handhabung u. Korrektur, die allgemeinen Arbeitsfehler sowie die Anwendung des App. bei Minustempp. behandelt. (Dtsch. Papier-Ztg. 1. 97—100. Dez. 1947; 2. 12—15. Jan. 1948. Altenburg, Thür., Ehemaliges Inst. für Verpackungsforschung.) 104.8097

August Noll, *Wirkungsvergleich von Netzmitteln an Hand eines Testpapiers.* Beschrieben werden ein App. (Netzometer) (Abb.) u. dessen Arbeitsweise zur Best. des Wirkungsgrades von Netzmitteln. Die Meth. beruht darauf, daß man an Hand gleich konz. Lsgg. der verschiedensten Netzmittel die Benetzungszeit eines für den gleichen Zweck bes. ausgewählten Testpapiers bei 20° bestimmt. Tabellar. Zusammenstellung der Netzwrkg. einer größeren Anzahl handelsüblicher Netzmittel sowie Wasch-, Reinigungs- u. Veredlungsmittel für die Papiertechnik u. das Textilgewerbe. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 163—65. Juli 1948.) 104.8097

Albi Mfg. Co. Inc., Conn., übert. von: Grinnell Jones und Walter Juda, Cambridge, und Sumuel Soll, Boston, Mass., V. St. A., *Feuerschutzanstrichmittel für Holz*, bestehend aus einer ammoniakal. CuSO_4 -Lsg., welcher etwa 25 Gew.-% eines Gemisches von NH_4 -Phosphat u. Stärke zugesetzt werden. — 675 g Stärke werden in 2835 cm³ kaltem W. angerührt u. danach auf 80—85° erwärmt. Die Lsg. wird 5 Min. bei 85° gehalten u. danach kalt gerührt. Daneben wird eine wss. ammoniakal. CuSO_4 -Lsg. aus 225 cm³ 30%ig. NH_3 -Lsg., 225 cm³ W. u. 210 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt u. in die Stärkelsg. von 40° eingetragen. Es wird 5 Min. nachgerührt. In die erhaltene Lsg. werden 2465 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ langsam eingerührt. Gegebenenfalls wird noch etwas Harz als Binde- u. Härtungsmittel zugesetzt. Man erhält eine auftragfähige Lösung. (A. P. 2 452 055 vom 19/8. 1942, ausg. 26/10. 1948.) 808.8011

Celanese Corp. of America, übert. von: Ovid Santoro, Bloomfield, und Edwin Jaskot, Passaic, N. J., V. St. A., *Stabilisiermittel für Celluloseester und -äther*, bes. Celluloseacetat, bestehend aus NH_4 -, Alkali- u. Erdalkalimetallsalzen aliphat. Oxy-säuren (Glykol-, Glucon-, Milchsäure), z. B. NH_4 -, Li-, Na-, K-, Mg-, Sr-, Ba-, bes. Ca-Lactat in Mengen von 0,1—5 Gew.-% des Celluloseacetats. Das Celluloseacetat kann daneben die üblichen Weichmacher, wie Triphenylphosphat, enthalten, ohne daß die Mischungen nach der Formgebung gefärbt sind oder spröde werden. (A. P. 2 449 149 vom 27/12. 1944, ausg. 14/9. 1948.) 811.8047

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Charles Franklin Miller, Wilmington, Del., V. St. A., *Caprolactamgemische zum Drucken von Nylonfasern.* Den Druckpasten zum Drucken von Nylonfasern mit direkten u. sauren Farbstoffen setzt man außer den üblichen Verdickungsmitteln als besondere Hilfsmittel nicht Harnstoff, Oxyessigsäure, Triäthanolamin oder Gemische dieser Verb. zu, sondern ein Gemisch von 2—7% (bezogen auf die Gesamtmenge der Paste) Caprolactam (I) u. 3—4% eines Ammoniumsalzes einer mehrwertigen Säure, wie Schwefel-, Phosphor- u. Pyrophosphorsäure. Durch den Zusatz dieses Gemisches zu den Druckpasten kann die Zeit des Entwickelns des Farbstoffs auf der Nylonfaser so abgekürzt werden, daß das Drucken unter Verwendung von Schnellentwicklern kontinuierlich gestaltet werden kann. So kann z. B. mit folgenden Druckansätzen (die Zahl hinter dem Farbstoff entspricht der Nummer des Farbstoffs im Colourindex) gearbeitet werden: 3 (Teile) Anthrachinongrün G Nr. 1078, 4,5 I, 4,0 Ammoniumsulfat, 38,5 W., 50 Verdickungsmittel; 3,0 saurer Farb-

stoff Dunkelgrün Nr. 247, 3,0 I, 2,5 Diammoniumphosphat, 41,5 W., 50 Verdickungsmittel; 3 gelber Direktfarbstoff Nr. 365, 9,0 I (65%ig. wss. Lsg.), 4,0 Ammonsulfat, 34,0 W. u. 50 Verdickungsmittel; oder 3 blauer saurer Farbstoff Nr. 289, 3,0 I, 3,0 Monoammoniumphosphat, 41 W. u. 50 Verdickungsmittel. (A. P. 2 439 745 vom 23/2. 1946, ausg. 13/4. 1948.) 813.8053

