

Nr. 7/8
S. 377—484

1949. II
24. August

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

II. Halbjahr



Akademie-Verlag GmbH., Berlin

Inhalt

Geschichte der Chemie 377

A. Allgemeine und physikalische Chemie 378	b) Organische Verbindungen —
A ₁ Aufbau der Materie 381	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren . . . —
A ₂ Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie 388	d) Medizinische und toxikologische Analyse —
A ₃ Thermodynamik, Thermochemie 392	H. Angewandte Chemie 451
A ₄ Grenzschichtforschung, Kolloidchemie . . 393	I. Allgemeine chemische Technologie . . . 451
B. Anorganische Chemie —	II. Feuerschutz, Rettungswesen —
C. Mineralogische und geologische Chemie . . 394	III. Elektrotechnik 452
D. Organische Chemie 395	IV. Wasser, Abwasser —
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie 395	V. Anorganische Industrie 453
D ₂ Präparative organ. Chemie, Naturstoffe 401	VI. Silicatchemie, Baustoffe —
Kohlenhydrate 421	VII. Agrarkulturchemie, Schädlingsbekämpfung 454
Glucoside —	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metallverarbeitung 456
Alkaloide —	IX. Organische Industrie 461
Terpen-Verbindungen 421	X. Färberei, Organische Farbstoffe . . 465
Natürliche Farbstoffe —	XI. Farben, Anstriche, Lacke, Harze, Plastische Massen 466
Gallensäuren —	XII. Kautschuk, Guttapereha, Balata . . 469
Sterine 422	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik 471
Hormone —	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke . . . —
Vitamine 423	XV. Gärungsindustrie 472
Proteine —	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel 473
Anderc Naturstoffe 429	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungsmittel, Wachse, Bohnernmassen usw. 474
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin . . 429	XVIII. Faser- und Spinnstoffe, Holz, Papier, Cellulose, Kunstseide usw. 476
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie . . . —	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle 480
E ₂ Enzymologie, Gärung 429	XXI. Leder, Gerbstoffe —
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog., Immunolog. . . 432	XXII. Leim, Gelatine, Klebmittel usw. . . —
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie 434	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate —
E ₅ Tierchemie und -physiologie 435	XXIV. Photographie —
E ₆ Pharmakologie, Therapie, Toxikologie, Hygiene 440	
F. Pharmazie, Desinfektion 443	
G. Analyse, Laboratorium 445	
a) Elemente und anorganische Verbindungen 447	

Bibliographie: 377. 381. 388. 392. 434. 440. 443. 445. 451. 452. 456. 460. 473. 480.
Buchbesprechungen: 377.

Namenregister

- Ackermann 432.
 Adams 408.
 Albeaux-Fernet [440].
 Albert 470.
 Aldrich 392.
 Alexander 476.
 Alexandrowa 481.
 Althof 457.
 Amelia 442.
 American Cyanamid Co. 459.
 American Hard Rubber Co. 453.
 Anders 458.
 Antipow-Karatajew 454.
 Appleby 481.
 Arden 447.
 Arend 459.
 Armour and Co. 475.
 Arp [451].
 Aten jr. 394.
 Auer 467.
 Awerbuch 379.
 Awessalomow 442.
 Backer 420.
 Baker, M. O. 481.
 Baker, R. H. 401.
 Balbi [469].
 Baldt 379.
 Ballantyne 400.
 Bamann 447.
 Baños jr. 388.
 Barber 415.
 Barrett 418.
 Basic Refractories Inc. 454.
 Baumann 461.
 Baumgärtel 437.
 Bedonkian 429.
 Beck 393.
 Beiler 431.
 Bell 406.
 Bell Telephone Laboratories, Inc. 468. 471.
 Below 385.
 Bender 472.
 Benedetti-Pichler 451.
 Bergenstahl 431.
 Bergwein 472.
 Betke 436.
 Beton 465.
 Bibikow 458.
 Bide 445.
 Billet 471.
 Binkley 447.
 Bird, O. D. 438.
 Bird, R. B. 393.
 Black, C. 395.
 Black, D. M. 428.
 Bloch 440.
 Block 434.
 Blondon 410.
 Böhlinger 479.
 Bogdanschenko 451.
 Bojarsclinow 443.
 Bondarew 458.
 Bonhoeffer 389. 390.
 Boothby 457.
 Borowaja 378.
 Botschwar 384.
 Boyce Thompson Institute for Plant Research, Inc. 455.
 Bozorth 457.
 Brandt 435.
 Braude 436.
 Braunbek 389.
 Brill 385.
 Briner 380.
 Broger 397.
 Brosset 385.
 Brown, G. B. 440.
 Brown, G. L. 441.
 Brown, O.-E. 458.
 Brown, R. A. 438.
 Bruson 407.
 Buccar, de 467.
 Buchanan 393.
 Buckeye Laboratories Corp. 484.
 Bulard 435.
 Burnisstrow 470.
 Burstal 447.
 Burstein 378.
 Burton, E. F. [381].
 Burton, H. 407.
 Busch 476.
 Butyrina 442.
 Cain 418.
 California Research Corp. 482.
 Camien 434.
 Campbell 424. 426.
 Capitaine 458.
 Carlson 441.
 Carter 476.
 Casler 430.
 Catch 402. 403.
 Caujolle 471.
 Chakrabarti 476.
 Chalf 481.
 Chambers 436.
 Chapman 401.
 Christensen 418.
 Cleland 382.
 Coast Metals, Inc. 400.
 Cohen [451].
 Comfort 435.
 Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Forges et Camargue 482.
 Corbett 473.
 Couturier 471.
 Cowan 383.
 Cramer 414.
 Cremer 379.
 Cretcher 441.
 Crowell 449. 450. 451.
 Dalton 390.
 Daniel 418.
 Danlow 378.
 Dankow 387.
 Darmois 393.
 Dauben 408.
 Daumalt 477.
 Davies 447.
 Davis 401.
 Denissow 394.
 Dickinson 480.
 Dieke 488.
 Dittmer 313.
 Dobronysslowa 469.
 Döhle 377.
 Dogadkin 409.
 Donnet 393.
 Dossmann 466.
 Dreithaler 380.
 Drevo, v. 394.
 Dubos [434].
 Dunn 434.
 Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 452.
 Eakin 438.
 Edgerton 424.
 Edwards 396.
 Eggartner 384.
 Eggers 459.
 Ehbrenberg [450].
 Eilender 459.
 Eilers 437.
 Elliott 402. 403.
 Ellis-Foster Co. 467.
 Ellwood 387.
 Elsaesser 478.
 Elson 438.
 Elston 404.
 Emerson 429.
 Emmrich 439.
 Eppes 441.
 Erlenmeyer 413.
 Eric 413.
 Essex Research Corp. 460.
 Euler 415.
 Fairbank 392.
 Fairbrother 389.
 Fein 468.
 Feld 430.
 Fibel 415.
 Figurowski [451].
 Fink 472.
 Firestone Tire & Rubber Co. 468.
 Fischer 384.
 Fisher 468.
 Fontaine 433.
 Foulger 443.
 Fournier 466.
 Frahm [434].
 Franchetti 382.
 Fricke 385.
 Frisby 387.
 Frisch 383.
 Frondel 445.
 Furst 440.
 Gallagher 467.
 Gas Light & Coke Co. 452.
 General Electric Co. 469.
 General Foods Corp. 473.
 General Printing Ink Corp. 465.
 Geurts 448.
 Giesen 457.
 Gilliam 396.
 Giovanozzi 382.
 Gladding 426.
 Glaxo Laboratories Ltd. 445.
 Glick 431.
 Gnädinger 474.
 Goldberg 444.
 Goodhue 455.
 Goodman 418.
 Gordon 435.
 Gordy 396.
 Gorenbein 378.
 Gottwald 467.
 Goubeau 397.
 Goulding jr. 418.
 Graham, B. 410.
 Graham, J. D. P. 440.
 Graham, W. 445.
 Gray 441.
 Graydon-Smith [381].
 Greenburg 442.
 Grinberg 383.
 Grossl 423. 424. 426.
 Grott 436.
 Gruen 388.
 Günthard 399.
 Günther 438.
 Guex 413.
 Guindon 381.
 Gulf Research & Development Co. 461.
 Gunning 399.
 Haase 389.
 Haessler 473.
 Halla 384.
 Haller 476.
 Hamence 455.
 Handel, v. [381].
 Hansch 410.
 Hanson 382.
 Hanssen 448.
 Hansstock 458.
 Hartmann 397.
 Hartough 409.
 Hast 387.
 Haury 455.
 Havinga 377.
 Haworth 377.
 Haxel 382.
 Heidemann 467.
 Heilbronner 399.
 Heinrich 438.
 Hellbrügge 456.
 Henglein 386.
 Herforth 397.
 Hermann 385.
 Héros 446.
 Herriek 440.
 Hetzer 475.
 Heuse 467.
 Hevesy 377.
 Hey 402. 403.
 Heymann 393.
 Heymans 430.
 Higgins 456.
 Hightower 441.
 Hirschfelder 393.
 Ho 381.
 Hoefle 453.
 Hochen 462.
 Hoeve, van der 475.
 Hoffmann-La Roche, Inc. 445.
 Holbrook 441.
 Holland 432.
 Holness 448.
 Houlahan 432.
 Houtermans 382.
 Houtman 420.
 Howards & Sons, Ltd. 444.
 Howarth 443.
 Howat 456.
 Hu 407.
 Huber, J. M., Inc. 467.
 Huber, K. 383.
 Huber, O. 382.
 Hudson 470.
 Hüttig 379. 380. 394. 399.
 Huff 432.
 Hughes, A. L. 382.
 Hughes, E. D. 395.
 Hurd 421.
 Idaho Maryland Mines Corp. 454.
 Ignatow 387.
 Igenol 471.
 Imperial Chemical Industries Ltd. 465.
 Ingold 395.
 International Smelting and Refining Co. 460.
 International Standard Electric Corp. 469.
 Ipatieff 407. 421. 422.
 Ivin 399.
 Jaeschke 458.
 Jamkowa 442.
 Janensch 472.
 Jarowski 414.
 Jellinek 400.
 Jennings 457.
 Jensen 435.
 Jermolajew 394.
 John 415.
 Johnston 481.
 Jones 402. 403.
 Jordan [381].
 Joris 395.
 Jouget 392.
 Junod 413.
 Jurow 446.
 Kabanow 391.
 Kaempfer 392.
 Kaiser 446.
 Kallmann 397.
 Kamenetzkaia 378.
 Kapnik 446.
 Kappelmeier 474.
 Karmin 409.
 Katschinski 454.
 Kelderling 440.
 Kelly 444.
 Kelso 421.
 Keneford 416. 417.
 Kennecott Copper Corp. 460.
 Kieley 432.
 Kirby 432.
 Kirschbaum 451.
 Kitay 432.
 Klemene 389.
 Kllweo 443.
 Kllkaschewa 477.
 Klockmann 443.
 Knothe 433.
 Kob 479.
 König, H. 384.
 König, O. 449. 450. 451.
 Koffler 398.
 Kogan 387.
 Kohlmeier 388.
 Kolessnik 454.
 Koller 438.
 Kolthoff 398. 399.
 Kornberg 430.
 Kosak 409.
 Koshuchowski 378.
 Koslow 408.
 Kotte 377.
 Kowarschik [443].
 Kowda 454.
 Kramer, R. L. 381.
 Kramer, W. 440.
 Krause, R. F. 437.
 Krause, W. W. 439.
 Kreibich 441.
 Kreiter 395.
 Krjukowa 391.
 Krüssin 448.
 Krusen 440.
 Kusnetzow 378.
 Lagercrantz 386.
 Landgraf 478.
 Lane 392.
 Langhammer 389. 390.
 Lapiduss 386.
 Latta 455.
 Laughlin 382.
 Leberle [473].

Lederer 447. 451. Naismith 456. Quenau 400. Shive 438. Texas Co. 483.
 Lec 423. 424. National Carbon Co., Quinlan [381]. Short 405. Thiesse 406.
 Lefaux 443. Inc. 452. Raby 441. Shortridge 410. Thuruu 436.
 Leferez 439. Naudé 449. Rachinger 384. Sigmér 478. Tjuronkow 466.
 Le Fevre [392]. Nechoroschew 442. Ravel 438. Silcock 387. Tobin jr. 431.
 Lehmicke 398. Neiman 395. Ray 378. Sillén 386. Toeldte 440.
 LeMaistre 466. Nelsh 415. Rehberg 470. Simpson, J. C. E. Tomisek 418.
 Lengenhager [440]. Netschlinenny 442. Reuter 388. 416. 417. Townsend 382.
 Lever Brothers Co. Neumann 431. Rice 392. Simpson, S. L. [440]. Tritton 474.
 475. Niederl 420. Rick 470. Sinclair 437. Tschufarow 379.
 Levine 403. Nihans [440]. Riener, E. 407. Singer, A. R. F. 457. Tsuyuki 437.
 Lewis 447. Nier 392. Riener, T. 407. Singer, S. J. 400. Turner 444.
 Libby, McNeil & Niesen 466. Rivers 426. Sinha 378. Turner 444.
 Libby 474. Nitschporowitsch Skaggs 382. Sings 378. Uffer 403.
 Libert 399. 435. Roellig 467. Skeggs 432. Umanaki L. M. 480.
 Liebert 478. Nodder 476. Rohr 447. Smith, A. [445]. Umanaki, M. M. 398.
 Linstead 447. Noll 447. Romeis [451]. Smith, E. L. 438. Unger [377].
 London 392. Novotny 386. Rosanow 454. 445. Universal Oil Pro-
 Loschkarow 391. Nowotny 447. Rosenfeld 433. Smith, K. M. 434. ducts Co. 462. 464.
 Lossikow 481. Obreimow 383. Ross 477. Smith, R. K. 396. Urech 446.
 Ma 433. Obrjadschikow 377. Rothenberg 430. Snell 432. Virginia Smelting Co.
 Maassen 433. Ochoa 429. 430. Ronvé 409. Snellman 435. 479.
 McCusker 382. Olden 422. Rowe 404. Soc. pour l'Exploita-
 MacDonald 423. 426. Oldenroth 475. Rukscha 450. tion des Procédés
 McFarlane 465. Olive 473. Sabetay 471. Voß 458.
 McMillan 404. Onderzoekingsinsti- Sadrazil 459. tution des
 McMillen 381. tuut „Research“ Sag 449. miques Rhône-
 Mc Nutt 432. N. V. 479. Saïd 434. Poulenc 444. Wall [452].
 Malisius 459. Orlin 382. St. Joseph Lead Co. Socony-Vacuum Oil
 Mare, de la 395. Ossipowa 394. 460. Co., Inc. 463. 464. Ward, Blenkinsop &
 Markham 434. Otvos 393. Sakal 423. 426. 481. 484. Co., Ltd. 444. 455.
 Marti 450. Owen 382. Saller [443]. Soffer [440]. Waring 406.
 Martin, G. J. 431. Owtshinnikow 394. Salzberg 420. Somogyi 439. Watson 431.
 Martin, G. M. 440. Oxley 405. Sandoz Ltd. 465. Sondheimer 388. Weil 384.
 Martius 397. Paillard 380. Saunders 401. Spoerri 415. Weiner 459.
 Mason 422. Palm 385. Savoy 421. Sponze Rubber Pro-
 Medicus 382. Palmer, K. J. 400. Saxon 388. ducts Co. 470. Weiß, F. [480].
 Mehler 430. Palmer, T. P. 458. Schack 382. Sprotz 393. Weiß, K. 383.
 Melnke 432. Pamm 380. Schäfer 377. Spronger, v. 388. Weiss, Z. 424. 426.
 Merck & Co., Inc. Paramonowa 476. Scharow 476. 477. Ssamarin 450. Weisz-Tabori 429.
 445. 477. Scharonin 442. Ssandomirski 480. Weissberg 410.
 Merrill 400. Parker 438. Scheminzk 449. Ssaposchikowa 469. Wellhoener 473.
 Metal Hydrides Inc. Partridge 405. Schemjakin 446. Ssewasstjanow 398. Werchorubowa 450.
 454. Parzen 392. Schiff 381. West 436.
 Métayer 473. Pendleton 458. Schild 472. Ssiwer 391. Western Frozen
 Metter 381. Penkin 383. Schischakow 387. Sobolew 454. Foods Co. 474.
 Meyerhof 432. Percival 477. Schlenker 474. Standard Oil Co. 452. Whaley 401.
 Meißner [443]. Perrier 392. Schlittler 403. 461. 482. Whit 407.
 Milas 423. 424. 426. Petermann 440. Schneider 422. Standard Oil Deve-
 Minovitch 437. Peters, A. T. 404. Schneiderhöhn 422. lopment Co. 461.
 Mitchell 432. Peters, C. 385. Schneiderhöhn 422. 462. 403. 404. 482. Wiedemann 446.
 Mitelcowski 466. Petrolite Corp., Ltd. [377]. 483. 484. Wilcock 465.
 Möller [443]. 481. Schnitzler 472. Stanonis 401. Wilde, de [456].
 Moldenshardt 441. Phillips Petroleum Willentz 442.
 Molodowski 395. Co. 462. Schofield 417. Stealc 399. Wilham 473.
 Monod 471. Pierce 437. Schröder 443. Steffe 431. Wilkinson 445.
 Monsanto Chemical Pieters 447. 448. Schuchtin 383. Steffen 382. Wilson 402.
 Co. 444. Pletzka 399. Schuereh jr. 424. Steinberg 391. Winter 434.
 Montclair Research Pines 407. 421. 422. Schuffelen 454. Stephens 435. Wolters 423.
 Corp. 467. Pinow 407. 421. 422. Schwab 379. Stempel [440]. Wood 384.
 Moore 431. Piness 387. Schwarze 438. Stevls [388]. 453. Woodward 441.
 Moran 414. Pnsker 386. Schwarzmann 456. Stevenson 393. Worobjew 389.
 Moynahan 431. Pippard 388. Schwerdtfeger 455. Stoll 409. Woskressenskaja
 Mündler [473]. Planck [377]*. Segretain 433. Storošew 384. 435.
 Muromzew 476. Plati 424. 426. Seidel 458. Strasheim 449. Wragg 415.
 Murphy 459. Plotz 442. Seidel, K. 472. Sutra 393. Wright, H. F. 423.
 N. V. Phillips' Gloei- Porter 410. Seifert 397. Swendseld 438. 426.
 lampenfabrieken Powles 388. Serger 407. Swonkowa 385. Wright, L. D. 432.
 453. Preiswerk 382. Seymour 466. 467. Sylven 435. Wyckoff 434.
 N. V. Scholtens Aard- Pricotko 383. Sfiras 471. Tatarinowa 386. Wyeth-Inc. 445.
 appelmeelfabrieken Preston [480]. Shankman 434. Żagar 379.
 ken 474. Pruss 433. Shatynski 420. Tauber 478. Zellars 403.
 Nachmansohn 430. Pritchard 455. Shdanow 385. 398. Tauscher 458. Zeyen 459.
 Nachtrieb 391. Pumphyrey 457. Shell Development Teeri 438. Zobel 461.
 Co. 452. 483.