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: William W. Watkins, Waynesboro, Va., V. St. A., *Kunstseide durch Verspinnen von Polyacrylnitrillösungen*. Man verspinn Polyacrylnitrillsgg. in einem flüchtigen organ. Lösungsm. (Dimethylformamid, Dimethylmethoxyacetamid, N-Formylmorpholin, N-Formylhexamethylenimin, cycl. Butadiensulfon, cycl. Tetramethylensulfon, p-Phenylendiamin, m- oder p-Nitrophenol u. a.) in ein Bad von wenigstens 100° mit einer Fällfl. (Glycerin, Triäthanolamin, 40%ig. wss. CaCl₂- oder NaSCN-Lsg.), die ein Querschnittsverhältnis von 2,1 gibt, wobei man das Garn wenigstens im letzten Ende des Bades unter einer Spannung von wenigstens 0,5 g/den hält. Man nimmt Polymere vom Mol.-Gew. 25 000 bis 750 000, vorzugsweise 40 000—250 000; auch Mischpolymerisate aus wenigstens 80% Acrylnitril mit Vinylacetat, -chlorid, Acryl- oder Methacrylsäurederivv., Styrol, Isobutylen u. a. polymerisierbaren Verbb. können angewandt werden. Zweckmäßig nimmt man 10—30%ig. Lsgg. von 50—500 P u. 100—150°. Querschnittsverhältnis bezeichnet das Verhältnis von gemessener Querschnittsfläche des Einzelfadens zu der theoret. Querschnittsfläche (cm²·10⁵), berechnet nach $\frac{9 \times D. \text{ des Polymeren} \times \text{Fadenzahl im Garn}}{9 \times D. \text{ des Polymeren} \times \text{Fadenzahl im Garn}}$

Don trockenen Faden kann man durch Nacherhitzen auf 130—200° etwas schrumpfen lassen. Die Kunstseide zeigt eine Zähigkeit von 4,5—5 g/den u. eine Dehnung von 18—25%. (A. P. 2 451 420 vom 19/3. 1947, ausg. 12/10. 1948.) 811.8053

American Brake Shoe Co., New York, N. Y., übert. von: William A. Blume, Farmington, und Ray E. Spokes, Ann Arbor, Mich., V. St. A., *Herstellung von Reibmaterial für Bremsbeläge*. Man löst fein verteilten S bei höherer Temp. in einem zweckmäßig mit Lösungsmitteln verd. pflanzlichen trocknenden Öl (Leinöl), das mehr oder weniger weit gekocht sein kann, aber gelfrei sein muß. In die Lsg. taucht man Asbestgewebe, das auch etwas Baumwolle enthalten kann, u. vulkanisiert danach das Öl. Das Öl kann auch *Bakelit* u. andere Bestandteile wie Graphit, Pech enthalten. (A. P. 2 453 188 vom 28/6. 1943, ausg. 9/11. 1948.) 811.8069

Hans Vogel, Sulfitzellstoff-Abblaugen. Basel: Wepf. 1948. (VII + 302 S.) 8°. sfr. 35,—.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Heinrich Novak, *Elastizität des Gaserzeugungsbetriebes*. Um die Gaserzeugung elast. allen Betriebsforderungen anpassen zu können, sind ausreichend große Erzeugungsanlagen für Steinkohlengas, Wassergas u. Generatorgas vorzuziehen. Auch muß die Möglichkeit bestehen, in den Kohlengasöfen Starkgas unterfeuern zu können. Bei den heutigen Kohlen hat man dann für einen Mischgasheizwert von $H_0 = 3500 \text{ kcal/Nm}^3$ folgenden Elastizitätsbereich: Gasausbeute 159,6—1011 Nm³/t Rohkohle, Gaswertzahl 760—3540 kcal/kg Rohkohle. — Für mittlere Kohlensorten mit 30% flüchtigen Bestandteilen in der Reinkohle u. Betrieb mit Benzolgewinnung beträgt der Elastizitätsbereich: Gasausbeute 172—857 Nm³/t Rohkohle, Gaswertzahl 870—3000 kcal/kg Rohkohle, disponible Koksmenge 19,0—70,6% der Rohkohle. (Gas- u. Wasserfach 89, 271—75. Sept. 1948. Nürnberg.) 252.8156

H. Mallson, *Steinkohlenteerpech*. Die Gruppeneinteilung nach dem Vorschlag des Vf. in H-, M- u. N-Harze u. m- u. n-Öle zeigt niedrige Werte für M u. N, wenn die Plastizitätsspanne groß ist. Die Koksausbeute von Pechen läßt sich nach dem Vf. aus der Gleichung $\% \text{ Koks} = 80\% \text{ H} + 67\% \text{ M} + 54\% \text{ N}$ recht genau errechnen. (Straßen- u. Tiefbau 2, 238—40. Sept. 1948. Berlin.) 252.8176

Ss. G. Ssarkissjan, *Über die Erdöl- und Erdgashöflichkeit Armeniens*. Oberflächenunters. ergaben in mehreren Bezirken Anzeichen von Erdöl, bes. wurden KW-stoffe in Sandsteinablagerungen von Schoragbjur festgestellt. Es sind aber breiter angelegte Unters. der Tertiärschichten, bes. im Gebiet von Grusinien u. beim Wan-Sec, erforderlich. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26, Nr. 5, 35—36. Mai 1948.) 295.8188

R. W. Wheeler, D. Downs und A. D. Walsh, *Klopfen in Verbrennungsmaschinen*. Vf. entwickelten ein elektromagnet. Ventil, mit dem während eines kleinen Teils einer Kurbelperiode aus der Klopfszone einer Verbrennungsmaschine mit veränderlichem Kompressionsverhältnis (Ricardo E 6) Gasproben entnommen werden. Bei einer Maschine mit 1500 U/min u. einer Öffnungsperiode von 3° konnten 200 cm³ Gas pro

Min. erhalten werden. Das erhaltene Gas wird von NO_2 mittels Sulfamidsäure u. von Olefinen mittels KJ, wobei Ferrosulfat als Katalysator dient, befreit. In 2 Abbildungen werden Peroxyd- u. Aldehydgeh. (nach LEA, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 6. [1934.] 241) für verschied. Kompressionsverhältnisse u. für Winkel von 5° vor bis 10° nach dem toten Punkt mitgeteilt. Als Brennstoff diente techn. Isooctan, dem in einem Falle Tetraäthylblei beigemischt war. Bei allen Kurven steigt in den Vorperioden der Peroxydgeh. an u. erreicht kurz vor der Zündung einen Höchstwert. Anscheinend sind den Kurven 2 Vorgänge zuzuordnen, was bes. deutlich beim Zusatz von Tetraäthylblei zum Ausdruck kommt. Die Aldehydkurven zeigen ein gleichmäßiges Ansteigen bis zum Zündpunkt, wo die Aldehydkonz. etwa 30mal größer ist als die Peroxydkonzentration. Zusatz von Tetraäthylblei verringert auch die Aldehydkonzentration. (Nature [London] 162. 893—94. 4/12. 1948. Shoreham-by-Sea, Bridge Works; Cambridge, Labor. of Phys. Chem.) 286.8206