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

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

Ergänzungsbände und Register

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7



CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Neudruck

Der Verlust von Bänden des Chemischen Zentralblattes in den Bibliotheken, den Instituten, der Industrie u. ä. soll durch Neudruck der entsprechenden Bände behoben werden

Soeben ist bereits erschienen:

Vierteljahresband 1945 · I. Quartal (Neudruck)

Auch den Jahrgang 1944 beabsichtigt der Verlag nachzudrucken. Die Auflagen werden nach den eingehenden Vorbestellungen bemessen. Wir bitten Interessenten für:

Vierteljahresband 1944 · 1. Quartal
Vierteljahresband 1944 · 2. Quartal
Vierteljahresband 1944 · 3. Quartal
Vierteljahresband 1944 · 4. Quartal

möglichst bald ihre

Vorbestellungen aufzugeben

Preis der Vierteljahresbände DM 55.— je Band

Bisher sind folgende Vierteljahresbände als Ergänzungsbände erschienen und noch lieferbar:

Vierteljahresband 1945 · 2. Quartal
Vierteljahresband 1945 · 3. Quartal
Vierteljahresband 1945 · 4. Quartal
Vierteljahresband 1946 · 1. Quartal

In Vorbereitung befinden sich:

Vierteljahresband 1946 · 2. Quartal
Vierteljahresband 1946 · 3. Quartal
Vierteljahresband 1946 · 4. Quartal

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7

Chemisches Zentralblatt

1949. II. Halbjahr.

Nr. 7/8

24. August

Geschichte der Chemie.

E. Havinga, *Sir Robert Robinson, Träger des Nobelpreises für Chemie 1947*. SIR R. ROBINSON erhielt den Nobelpreis für seine Unterss. auf dem Gebiet der Alkaloide. Abriß seiner wissenschaftlichen Arbeiten. (Chem. Weekbl. 44. 114—15. 21/2. 1948.)

381.1

—, *Nikolai Alexandrowitsch Tananajew*. Im Sept. 1948 beging Prof. DR. N. A. TANANAJEW seinen 70. Geburtstag u. das 40jährige Jubiläum seiner wissenschaftlichen Tätigkeit. (Журнал Аналитической Химии. [J. analyt. Chem.] 3. 267—70. Sept./Okt. 1948.)

155.1

G. Hevesy, *Francis William Aston, 1877—1945*. Nachruf auf den am 1. 9. 1877 in Birmingham geborenen engl. Physikochemiker F. W. ASTON, den Erfinder des Massenspektrographen. Er arbeitete vorwiegend auf dem Gebiete der Isotopen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1468—75. Sept.)

149.1

R. D. Haworth, *John Masson Gulland, 1898—1947*. Nachruf auf J. M. GULLAND (geb. 14/10. 1898 in Edinburgh, gest. 26/10. 1947), zuletzt Inhaber des Lehrstuhls für Chemie am University College in Nottingham. Seine Hauptarbeitsgebiete waren u. a. die Alkaloide u. Nucleinsäuren. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1476—82. Sept.)

149.1

Klaus Schäfer, *Max Planck †*. Gedenkworte. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 51. 3—5. Jan. 1948. Heidelberg.)

1.1

Ss. N. Obrjatschikow, *Die Rolle russischer Gelehrter bei der Entwicklung der Erdölwissenschaft*. Es werden bes. die Forschungsarbeiten von D. J. MENDELEJEV, L. G. GURWITSCH, W. G. SCHUCHOW u. N. D. ZELINSKY gewürdigt. (Нефтяное хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 8. 53—60. Aug. 1948.)

295.1

Hans Kotte, *Der 150. Geburtstag der Papiermaschine. Zur Erteilung des ersten Patentes auf die Papiermaschine am 18. Januar 1799*. Nach kurzen einleitenden Ausführungen über die früher gebräuchliche Arbeitsweise zur Herst. von Papier geht Vf. auf die Vorgeschichte der ersten Papiermaschine ein u. schildert die Voraussetzungen, die zu der Erfindung der Papiermaschine durch den Franzosen LOUIS-NIKOLA ROBERT geführt haben. Ferner wird die Weiterentwicklung der Maschine, bes. in konstruktiver Hinsicht durch die Engländer GAMBLE, FOURDRINIER u. DONKIN geschildert. Der Bau u. die Arbeitsweise der ROBERTSchen Papiermaschine werden beschrieben. — 2 Abbildungen. (Papier. 3. 14—21. Januar 1949.)

104.2

—, *Alle Papiermacher-Rezepte*. Alte Rezepte zum Färben von Papier. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 126—27. April 1949.)

104.2

Wolfgang Döhle, *Die chemische Bleiche. Ein geschichtlicher Überblick über die Entwicklung der Bleiche von Cellulosematerialien*. Histor. Entw. der Darstellung u. Anwendung oxydativer u. reduktiver Bleichmittel: Chlorbleichlaugen, Chloralkali, Peroxyde, Ozon, Permanganate, Natriumchlorit, Natriumdithionit, Aktivin, Peraktivin. 36 Literaturzitate. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 81—86. März 1949.)

285.2

Hans Schnelderhöhn, *Entwicklung der mineralogischen und geologischen Erdenkenntnis im 19. Jahrhundert*. Hamburg: Achat-Verl. 1948. (21 S.) = Achat-Berichte zur Geologie u. Mineralogie. 1. DM 1,20.

Hellmuth Unger, *Wilhelm Conrad Röntgen*. Hamburg: Hoffmann & Campe. 1949. (270 S.) 8°. DM 9,80.

—, *Nova Acta Paracelsica*. Jahrbuch der Schweizerischen Paracelsus-Gesellschaft. Bd. 4. Basel: Birkhäuser. 1947. (138 S. m. Taf.) sfr. 8,50.

Max Planck, *Vorträge und Erinnerungen*. 5. Auflage der *Wege zur physikalischen Erkenntnis*. Volktausgabe. Stuttgart: S. Hirzel Verlag. 1949. Gr. 8°. 380 Seiten. Gzld. DM 12,—.

In diese 5. Auflage der „Wege zur physikalischen Erkenntnis“ sind noch zwei Kapitel „Persönliche Erinnerungen aus alter Zeit“ und „Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums“ aufgenommen worden. Wissenschaftlern und Historikern wird diese Sammlung von Abhandlungen aus der Feder des großen Physikers von besonderem Wert sein.

1.1

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. C. Sinha und R. C. Ray, Pyridinkomplexe von Metallperchloraten. II. Mitt. *Dissoziationsdrucke und Druck-Zusammensetzungs-Isotothermen von Kupfer-Pyridin-Perchloraten.* (I. vgl. J. Indian chem. Soc. 20. [1943.] 32.) Die Dissoziationsdrucke der Pyridinkomplexe mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ wurden bei verschied. Temp. gemessen. Die Isothermen, erhalten durch Auftragen der Drucke gegen die Anzahl der Moll. Pyridin pro Mol. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, wurden bei 30° u. 50° aufgenommen. Die zur Messung verwendete App. wird eingehend beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, daß in der festen Phase nur 2 stabile Komplexe gebildet werden, nämlich $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ u. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Die Dissoziationswärmen der beiden Komplexe wurden graph. durch Auftragen von $\log p$ gegen $1/T \cdot 10^6$ ermittelt, woraus sich 8,450 bzw. 11,640 cal/g ergeben. Das beweist, daß der 4-Pyridinkomplex wesentlich stabiler ist als der 6-Pyridin-Komplex. Der durch Extrapolation gewonnene Umwandlungspunkt liegt bei $100,8^\circ$. (Trans. Faraday Soc. 44. 790—95. Okt. 1948.) 207.17

D. I. Kusnetzow, A. A. Koshuchowski und F. Je. Borowaja, Löslichkeit und Dampfdruck der gesättigten Lösungen in den Systemen $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25° und $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 50° . Die Löslichkeitsbest. erfolgte durch dreitägiges Umrühren der Mischung Salz (feingepulvert) u. W. bei den angegebenen Temp. im Thermostaten u. Analysieren von Lsg. u. Nd. nach KUSNETZOW-KOSHUCHOWSKI (C. 1936. II. 1136). Der Dampfdruck wurde nach dem von MUROMZEW etwas abgeänderten Verf. von WREWSKI-SAWARITZKI-SCHARLOWA (Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ. [J. russ. physik.-chem. Ges. [54. [1923.] 360] bestimmt. 2 Tabellen geben die Löslichkeits-u. Dampfdruckwerte für 1.) 8 Salzmischungen KH_2PO_4 (fallend) — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (steigend) — H_2O u. 2.) 11 Gemenge NH_4NO_3 (fallend) — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (steigend) — H_2O — Ergebnisse zu 1.) KH_2PO_4 20,21% — H_2O 79,79%: $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 22,66 mm Hg; 23,85% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — 71,15% H_2O : $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 22,00; 2.) 77,0 Gewichtsprozent NH_4NO_3 : $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 44,4 mm Hg, p_{NH_3} 0 mm; 47,05 Gewichtsprozent $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$: $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 82 mm, p_{NH_3} 5,3 mm Hg. Temperaturempfindlichkeit u. leichte Zersetzlichkeit des NH_4 -Phosphats erschweren die Unters. des Systems. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1278—81. Dez. 1948.) 261.212.