—, *Reibungs- und thermisches Verhalten bei der Zapfenlagerschmierung.* An einem Vierlagerprüfstand wird das Verh. der Schmieröle bei Notlaufschmierung (forced-feed lubrication) untersucht u. gefunden, daß die Fluidität der Öle mit steigender Belastung linear zunimmt. Das ermöglicht, nach einem graph. Verf. die Sicherheitslast zu berechnen. Sie beruht auf der Best. des Minimalwertes der allgemeinen Kennzahl ZN/P , worin Z die Zähigkeit, N die Winkelgeschwindigkeit u. P den Lagerdruck bedeutet. Die Analyse dieser Ergebnisse zeigt, daß das therm. Verh. der Zapfen im Lager bei Notlaufschmierung von einer Serie von Einfl. durch Wärmeverluste infolge Strahlung, Leitung u. Konvektion bedingt ist. Das ist von erheblicher Bedeutung, da die Messungen in manchen Lagerprüfständen unbrauchbar sind. (J. Franklin Inst. 246. 343—44. Okt. 1948. National Bureau of Standards.) 147.8220

Anton W. Rick, *Die Bedeutung von Füllstoffen für den Aufbau bituminöser Massen und deren Beständigkeit.* Vf. behandelt zunächst die Beschaffenheit der Füllstoffe u. ihre grundsätzlichen Wrkgg. auf bituminöse Massen. Erstellt heraus, daß die Verteilung der Füllstoffe die Oberflächengröße beeinflusst, u. daß die Oberfläche in Größe, Gestaltung u. ihrer Benetzbarkeit entscheidende Bedeutung für die Wirksamkeit der Füllstoffe hat. Die Beständigkeit der MM. gegen Licht, Hitze, chem. Einww. usw. wird an prakt. Beispielen erläutert. (Straßen- u. Tiefbau 3. 18—22. Jan./Febr. 1949.) 447.8230

Robert E. Murdock, Francis R. Brooks und Victor Zahn, *Bestimmung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen.* In Anpassung an die Meth. von BRÜCKNER u. SCHICK (C. 1939. I. 4274) wird die rasche Best. von gasförmigen Paraffinen durch Verbrennung über einem Gemisch von gefällttem Cu- u. Fe-Oxyd (1% des letzteren) bei 700° beschrieben, während die übliche Verbrennung an CuO-Draht 900° erfordert. (Analytic. Chem. 20. 65—68. Jan. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 101.8254

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Bruno E. Roetheli, Cranford, N. J., V. St. A., *Regenerieren von mit Kohlenstoff beladenen pulverförmigen Katalysatoren von der KW-stoff-Umwandlung, bes. von der Reformierung von Naphtha.* Der Katalysator wird in mehreren Regenerierzonen unter Durchleiten von Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen bei erhöhten Temp. u. Drucken abgebrannt. Dabei wird ein kräftiger Gasstrom in der Regenerierzone eingehalten, um die Katalysatorteilchen in einem strömenden aufgelockerten Zustande zu erhalten. Das aus der ersten Regenerierzone abziehende Gemisch von Katalysatorteilchen u. Regeneriergas wird in die zweite Regenerierzone unter einem Druck geleitet, welcher niedriger ist als in der ersten Regenerierzone, während die Temp. höher ist. Gegebenenfalls werden die Regeneriergase u. der Katalysator getrennt aus der ersten Regenerierzone abgeführt u. in einer Mischzone innig gemischt u. dann in die zweite Zone geleitet. Der zu regenerierende Katalysator soll höchstens 1% Kohlenstoff enthalten. Das die letzte Regenerierzone verlassende Gas soll noch etwa 2% Sauerstoff enthalten. — 4 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 449 822 vom 15/5. 1943, ausg. 21/9. 1948.) 808.8199

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Thomas P. Simpson, Woodbury, N. J., V. St. A., *Umwandlung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in niedrigsiedende Gaslinkohlenwasserstoffe,* wobei bes. gleichzeitig gasförmige u. hochsd. KW-stoffe in niedrigeresd. gasförmige, Gasolin enthaltende KW-stoff-Prod. in Ggw. einer sich in einer Reaktionskolonne von oben nach unten fortbewegenden starren Kontaktmassenschicht übergeführt werden. Das höhersd. KW-stoff-Material wird im oberen Teil der mit dem Katalysator gefüllten Kolonne in fl. Form zugeführt, während die

gasförmigen Anteile im unteren Teil der Reaktionskolonne unterhalb der fl. KW-stoff-Schicht zugoleitet werden u. aufwärts die Kolonne u. das Kontaktmaterial durchströmen. Im oberen Teil der Reaktionskolonne wird ein Gemisch von KW-stoff-Gasen abgezogen. Die fl. u. gasförmigen KW-stoffe werden in vorerhitztem Zustande in den Reaktionsturm eingeleitet. — Man geht z. B. aus von einer Petroleumfraktion mit den Siedegrenzen von 400—1100° F (204—593° C). Diese wird in einem Vorerhitzer so hoch erhitzt, daß ein Teil davon verdampft, aber noch keine wesentliche Crackung eintritt, z. B. auf 700—850° F (371—455° C). Zur Unterstützung der Verdampfung wird ein Gas, z. B. Wasserdampf, eingeleitet. Man erhält ein Gemisch von gas- u. dampfförmigen u. von fl. Prodd., welches in einem Turm getrennt u. von hier getrennt in den Reaktionsturm eingeleitet wird. Bei einer vorgesehenen Cracktemp. von etwa 850° F (455° C) enthält der zugeführte fl. Anteil im wesentlichen KW-stoffe mit einem Kp. oberhalb 850° F. Die gas- u. dampfförmigen KW-stoffe werden mit einer Temp. von 800—950° F (427—510° C) eingeleitet. Die Katalysatortemp. wird so hoch gehalten, daß die Cracktemp. etwa 850—1150° F (455—621° C) beträgt. — Als Kontaktmassen kommen die üblichen Katalysatoren für die KW-stoff-Umwandlung in Betracht, bes. Al₂O₃ in Form von Tonen, Bauxit, akt. Tonerde, u. Gemische von Al₂O₃ u. SiO₂, gegebenenfalls zusammen mit anderen Metalloxyden u. Trägerstoffen. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 439 372 vom 12/7. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 808.8201