Je. Ja. Gorenbein und Ju. A. Burstein, Physikochemische Untersuchungen konzentrierter Lösungen. IX. Mitt. *Das System $\text{KCl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.* KCl u. AlBr_3 (gesondert hergestellt u. gereinigt) wurden im stöchiometr. Verhältnis gemischt, geschmolzen ($F. 83,5^\circ$) u. in Ampullen aufbewahrt. Dann wurden die Gemenge $\text{KCl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (19 Gemische von 0,86 bis 70,20 Gewichts-% des Komplexsalzes $\text{KCl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$) bei 20, 30....90° der Messung unterworfen, u. zwar wurde die Viskosität ($\eta \cdot 10^2$) in Poises u. die D. (d_4^{20}) bestimmt, ferner die elektr. Leitfähigkeit derselben Gemenge, jedoch nur bei 20° . — Es wurde gefunden, daß die spez. Leitfähigkeit ein Maximum aufweist, das jedoch bei Korrektur auf Viskosität verschwindet; die mol. Leitfähigkeit steigt mit der Verdünnung; unter Berücksichtigung der Viskosität steigt sie jedoch mit der Konz. im Gebiet der hohen Konz., d. h. wird anomal. Dieser anomale Verlauf der $\mu_1 - \varphi$ -Kurve wird durch Zerstörung der leitenden Strukturgruppen erklärt, wodurch die korrigierte mol. Leitfähigkeit fällt, die beim Verdünnen befriedigend nach der Gleichung $\mu_1 = \mu_0 - k \cdot \frac{v - v_0}{v v_0}$ verläuft. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1500—98. Sept. 1948.) 261.21

W. I. Danilow und D. Ss. Kamenetzkaia, Über den Einfluß der molekularen Wechselwirkung auf das Gleichgewicht der Phasen in binären Systemen. Die Abhängigkeit der Grundtypen von Zustandsdiagrammen von zwischenmolekularen Kräften wird formelmäßig erfaßt. Eine Diskussion der Gleichgewichtsgleichungen für bin. zweiphasige Systeme zeigt, daß der Typ des Zustandsdiagramms eines bin. Syst. bestimmt wird durch die verhältnismäßige Größe der Verbindungsenergie der gleich- u. verschiedenartigen Moll. in beiden koexistenten Phasen. Als einfachste Diagramme werden betrachtet: Azobenzol, Piperonal; Zn, Ga; Au, Tl; Camphen, Methylsenföhl. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 69—79. Jan. 1948. (Moskau, wiss. Forschungsinst. für Eisenmetallurgie.) 353.23

D. Ss. Kamenetzkaia, Die Abhängigkeit des Typs der Zustandsdiagramme binärer Legierungen von der molekularen Wechselwirkung. Das nach der Meth. von BECKER-PINESS berechnete thermodynam. Potential bin. Systeme wurde nach der von GIBBS eingeführten geometr. Meth. in der von ROOZEBOOM verwendeten Art untersucht. Es wurden die folgenden Zustandstypen hinsichtlich ihrer intermolekularen Wechselwirkung diskutiert. 1) Feste Lsg., Diagramm mit 2) Maximum, 3) Minimum, 4) eutekt. Punkt, 5) peritekt. Punkt, 6) Schichtbildung in der 1. u. unbegrenzter Löslichkeit in der 2. Phase, 7) begrenzter Löslichkeit in beiden Phasen. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 81—89. Jan. 1948. (Moskau, wiss. Forschungsinst. für Eisenmetallurgie.) 353.23

B. D. Awerbuch und G. I. Tschufarow, *Über die Kinetik der Bildung und Dissoziation des Silberoxyds*. Bei Partialdrucken des O_2 in der Gasphase von 10–760 mm u. Temp. von 300° – 450° ergab sich, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit mit wachsendem Zerfall des Ag_2O einerseits u. mit steigendem O_2 -Druck andererseits abnimmt. Als Erklärung hierfür wird Adsorption des O_2 auf der Reaktionsoberfläche angegeben. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Dissoziation ist 29000 cal/Mol. — Die Bildungsgeschwindigkeit hat bei 25–30% O_2 in fester Phase ein Maximum, was auf eine Rk. zwischen adsorbierten H_2 -u. O_2 -Moll. schließen läßt. Während des Bildungsprozesses scheint keine Dissoziation vonstatten zu gehen. Die zugehörige Aktivierungsenergie ist 10700 cal/Mol. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 37–42. Jan. 1949. Swerdlowsk, Inst. für Chemie u. Metallurgie der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 496.28

Georg-Maria Schwab, *Der heutige Stand der Katalysatorforschung*. Katalysatoren können nur Rkk. beeinflussen, die thermodynam. möglich sind. Ob der spontane Ablauf solcher Rkk. meßbar groß oder unmeßbar klein ist, spielt dabei keine Rolle. Man kann demnach folgern, daß Katalysatoren Rkk. hervorrufen oder lenken können (MITTASCH). Aus dieser Folgerung hat sich der Begriff der „bilanzfreien Impulse“ oder die „Richtungs- u. Auslöschungskausalität“ ergeben. Da das Kennzeichen der Katalyse ihre Geschwindigkeit ist, kann man mit Hilfe der ARRHENIUSschen Gleichung die zur Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung stehende Aktivierungsenergie ermitteln u. feststellen, daß letztere bei katalyt. beeinflussten Rkk. geringer als bei spontanen ist (Zwischenverbb.), womit ein quantitatives Maß für die katalyt. Wrkg. geschaffen ist. An Erscheinungen der Gaskatalyse wird die „Dreierstoßkatalyse“, die Kettenreaktion u. der Kettenabbruch, an denen der Lösungskatalyse die Säuren- u. Basenkatalyse, der Salzeffekt u. der Einfl. des Lösungsm. gedeutet. Es wird gezeigt, in welchem Ausmaß reaktionskinet. Gesichtspunkte zur Charakterisierung von Enzymen beigetragen haben. Mit der heterogenen Katalyse werden die Erscheinungen der Adsorption (n., aktivierte oder Chemoadsorption), die zur Katalyse führen können, der Begriff der akt. Zentren u. die Mischkatalysatoren (Promotorwirkung) ausführlich behandelt. (Chimia [Zürich] 2. 1–10. 15. Jan. 1948. Piräus, Inst. „Nikolaos Kanelopoulos“, Abt. f. anorgan., physikal. u. katalyt. Chem.) 407.31

G. F. Hüttig und L. Žagar, *Über den reaktionsbereiten Zustand von desorbierten Gasmolekülen*. Die Desorption aktiviert adsorbierter Moll. kann auf den Wegen: 1) aktiviert adsorbiert → nach VAN DER WAALS adsorbiert → n. Gaszustand; 2) aktiviert adsorbiert → akt. Gaszustand → n. Gaszustand erfolgen. Den auf dem letzten Wege in die Gasphase zurückgelangenden Moll. des Adsorptivs wird in dem akt. Gaszustand eine erhöhte Reaktionsbereitschaft zukommen. Die katalyt. Wrkg. des Adsorbens beschränkt sich nicht nur auf die in der Oberfläche adsorbierten Moll., sondern gelangt auch in einem Teil der angrenzenden Gasphase zur Geltung. Die Ausdehnung dieses katalyt. wirksamen Gasraumes wird u. a. von der Lebensdauer des akt. Gaszustandes abhängen. Bei genügend großer Lebensdauer ist ein Beweis seines Vorhandenseins dadurch möglich, daß die Katalyse von einer Rk. A (gasförmig) + B (gasförmig) → AB (gasförmig) vollzogen wird u. daß sich dabei die beiden Komponenten erst unmittelbar nach der Desorption im Gasraum begegnen. In dieser Richtung ausgeführte Verss. zeigen, daß der O_2 sich seinen angeregten, reaktionsbereiten Zustand noch eine Zeitlang, nachdem er von der Katalysatoroberfläche desorbiert worden ist, bewahrt. Diesen Zustand behält er in der Versuchsanordnung über Strecken bis zu 1,5 cm, aber nicht über Strecken von 3 cm. Es ist zweifelhaft, ob dieser angeregte Zustand durch O_3 hervorgerufen wird. Entsprechende Feststellungen mit CO konnten nicht gemacht werden. Doch kann man daraus nicht eindeutig schließen, daß hier derartig angeregte Zustände in der Gasphase fehlen; es ist ebenso denkbar, daß sie nur eine kurze Lebensdauer aufweisen. Auf alle Fälle muß man damit rechnen, daß katalyt. Vorgänge nicht nur in der Oberfläche des Katalysators stattzufinden brauchen, sondern auch auf das sich bereits vom Katalysator entfernende Substrat übergreifen können. (Mh. Chem. 79. 581–85. Dez. 1948. Graz, TH, Inst. für anorgan. u. physikal. Chemie.) 397.31