Pure Oil Co., Chicago, übert. von: Hillis O. Folkins, Skokie, Ill., V. St. A., *Verfahren zum Cracken von Kohlenwasserstoffen*, bes. zwecks Gewinnung eines Gasolins mit höherer Octanzahl aus einem höhersd. KW-stoff-Öl, in Ggw. eines halogenfreien Torpens, wie Pinen oder Terpentinöl, u. von Brom, HBr, PBr₃ oder Äthylendibromid. — Man behandelt z. B. ein KW-stoff-Öl bei 650—1200° F (343—649 C), bes. bei etwa 887° F (475° C) u. einem Druck von 500 lbs./sq. in. in Ggw. von 0,01—0,05 Gew.-% Brom u. 0,5—2% Terpentin. (A. P. 2 441 240 vom 8/3. 1946, ausg. 11/5. 1948.) 808.8201

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Jean Delattre-Seguy, Washington, D. C., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zwecks Gewinnung von Gasolinen mit hoher Octanzahl aus schweren KW-stoff-Ölen*, welche Petroleumfraktionsrückstände enthalten können. Das Öl wird zunächst einer kurzen therm. u. katalyt. Crackung bei Verwendung von frisch regeneriertem Crackkatalysator unter milden Bedingungen unterworfen. Der hierbei verwendete Katalysator wird danach in eine zweite Crackkammer gebracht. Das Umwandlungs- u. Crackprod. wird danach fraktioniert dest., u. dabei werden Naphtha, Gasöl u. Bodenfraktionen gewonnen. Die leichte Naphthafraktion wird einer katalyt. Reformierung unterworfen. Die Gasölfraktion wird in der zweiten Crackkammer bei Cracktemp. für eine längere Zeit als beim ersten Crackprozeß mit dem Katalysator behandelt. Dabei findet eine stärkere Crackung unter Bldg. von Gasolin statt. Das Umwandlungsprod. der zweiten Crackung wird mit dem Umwandlungsprod. aus der reformierten Naphthafraktion vereinigt u. einer fraktionierten Dest. unterworfen, wobei als Hauptprod. ein Gasolin mit hoher Octanzahl gewonnen wird. — Der in der zweiten Crackstufe verbrauchte Katalysator wird in die Regenerierkammer gebracht, wo er abgebrannt wird u. von wo der heiße regenerierte Katalysator in die erste Crackkammer geleitet wird. Ebenso werden die Bodenrückstände aus den Fraktionierkolonnen in die erste Crackkammer zurückgeführt u. dort unter milden Bedingungen mit dem frisch regenerierten Katalysator gcrackt. — Zeichnung. (A. P. 2 444 131 vom 1/3. 1946, ausg. 29/6. 1948.) 808.8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: William E. Spicer und Jerry A. Pierce, Baton Rouge, La., V. St. A., *Katalytisches Crackverfahren für Kohlenwasserstofföle mit aktivierten Tonen*. Zur Aktivierung von Bentonit wird dieser zunächst 6 Stdn. bei 175—200° F (79—93° C) mit einer bis zu 25%ig. H₂SO₄, z. B. mit einer 12,5%ig. H₂SO₄, in einer Gesamtmenge von 35 Gew.-% von der trocknen Tonsubstanz behandelt. Danach wird filtriert. Der Filterkuchen wird nochmals mit Säure u. W. zu einem Schlamm derselben Konsistenz wie vorher angerührt u. 6 Stdn. bei 175 bis 200° F behandelt, u. anschließend wird wieder filtriert u. schwefelsäurefrei gewaschen. Das getrocknete Prod. wird in Kügelchen geformt. Damit wird Texas-Gasöl bei 850° F (455° C) gcrackt. Man erhält dabei 52% Gasolin mit einem Kp. unter 400° F (204° C). (A. P. 2 445 370 vom 19/8. 1943, ausg. 20/7. 1948.) 808.8201

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Charles L. Thomas, Western Springs, Edward C. Lee und James T. Cullinan, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalysatoren zum Cracken und Reformieren von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen* zwecks Gewinnung von nicht klopfendem Gasolin, bestehend aus dem Oxydgemisch von Si, Al u. Zr. Dieses wird erhalten durch Vermischen von SiO₂ mit einem zersetzbaren Salz des Al

u. Zr u. durch anschließendes Erhitzen — oder durch Fällen von SiO₂-Gel aus einer wss. Lsg. eines Alkalisilicats durch Zusatz von Säure, Entfernung der Alkalimetallionen aus dem Gel u. Vermischen des Gels mit den zersetzbaren Salzen des Al u. Zr. Danach Erhitzen unter Oxydbildung. Das Mengenverhältnis der Oxyde liegt bei 100 (Mol) SiO₂, 4 Al₂O₃ u. 4 ZrO₂. — 1200 cm³ handelsübliche Na₂SiO₃-Lsg. werden mit 12 Liter W. verd. u. darauf wird eine Lsg. von 420 cm³ konz. HCl in 1580 cm³ W. zugegeben. Nach weiterer Zugabe von 3 Liter W. u. 300 cm³ verd. HCl ist die Fällung des Silicagels beendet. Es wird filtriert, das Gel mit 10 Liter W. angerührt, wieder filtriert u. dieses Verf. mehrere Male wiederholt. Danach wird das Gel noch mit verd. HCl nachbehandelt u. gewaschen. 913 (Gew.-Teile) des erhaltenen Silicagels werden mit 20,4 Zr-Nitrat u. 32 Al-Nitrat gemischt u. auf 350°C erhitzt u. danach bei 900° F (482° C) calciniert. — Mit dem erhaltenen Katalysator wird pennsylvan. Gasöl zu Gasolin gecrackt, wobei 28,4% bis 400° F (204° C) übergehen. (A. P. 2 439 994 vom 30/3. 1944, ausg. 20/4. 1948.) 808.8201

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Eimer R. Kanhofer, Riverside, Ill., V. St. A., Gewinnung von Kieselsäure und SiO₂-haltigen Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen durch Ausfällen der SiO₂ in Form eines nicht gelartigen SiO₂-Hydrats aus einer nicht mehr als 30%ig. Alkalisilicatlg., welche etwa 7—15 (Gew.-%) Alkalichlorid u. etwa 51—91 W. enthält, mittels einer Mineralsäure. — In eine Lsg. von 90 lbs. NaCl in 140 gal. W. werden 160 lbs. einer gewöhnlichen Wasser-glaslg., welche 8,9 (%) Na₂O u. 28,1 SiO₂ enthält, eingetragen. Danach wird die Lsg. mit W. auf 165 gal. verdünnt. Dazu wird so lange konz. HCl-Lsg. gegeben, bis die Lsg. nur noch schwach alkal. ist. Dann wird überschüssige Säure nachgegeben u. die saure Lsg. mit NH₃ neutralisiert. Die erhaltene SiO₂-Suspension wird in einen Behälter gepumpt, in welchem sich 20 gal. einer AlCl₃-Lsg. befinden, welche 20 lbs. AlCl₃ enthält. Durch Zusatz von NH₃ wird Al(OH)₃ gefällt, danach wird in einem Schleuderfilter filtriert u. anschließend mit angesäuertem W. gewaschen. Der Filterkuchen wird bei 250° F (121° C) getrocknet. Man erhält ein feines lockeres Produkt. Dieses dient zum Cracken von pennsylvan. Gasöl bei 800° F (427° C) u. 50 lbs./sq. in. Druck. Man gewinnt daraus ein Gasolin mit der Octanzahl 78. Der Katalysator läßt sich leicht von dem Öl trennen u. ist leicht zu regenerieren. (A. P. 2 438 560 vom 30/7. 1945, ausg. 30/3. 1948.) 808.8201

Phillips Petroleum Co., übert. von: Harold T. Quigg, Bartlesville, Okla., V. St. A., Umwandlung von niedrigsiedenden Olefinkohlenwasserstoffen in höhersiedende gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe, bes. Alkylierung von Isoparaffinen, z. B. Isobutan, mit Äthylen oder Propylen oder mit Gemischen davon. Das Gemisch von Isobutan u. Äthylen wird z. B. in einer Polymerisationszone mit einem Polymerisationskatalysator bei 120° F (49° C) in fl. Phase behandelt. Der Katalysator enthält 1,5 (%) NiO, 90 Silicagel u. 8,5 Al₂O₃. Es werden stündlich etwa 2 Voll. Fl. auf ein Vol. Katalysator durch-gesetzt. Dabei werden 70% des Äthylens polymerisiert, u. von dieser Menge sind etwa 80% Butylene; daneben entstehen noch C₅- u. C₆-KW-stoffe. Das Isobutan dient dabei lediglich als Verdünnungsmittel. Das Gemisch von Isobutan u. höhersd. Olefinen wird in eine Alkylierungszone geleitet, um das Isobutan mit den Olefin-KW-stoffen zu alkylieren, wobei schwerere KW-stoffe entstehen, die als Motortreibmittel, bes. für Fliegerbenzine, geeignet sind. Als Alkylierungsmittel dient wasserfreie HF bei etwa 100° F (38° C) unter einem so hohen Druck, daß in einem fl. Medium alkyliert wird. Die Molmengen von Isobutan zu Olefin stehen im Verhältnis von wenigstens 16:1. Das abgetrennte Alkylierungsgemisch läßt man absitzen. Die Säureschicht wird in den Alkylierungsraum zurückgeleitet, die KW-stoff-Schicht vom gelösten HF durch azeotrope Dest. befreit u. danach fraktioniert destilliert. Dabei gewinnt man eine octanreiche Fraktion, welche in den Grenzen der Motortreibmittel sd. u. die Hauptmenge darstellt. — Schemat. Zeichnung. (A. P. 2 439 021 vom 24/7. 1945, ausg. 0/4. 1948.) 808.8201

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: Stanford J. Hetzel, Cheltenham, und Robert M. Kennedy, Drexel Hill, Pa., V. St. A., Polymerisieren von Olefinkohlenwasserstoffen, bes. von Äthylen, in Ggw. eines festen Katalysators, der im wesentlichen aus Silicagel, Ionerde u. Ni oder Co besteht, bei 380—420° u. einem Druck von 50—70 lbs/sq. in. Der Katalysator hat z. B. folgende Zus.: 90—99 (%) Silicagel, 0,5—5 Al₂O₃ u. 0,5 bis 5 Ni oder Co. Bei der Polymerisation entstehen bes. fl. Gasolin-KW-stoffe, welche als Motortreibmittel geeignet sind. (A. P. 2 452 190 vom 30/10. 1945, ausg. 26/10. 1948.) 808.8201

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: Robert M. Kennedy, Drexel Hill, und Stanford J. Hetzel, Cheltenham, Pa., V. St. A., Polymerisieren von Olefinkohlenwasser-

stoffen, bes. von gasförmigen KW-stoffen mit 3 u. mehr C-Atomen, wie *Propylen*, in Ggw. eines Katalysators, welcher aus 80—99,98 (Gew.-%) Silicagel, 0,01—10 Al_2O_3 u. 0,01—10 Ni oder Co besteht. *Propylen* wird z. B. bei 300—400° u. bei einem Druck von 30—150 lbs./sq. in. polymerisiert. *n-Butylen* wird bei 250—400° u. 30—250 lbs./sq. in. polymerisiert. Dabei entstehen im wesentlichen dimere u. trimere Produkte. α - u. β -Butylene werden in Abwesenheit von Isobutylen polymerisiert. (A. P. 2 452 198 vom 30/10. 1945, ausg. 26/10. 1948.) 808.8201