E. Cremer und R. Baldt, *Zur Frage der Abhängigkeit der Aktivität eines Katalysators von der Vorbehandlungstemperatur*. Die von SCHWAB (Z. physik. Chem. Abt. B 5. [1929.] 406) nach Messungen von GRIMM u. SCHWAMBERGER (Réun. int. Chim. Physique 3. [1928.] 214) mit Hilfe des $\log k-1/T$ -Diagramms gedeutete Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Vorbehandlungstemperatur wird kritisiert u. an Hand eigener Verss. festgestellt, daß die Beziehung $\log A = q/a + \text{const.}$ (A = Aktivität, q = Aktivierungswärme) für den C_2H_5Cl -Zerfall an Chloriden gewisse Gültigkeit hat. Eine Abhängigkeit der Vorbehandlungstemp. von a ist nicht vorhanden, doch steht sie in Beziehung zu q . Ungleichmäßige Verteilung akt. Zentren kann gemessene Aktivitätsunterschiede nicht erklären.

Vff. bringen eine neue quantenmechan. Erklärung u. versuchen, ihre Hypothese mit den Ergebnissen neuerer Arbeiten in Einklang zu bringen. (Mh. Chem. 79, 439—41. Okt. 1948. Innsbruck, Univ., Physikal.-Chem. Inst.) 407.31

E. Wicke, *Wasserstoffaustauschkatalysen an oxydischen Kontakten*. I. Allgem. Bemerkungen über Wasserstoffaustauschkatalyse u. die Meth. des Abtastens von Kontakt-oberflächen durch Messung von Adsorptionswärmern u. Aktivierungsenergien der Ad.-Desorption u. der katalyt. Reaktionen. — 2. Verss.: Die Adsorptionswärmern von *Isopropylalkohol* (I), *W.*, *Propylen* (II) u. *Propan* (III) werden an deutschem *Bauxit* bei Belegungsichten von 0,2—10 cm³/g u. Temp. von —80 bis +150° gemessen. Der Bauxit mit 13,8% Fe-Geh. wurde zerkleinert, der ausgesiebte Staub unter 75 μ Korngröße durch Tablettierung u. Zerschlagen der Tabletten zu 2—3 mm-Stücken gekörnt, die bei 900° in Luft 1 Stde. lang geglüht wurden. Bei 0° setzten die Adsorptionswärmern bei kleinen Belegungs-DD. bei I mit 23 u. bei W. mit 20 kcal/Mol. ein, nehmen dann linear ab u. biegen bei höherer Belegung in einen fast konstanten Endwert von 12,5 bei I u. 15 bei W. ein. Bei höheren Temp. wächst die Anfangsspitze sehr stark (z. B. bei 100° auf 32,5 bei I u. 28,5 bei W.). Offenbar können die Zentren höchster Adsorptionswärme erst nach Überwinden einer Aktivierungsschwelle besetzt werden, die zu 10—15 kcal geschätzt wird, wobei das Gleichgewicht auch bei 150° noch nicht eingestellt wird. Diese Zentren stellen die wesentlichste Inhomogenität der Kontakt-oberfläche dar u. sind anscheinend für die Katalyse von maßgebender Bedeutung. Die nahe Übereinstimmung zwischen den Adsorptionswärmern von I u. W. deutet darauf hin, daß beim W. wie beim Alkohol nur ein hydroxyl. H an der Adsorption teilnimmt. Der lineare Abfall der Adsorptionswärmern mit wachsender Belegungs-D. wird durch gegenseitige Beeinflussung der Sorbensmoll. erklärt. — Die Adsorptionsisothermen von II u. III bei 0° lassen sich durch eine LANGMUIR-Isotherme bzw. die Überlagerung zweier solcher darstellen; bei —78° ist eine Darst. der Isothermen nach einer von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (C. 1940. I. 1477) angegebenen Gleichung für Mehrschichtenadsorption möglich. Aus den Isothermen läßt sich ableiten, daß die Oberfläche aus 2 Teilen besteht, von denen der 1. mit einer Sättigungsbelegung von etwa 1 cm³/g bei 0° u. darunter nur für II zugänglich ist, während der 2. mit einer solchen von 4—5 cm³/g wahrscheinlich von allen anderen Gasen u. Dämpfen ohne ausgezeichnete Gruppen belegt werden kann. Für die letzteren Zentren ergeben sich Adsorptionswärmern von 7,3 kcal/Mol. für II u. 7,8 für III. — Über die Struktur der Oberflächenaggregate, die sich durch Anlagerung der W.- u. Alkoholl. an die Kontakt-oberfläche bilden, werden Vorstellungen entwickelt (vgl. C. 1947. 1734), die die Änderungen der Adsorptionswärmern mit der Belegungs-D. durch die Inhomogenität der Oberfläche u. die Wechselwrkg. der adsorbierten Moll. untereinander verständlich machen. Die Inhomogenität scheint mit den „natürlichen“ Fehlstellen des γ -Al₂O₃-Gitters zusammenzuhängen, das bekanntlich ein Spinellgitter darstellt, in dem $\frac{1}{9}$ aller Metallatomlagen unbesetzt bleibt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 86—96. März 1948. Göttingen, Univ., Inst. f. physikal. Chem.) 254.31

E. Briner, G. Pamm und H. Paillard, *Untersuchungen über die Dissoziationsgleichgewichte der Sulfate des Calciums, Kaliums und Natriums, allein oder in Gegenwart von Beimengungen*. Im Temperaturbereich von 500—1230° werden die Dissoziationsdrucke von CaSO₄, Na₂SO₄ u. K₂SO₄ untersucht. Beifügung von SiO₂ erhöht die Dissoziationsdrucke, noch stärker wirkt dehydratisierter Kaolin, der aber durch vorheriges längeres Erhitzen einen Teil seiner Aktivität einbüßt u. dann nicht mehr so stark den Dissoziationsdruck erhöht. Die Vorgänge werden einigen thermodynam. Betrachtungen unterzogen. (Helv. chim. Acta 31. 2220—35. 1/12. 1948. Genève, Univ.) 205.31