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Sumner H. McAllister, Lafayette, Calif., V. St. A., Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoff-Motortreibmittel durch Polymerisation von Olefinen mit 4 u. 5 C-Atomen im Mol. in Ggw. von 60—80%ig. H_2SO_4 . Als Ausgangsmaterial verwendet man ein Absorptionsprod., welches 0,2—0,8 Mol Isoamylene pro Mol H_2SO_4 enthält, u. bringt dieses mit einem Gemisch aus Isobutylen u. n-Butylenen, welches beide im Verhältnis 0,8 : 1,4 Mol enthält, zusammen. Das Mengenverhältnis von Isoamylene zu Isobutylen wird in den Grenzen zwischen 0,2 : 1 u. 1 : 1 gehalten. Die Polymerisation wird bei 60—110° durchgeführt. — Ein Absorptionsprod. von Isoamylene in 70%ig. H_2SO_4 , welches 0,16 Mol des Olefins pro Mol H_2SO_4 enthält, wird mit einem KW-stoff-Gemisch behandelt, welches 18(%) Isobutylen, 28 n-Butylene, 15 Isobutan u. 39 n-Butane enthält. Durch Polymerisation entsteht ein Gemisch von 45(%) Isooctylenen, 36 Isononylenen, 12 Isodecylenen u. 7 höhersd. Produkten. Dieses wird fraktioniert u. zu Isoparaffinen hydriert. (A. P. 2 440 286 vom 16/10. 1944, ausg. 27/4. 1948.) 808.8201

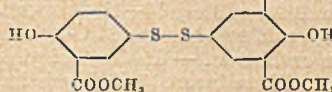
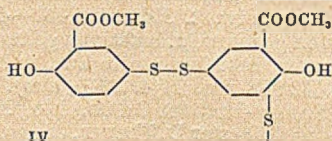
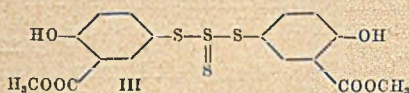
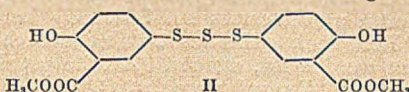
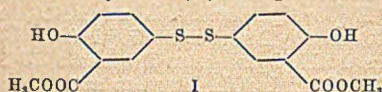
Usines de Melle Soc. An., Saint-Leger-les-Melle, übert. von: Henri Martin Guinot, Versailles, und Armand Courtier, Melle, Frankreich, Alkylieren von Naphthalin mit Olefinen in Ggw. von AlCl_3 als Katalysator unter Zusatz von Bzl., Mono- oder Polyäthylbenzol. Dabei bilden sich Polyäthylbenzole u. Polyäthyl-naphthaline. Die Alkylierung wird z. B. mit Äthylen, Propylen, Butylenen oder Amylenen ausgeführt. — 70 (kg) Bzl., 25 Naphthalin u. 5 AlCl_3 werden auf 80° erwärmt u. dazu wird Äthylen unter Rühren eingeleitet. Beim Aufarbeiten wird ein öliges Gemisch erhalten, welches bei 190—230° bei 17 mm Druck überdestilliert. Es dient als Schmieröl. — In einem anderen Beispiel wird ein Gemisch aus 122 Diäthylbenzol u. 25 Naphthalin mit Äthylen alkyliert. Man erhält ein Schmieröl. Viscosität 8° Engler bei 50°, Kp.₁₇ 210 bis 250°. (A. P. 2 439 729 vom 8/5. 1945, ausg. 13/4. 1948. F. Prior. 10/3. 1942.) 808.8221

Socony-Vacuum Oil Co., New York, N. Y., übert. von: George H. S. Snyder, Woodbury, Ralph V. White, Pitman, John H. Bishop, Wenonah, und John F. Socolofsky, Woodbury, N. J., V. St. A., Mineralschmieröl für eiserne Metallflächen, welche mit W. in Berührung kommen u. zur Rostbildg. neigen, enthaltend einen Zusatz eines rosthindernden Mittels in Form eines Gemisches von Estern der Äpfelsäure. Dieses Gemisch enthält einestheils zwei kurzkettige aliph. Gruppen mit 6—8 C-Atomen u. anderenteils zwei langkettige aliph. Gruppen mit 12—18 C-Atomen als esterbildende Komponenten. In dem Gemisch sind die ersteren in einer mol. Menge von 40—80% u. letztere von 60—20% vorhanden. Zur niedermol. Esterbildg. gehört z. B. die n-Hoxyl-, Cyclohexyl-, n-Heptyl-, Lauryl- u. 2-Äthylhexylgruppe; höhermol. Estergruppen sind z. B. der Oleyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- u. 7-Äthyl-2-methylundecylrest. — In den Beispielen sind z. B. Gemische aus 70 (Mol-%) des Äpfelsäure-di-2-äthylhexylesters u. 30 des Äpfelsäure-di-oleylesters genannt, ferner aus dem 2-Äthylhexylester u. Octadecylester der Äpfelsäure. (A. P. 2 436 272 vom 27/2. 1945, ausg. 17/2. 1948.) 808.8221

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Robert B. Booth, Springdale, und Norman Morash, Stamford, Conn., V. St. A., Reinigen von Schmier- und Kühlflüssigkeiten von der spanabhebenden Bearbeitung von Metallen, plast. MM., Kautschuk, Glimmer, Glas, Porzellan oder dergleichen. Um die in der gebrauchten Fl. enthaltenen festen Stoffe gröberer u. feinerer Natur zu entfernen, wird die Fl. zunächst durch eine Absitzkammer geleitet, wo sich die gröberen Anteile am Boden ansammeln, die überstehende Fl. gelangt danach in eine obere Kammer, wo sie unter Zuleitung von Luft durch kräftiges Rühren zur Schaumbildg. gebracht wird. Der Schaum enthält die feineren festen Verunreinigungen, welche durch Übersteigen u. Entfernung des Schaumes aus der Rührkammer entfernt werden. — Zeichnung. (A. P. 2 436 375 vom 19/4. 1943, ausg. 24/2. 1948.) 808.8221

C. C. Wakefield & Co. Ltd., Elliot Alfred Evans und John Scotchford Elliot, England, Hochdruckschmiermittel, bestehend aus einem Schmieröl, in dem eine geringe Menge von arom. Polysulfiden dispergiert ist, die als Substituenten Oxy- u. — gegebenenfalls veresterte — Carboxygruppen enthalten. Es handelt sich um Di-, Tri- u. Tetrasulfide, deren Moll. 2 arom. Kerne u. in jedem derselben gleichzeitig eine Oxy- u. (veresterte) Carb-

oxygruppe aufweisen; die Oxygruppen befinden sich vorzugsweise in p-Stellung zur Polysulfidkette, s. Formeln I, II u. III. Die Disulfide werden z. B. so hergestellt, daß eine arom. Oxycarbonsäure oder ein Oxycarbonsäureester mit ClSO₃H zu einem Sulfonylchlorid umgesetzt, dieses mit Zn u. HCl zum Mercaptan red. u. hieraus durch Oxydation mit FeCl₃ das Bisulfid erzeugt wird. Die Tri- u. Tetrasulfide entstehen bei der Einw. von SCl₂ bzw. S₂Cl₂ auf die entsprechenden Mercaptane. Gemische dieser Verb. fallen bei der Einw. von S₂Cl₂ u. gegebenenfalls S auf arom. Oxycarbonsäureester, wie Salicylsäuremethylester (V) in Ggw. von Cu an; sie können auch wechselnde Mengen von



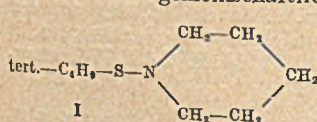
freiem S in Lsg. oder Dispersion enthalten.

— Mitunter werden neben den Polysulfiden auch die entsprechenden Thioäther zugesetzt. — Die Verb. können zusammen mit chloriertem Paraffinwachs, Halogenchinonen, Nitropolychlorbenzolen usw. verwendet werden. — Z. B. erwärmt man ein Gemisch aus 60,8 g V, 32,4 g S₂Cl₂ u. 0,1 g Cu-Pulver

schwach u., sobald die heftige Rk. abgeklungen ist, kräftig (10 Min. auf 120°). Es entsteht eine grünlichgelbe, amorphe M., die die Verb. I, II, III, IV usw. enthält. — Weitere Beispiele, in denen u. a. auch der Di-(3-carbomethoxy-4-oxyphenyl)-thioäther genannt ist; bzw. Salicylsäureamylester mit S₂Cl₂ umgesetzt u. das Prod. mit Cl₂ behandelt; bzw. 5-Mercaptosalicylsäure, F. 150°, in ein Di-(3-carboxy-4-oxyphenyl)-tetrasulfid übergeführt u. dieses zu Di-(3-carbäthoxy-4-oxyphenyl)-tetrasulfid verestert wird. (F. P. 929 611 vom 21/6. 1946, ausg. 2/1. 1948, E. Priorr. 2/4. 1942 u. 10/2. 1943.) 832.8223

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Eugene Lieber, New York, und Aloysius F. Cashman, Bayonne, N. J., V. St. A., Stabilisieren von Hochdruckschmiermitteln durch Chlorieren einer Petroleum-KW-stoff-Fraktion u. durch Behandlung des Chlorierungsprod. mit einem Schwefelungsmittel, z. B. mit Na-Polysulfid, u. durch Zusatz von 1—15 Gew.-% einer arom. Verb., z. B. p-Cymol, Naphthalin, Dihydronaphthalin, β-Naphthyläthyläther, Diphenylenoxyd, Sulfanilsäure oder Phenothiazin. — Kerosin wird chloriert, bis das Prod. 31% Cl enthält, u. danach mit Na-Polysulfid geschwefelt, wobei 6,5% Schwefel eingeführt werden. (A. P. 2 442 134 vom 1/1. 1942, ausg. 25/5. 1948.) 808.8223

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Chester M. Himel und Grant C. Bailey, Bartlesville, Okla., V. St. A., Verwendung von Alkylsulfenamiden als Antioxydationsmittel für Schmieröle. Diese Zusatzstoffe haben die allg. Formel R₁-S-N<R₂/_{R₃}, worin R₁ eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe ist. R₂ u. R₃ sind H oder Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Cycloalkylgruppen, wobei R₂ u. R₃ gleich oder verschieden oder Glieder eines gemeinschaftlichen Ringes sind. Sie werden hergestellt aus aliphat. Mercaptanen u. prim. oder sek. Aminen. Im allgemeinen werden davon 0,01—5 Gew.-% zugesetzt. — Genannt sind z. B. N.N-Diamyl-tert.-butylsulfenamid, N-tert.-Butylsulfenylmorpholin u. -piperidin (I), welche aus tert.-Butylmercaptan u. Diamylamin, Morpholin oder Piperidin hergestellt werden. Im letzten



ren Falle entsteht die Verb. I. — Eine Zeichnung mit Diagramm. (A. P. 2 439 734 vom 11/2. 1946, ausg. 13/4. 1948.) 808.8223

Gulf Oil Corp., Pittsburgh, übert. von: Herschel G. Smith, Wallingford, Mark L. Hill, Yeadon, und Carl Malcolm Peck, Havertown, Pa., V. St. A., Herstellung eines Schmierfettes in Blockform, bes. für Schmierlager, welche bei hohen Temp. arbeiten. Man geht aus von einem Gemisch aus einem Mineralöl, welches mit 10—25 Gew.-% einer Na- u. Ca-Seife gedickt worden ist u. welches 0,2—2,5 Gew.-% Carnaubawachs in Form des Alkaliverseifungsprod. u. 0,2—0,4 Gew.-% überschüssiges Na₂CO₃ enthält.