Gustav F. Hüttig und Herbert Dreithaler, *Die Entwässerung von Gips und Chrom (III)-Oxydhydrat-Gel in Gegenwart von inerten Gasen*. Es werden Versuchsergebnisse mitgeteilt, die bezüglich des Einfl. der Fremdgase N₂, O₂, CO₂, SO₂, NH₃, CH₃OH-Dampf u. C₂H₄ auf die Entwässerungsvorgänge CaSO₄·2 H₂O → CaSO₄ + 2 H₂O (Dampf) u. Cr₂O₃·xH₂O → Cr₂O₃ + xH₂O (Dampf) gewonnen wurden. Bei 100° erfolgt die Entwässerung von CaSO₄·2 H₂O am raschesten in Ggw. von H₂, dem sich nach fallender Geschwindigkeit O₂, N₂ u. CO₂ anschließen, deutlicher ist die verzögernde Wrkg. von C₂H₄ u. bes. ausgeprägt bei Methanoldampf u. NH₃, jedoch nimmt die verzögernde Wrkg. des letzteren mit steigender Temp. rasch ab u. zeigt bei 150° etwa den gleichen Kurvenverlauf wie die erstgenannten Gase. Während die Ergebnisse bei CaSO₄·2 H₂O gut reproduzierbar sind, treten bei Cr₂O₃ je nach dem Präp. erhebliche Schwankungen auf; bei 150° ist die Reihenfolge zunehmender Verzögerung H₂, N₂, NH₃ u. CO₂. Die bevorzugte Stellung des H₂ wird z. T. durch die höhere Diffusionsgeschwindigkeit erklärt. (J. Arvid Hedvall-Festschrift 1948. 285—90. 18/1. Prag u. Graz.) 116.31

J. Howard McMillen und R. L. Kramer, *Funken-Schattenbildaufnahmen von Kugeln mit Überschallgeschwindigkeit im Wasser*. Vff. nahmen Schattenbildaufnahmen von $\frac{1}{8}$ Zoll Stahlkugeln auf, die mit Unter- u. Überschallgeschwindigkeit im W. fortbewegt wurden. War ein Gitternetz zwischen Kugel u. Funke angebracht, so konnte aus Verformung der Schatten auf Druckverhältnisse um der Kugel u. im Bereich zwischen Kugel u. Stoßwelle geschlossen werden. Bei Überschallgeschwindigkeiten werden die Schatten u. hellen Stellen in einer bestimmten Winkelbreite durch Serien von Banden u. feinen Linien ersetzt. Diese Lichterscheinungen werden durch Strahlen hervorgerufen, die nahe durch die Front der Stoßwellen gehen. Als Erklärung für diese Erscheinungen werden gewisse Druckverhältnisse in der Stoßwelle verantwortlich gemacht. In Luft wurden solche Schattenaufnahmen bei Geschwindigkeiten bis zu 2400 m/sec gemacht. Die hierbei sichtbar werdenden Temperaturfronten werden der Anregung molekularer Schwingungen zugeschrieben. (Physic. Rev. [2] 73. 1255. 15/5. 1948.) 287.60

I. Metter, *Die physikalische Natur der Kavitation und der Mechanismus von Kavitationsschäden*. Übersicht über die verschied. Ursachen von Kavitationschäden an Schiffschrauben usw. (Уснехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 35. 52—79. Mai 1948.) 421.60

E. F. Burton, H. Graydon-Smith and F. M. Quinlan, College Physics. New York: Pitman Pub. Corp. 1948. (724 S.) \$ 4,50.

Paul v. Handel, Physik u. Metaphysik. (Erkenntnistheoretische Wandlungen im Weltbild der Naturwissenschaften) Bergen II/Oberbayern: Müller & Klepenheuer. 1947. (125 S.) DM 4,80.

Pascual Jordan, Das Bild der modernen Physik. Hamburg-Bergedorf: Strom-Verlag. 1948. (147 S.) DM 9,80.

—, Travaux du laboratoire de chimie générale de l'Université de Louvain, 1942—1947. Overdrukkten uit Bulletin de l'Académie royale de Belgique. (183 S.)

A₁. Aufbau der Materie.

William G. Guindon, *Die radiale Abhängigkeit des Tensorfeldes im Deuteron*. Die Eig. des Deuterons werden an Hand eines Neutron-Proton-Potentials studiert, das durch zwei Ausdrücke dargestellt wird: 1. das gewöhnliche Feld, 2. das spinabhängige Tensorfeld; beide sind in verschied. Weise entfernungsabhängig. Zur Vereinfachung werden rechteckige Potentialmulden angenommen, bei gleicher Tiefe entsprechen den beiden Potentialen verschiedene Durchmesser. Für den Fall, daß die Durchmesser Verhältnisse von 0,9, 1,0 oder 1,1 besitzen, werden die Quadrupolmomente berechnet. Es ergeben sich jeweils verschiedene Werte. Vgl. mit Messungen von Streuung u. magnet. Momenten geben keinen Aufschluß über das Verh. der Durchmesser. Die Bindungsenergie schwerer Kerne beschränkt die Reichweite des gewöhnlichen Feldes auf etwa $(2,6 \pm 0,1) \times 10^{-13}$ cm unter der Voraussetzung, daß die Wellenfunktion für das Deuteron auch bei schweren Kernen anwendbar bleibt. Alle experimentellen Angaben stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit in folgendem überein: Unter der Annahme einer rechteckigen Potentialmulde beträgt für beide Potentiale die Tiefe 13,25 MeV u. die Reichweite $2,663 \times 10^{-13}$ cm. (Physic. Rev. [2] 74. 145—49. 15/7. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 388.83

L. I. Schiff, *Photoeffekt bei mittelschweren Kernen*. Die statist. Meth. wird auf durch Li- γ -Strahlen induzierte (γ , p) u. (γ , n)-Prozesse angewendet. Es wird gezeigt, daß die Annahme einer besonderen Ordnung der Kerzustände mit Experimenten von HIRZEL u. WÄFFLER (C. 1948. II. 8) gut übereinstimmt. (Physic. Rev. [2] 73. 1311—13. 1/6. 1948. Stanford, Univ.) 286.83

L. I. Schiff, *Photoeffekt bei mittelschweren Kernen*. Kurze Mitt. zur der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 534. 1/3. 1948.) 286.83

Ho Zah-Wei, *Über den Zerfall von ^{18}F* . ^{18}F , nach der Rk. ^{19}F (n, 2n) ^{18}F durch schnelle Li-D-Neutronen erzeugt, wurde auf einem dünnen Glimmerplättchen in die Mitte einer WILSONkammer vom Typ JOLIOU gebracht u. die Bahnen stereoskop. photographiert. Das Positronenspektrum ist komplex u. setzt sich aus 2 Komponenten mit den Grenzenergien 950 ± 50 u. 600 ± 100 keV zusammen. Das Verhältnis der Intensitäten beträgt 1:4. Weiter wurden Rückstoßelektronen mit einer Grenzenergie von $1,2 \pm 0,2$ MeV, entsprechend einer maximalen Photonenenergie von $1,4 \pm 0,2$ MeV gefunden. Schließlich wurden noch relativ kurze Spuren von Elektronen beobachtet, die man in 3 Gruppen aufteilen kann. Falls sie Photoelektronen sind, entsprechen ihnen γ -Strahlen mit den Energien 24 ± 2 , 36 ± 2 u. 52 ± 2 keV. Da die Intensitäten der 3 Strahlen etwa gleich sind, werden sie wahrscheinlich in Kaskaden emittiert. Der absol. Wert der Intensitäten ist jedoch viel größer als die Gesamtzahl der Lagen, so daß wahrscheinlich ein K-Einfangphänomen vorliegt. Durch Unters. mit GEIGER-MÜLLER-Zählern sollen die Unters. vervollständigt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1187—89. 12/4. 1948.) 286.85

O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk und R. Steffen, *Zerfallsschema des 62-Tage Isotops des Elements 43 (Tc)*. Bei Unterss. mittels eines Spektrometers mit magnet. Linsen wurden Konversions-, Photo- u. Compton-Elektronen, die 2 neue γ -Linien ergeben ($0,570 \pm 0,002$ u. $1,017 \pm 0,010$ MeV), festgestellt. Ein Zerfallsschema des 62-d Tc wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 73. 1211—12. 15/5. 1948. Zürich, Technol. Inst.) 286.85