Außerdem enthält das Formstück 15—30 Gew.-% einer Substanz, welche den Verbrauch des Fettes herabsetzt. — 17 (Teile) Talg u. 4,1 Stearinsäure werden geschmolzen u. auf 180° F (82° C) erhitzt. Dazu werden 8,51 einer 35,9%ig. NaOH gegeben u. die Temp. allmählich auf 200° F (93° C) unter Rühren gebracht. Nach Zusatz von Kalkbrei aus 0,51 Ca(OH)₂ in 1 W. wird bei 250° F (121° C) so lange gerührt, bis die Seife entwässert u. dick geworden ist. Zu diesem Zeitpunkt werden 2 Carnaubawachs, in 2 Mineralöl bei 220° F (104° C) gelöst, zugegeben u. dann wird die M. auf 450° F (232° C) mit überhitztem Dampf im Doppelwandkessel erhitzt. Dabei werden 71,2 eines raffinierten Mineralöls (Viscosität 100 Sek. SUV bei 100° F [38° C]) allmählich zugesetzt, ohne das Rührwerk dabei zu überbeanspruchen. Wenn die Temp. von 450° F (232° C) erreicht worden ist, werden 0,4 Teile gepulvertes NaHCO₃ langsam innerhalb 15 Min. eingerührt. Darauf werden 0,03 Teile einer 35,9%ig. NaOH langsam zugelassen u. die Temp. etwa 2 Stdn. bei 450—460° F (232—238° C) gehalten. Die heiße M. wird in Formen gegossen u. erstarren gelassen. Man erhält ein schwammiges Formstück. — In mehreren Tabellen ist die Zus. weiterer Schmierfette mit ihren Eigg. angegeben. (A. P. 2 442 828 vom 17/4. 1946, ausg. 8/6. 1948.) 808.8223

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: George W. Murray, Pleasantville, und Chester D. Thayer, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., Herstellung von Schmierfett in Stück- oder Blockform unter Verwendung von etwa 10—90 (Gew.-%) eines viscosen Mineralöles, 10—30 Natronseife einer Fettsäure u. 1—10 eines einwertigen Alkohols mit mindestens 14 C-Atomen. Die Gesamtmenge soll nicht mehr als 0,5 Glycerin enthalten. — In den Beispielen sind z. B. genannt: 78,7(%) Paraffinöl, 2,59 hydrierte Harzsäuren, 6,22 Myristinsäure, 6,22 hydrierte Tranfettsäuren, 0,5 hydrierte Trane, 2,08 Na-Sulfonate (50%ig.), 2,69 NaOH u. 1 Stabilisierungs- u. Antioxydationsmittel. (A. P. 2 449 312 vom 7/5. 1947, ausg. 14/9. 1948.) 808.8223

Corning Glass Works, Corning, N. Y., übert. von: Rob Roy McGregor, Verona, und Earl Leathen Warrick, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Schmiermittel bestehend aus fl. polymeren Dimethylsiliconen. Man verseift Dimethyldiäthoxysilican (I) (Kp. 112°; Herst. s. A. P. 2 380 057) u. erhält polymere Silicone, die sich als Schmiermittel, hydraul. Fl., Wärmeüberträger u. zum Füllen von elektr. Transformatoren eignen; sie greifen Kautschuk nicht an; sie können auch als Stoßdämpfer u. Dämpfungsmittel für empfindliche Instrumente dienen, da sie nicht oxydieren, Viscositäten von mehr als 200 SA YBOLT-Sek. (bis 250 000) bei 30° u. keine Zers. bis 350° zeigen; Stockpunkt unter —40°. — Man rührt I mit 34 Vol.-% 85%ig. H₂SO₄ nach 5 Min. hat man eine Viscosität von 720 SA YBOLT-Sek. bei 30°, nach längerer Einw. steigt sie auf 15 000 SA YBOLT-Sekunden. (A. P. 2 452 254 vom 2/4. 1945, ausg. 26/10. 1948.) 811.8223

Standard Oil Development Co., übert. von: Edward B. Peck, Elizabeth, N. J., V. St. A., Ununterbrochene Destillation von Ölschiefer zwecks Gewinnung von wertvollen KW-stoffen. Die in der Destillationsblase verbliebene Schiefermasse wird z. B. unter Zuluften von Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas teilweise verbrannt, so daß die fl. M. hochohitzt wird. Dieser M. wird dann frischer Ölschiefer zugeführt, welcher dabei ebenfalls fl. u. so hoch erhitzt wird, daß Schieferöl abdestilliert. Dieses Verf. wird ununterbrochen durchgeführt, so daß der verbrauchte Ölschiefer teilweise abgelassen u. dafür frischer Schiefer zu dem in der Blase inzwischen auf etwa 1000 bis 1300° F (538—704° C) hochohitzten Ölschieferückstand zugesetzt wird. Das Mengenverhältnis wird dabei so geregelt, daß auf etwa 2 lbs. verbrauchten Ölschiefer 1 lb. Rohschiefer kommt. — Zeichnung. (A. P. 2 449 615 vom 14/8. 1942, ausg. 21/9. 1948.) 808.8227

* Standard Oil Development Co., übert. von: John J. Heigl, Bestimmung der Ölmenge in Bohrschlamm durch Extrahieren mit einem Lösungsm. u. durch Vgl. der von der Extraktionslg. durchgelassenen Menge von Licht einer selektiven Wellenlänge, z. B. von UV-Licht, mit einer Probe des reinen Lösungsmittels. (A. P. 2 423 774, ausg. 8/7. 1947.) 808.8253

Horst Brückner, Untersuchungsverfahren für feste Brennstoffe. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1948. (270 S. n. Abb.) \$ 8,—.

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 12 u. 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/3-4 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 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin, Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 273/4022. — Nr. 663. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.