J. S. Laughlin, L. S. Skaggs, A. O. Hanson und J. J. Orlin, *Die Elektro-Zertrümmerung von ^{63}Cu , ^{107}Ag und ^{109}Ag* . Mittels Elektronenenergien von 13, 16 u. 17,5 MeV aus dem Betatron wurden dünne Folien bestrahlt u. die gleichzeitig auftretenden Elektro- u. Photo-Zertrümmerungen gemessen. Bei 16 MeV betragen die Wirkungsquerschnitte für die Rk. (c; n, e') für ^{63}Cu , ^{107}Ag u. ^{109}Ag $17,49$ u. $77 \cdot 10^{-20}$ cm². Der Wirkungsquerschnitt des Photozerfalls war 400 mal größer als der des Elektrozerfalls. (Physic. Rev. [2] 73. 1223. 15/5. 1948. Urbana, Ill.) 286.85

O. Haxel und F. G. Houtermans, *Gleichzeitige Emission von zwei Elektronen beim radioaktiven Zerfall des Rubidium 87*. Die stark schwankenden Literaturangaben über die Halbwertszeit des ^{87}Rb ($4,5$ — $12 \cdot 10^{10}$ Jahre) sowie die Abhängigkeit der gemessenen Anzahl der emittierten Elektronen von der Schichtdicke des Präp. veranlaßten Vf., Koinzidenzmessungen im Doppelzählrohr dergestalt vorzunehmen, daß das ^{87}Rb -Präp. auf die Trennschicht gebracht wurde, welche die schnellen Elektronen nicht durchläßt. Es wird gezeigt, daß die nun beobachteten β - β -Koinzidenzen dazu führen (wegen des Überganges von ^{87}Rb zu ^{87}Sr muß eines der Elektronen sek. Natur sein), eine hundertprozentige innere Umwandlung einer Kern- γ -Strahlung anzunehmen, da die beobachteten hohen Energiebeträge die Hülle nicht aufzubringen vermag. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes muß nach den Verss. kleiner als $3 \cdot 10^{-6}$ sec sein (Auflösungsvermögen der Koinzidenzanordnung). Unter Berücksichtigung des neuen Effektes wird die Halbwertszeit zu $(6,9 \pm 0,7) \cdot 10^{10}$ Jahre bestimmt, was sehr gut zu der aus geolog. Altersbestimmungen errechneten übereinstimmt. — Neben Rb wurde auch beim 156-min-Körper des Dy, nicht aber beim RaE, der gleiche Effekt beobachtet, daß mehr als ein Elektron pro Zerfall ($3 \cdot 10^{-6}$) emittiert wird. (Z. Physik 124. 705—13. 8/9. 1948. Göttingen, Univ., Max-Planck-Inst. für Physik u. II. Physikal. Inst.) 204.85

S. Franchetti und M. Giovanozzi, *Über den hochenergetischen Teil des ^{40}K β -Spektrums*. Vf. untersuchten den hochenergetischen Teil des β -Spektrums mittels einer Nebelkammer u. fanden für die obere Grenze $1,7 \pm 0,1$ MeV. Das γ -Quant wird dem β -Zerfall des ^{40}K zugeschrieben. Danach wird eine schwächere Bando des β -Spektrums mit einem Endpunkt bei $0,2 \pm 0,1$ MeV erwartet, die nach den Messungen von BOCCIARELLI (Rend. Acc. Linc. 15. [1932.] 686) gerade außerhalb der Fehlergrenze liegt. (Physic. Rev. [2] 74. 102—03. 1/7. 1948. Arcetri, Firenze, Univ., Phys. Inst.) 286.92

J. Townsend, G. E. Owen, Marshall Cleland und A. L. Hughes, *β - und γ -Strahlenspektren von ^{137}Cs* . Die Strahlung von ^{137}Cs besteht aus einem einfachen β -Strahlenspektrum mit 0,550 MeV u. einer γ -Strahlung von 0,663 MeV. Infolge der energiereichen γ -Strahlung wird ^{137}Cs in Verbindung mit der großen Halbwertszeit von 33 Jahren als γ -Strahlstandard vorgeschlagen. (Physic. Rev. [2] 74. 99—100. 1/7. 1948. St. Louis, Univ.) 286.92

C. B. A. McCusker, *Scheinbare Emission positiver Elektronen von β -Strahlern*. Die von einigen Autoren angenommene Emission positiver Teilchen (Positronen) aus β -Strahlern wird an der Strahlung von RaE u. Ra(D+E) in einer WILSONschen Nebelkammer nachgeprüft. In 8 von 316 Bahnen werden beim Ra(D+E) Spuren gefunden, die eine Krümmung aufweisen, die auf positives Ladungsvorzeichen schließen läßt. Bei früheren Verss. an β -Strahlern wurde bei insgesamt 75000 β -Teilchen kein Positron beobachtet, u. eine Vernichtungsstrahlung wurde nicht festgestellt. Auf Grund der durchgeführten Verss. über die Mehrfachstreuung wird angenommen, daß alle Bahnen, die scheinbar auf positive Teilchenladung schließen lassen, in Wirklichkeit negativen Teilchen zukommen, die durch Mehrfachstreuung entsprechend abgelenkt wird. (Nature [London] 161. 564—65. 10/4. 1948. Liverpool, Univ., George Holt Physics Labor.) 204.92

Alfred Schack, *Neue Werte und Formeln für die Strahlung der Feurgase*. Aus neuen prakt. Verss. anderer Forscher werden verbesserte Werte der Kohlensäure- u. Wasserdampfstrahlung bis 2000° abgeleitet u. in Kurven u. in Formeln dargestellt. In einem Nachwort befaßt sich Hellmuth Schwiedessen mit der Übereinstimmung der Ergebnisse dieser prakt. Verss. u. seiner eigenen früheren theoret. Überlegungen (vgl. C. 1940. II. 1986. 1941. I. 6. 745), nach denen von einer gewissen Temp. an die Wärmeübergangszahl der Strahlung von Kohlensäure u. Wasserdampf wieder abnimmt. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 11—16. 1948. Düsseldorf.) 112.136

SS. E. Frisch, N. P. Penkin und A. M. Schuchtin, *Der Mechanismus bei der Anregung von Spektrallinien im hochtemperaturigen Vakuumofen*. Nach der Meth. der Umkehr von Spektrallinien wird erwiesen, daß im hochtemperaturigen Vakuumofen die Verteilung der Atome auf die angeregten Zustände ihrem Gleichgewicht entspricht. Die Vers. wurden bei Temp. von 2100°—2700° K an Ba- u. Sr-Linien zwischen 4000 u. 6000 Å durchgeführt. Die dem Gleichgewicht entsprechende Temp. stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Ofenwandtemp. überein, woraus sich der reine Temperaturcharakter bei der Anregung von Spektrallinien im Vakuumofen ergibt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 734—36. Aug. 1948. Leningrad, Staatl. Univ., Physikal. Inst.) 353.136

R. D. Cowan und G. H. Dieke, *Selbstabsorption von Spektrallinien*. Zusammenfassender Bericht. (Rev. mod. Physics 20. 418—55. April 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) 194.136

A. A. Grinberg, *Zur Frage der Refraktion schwefelhaltiger anorganischer Verbindungen*. Es werden krit. Bemerkungen zur Berechnung der „Mol“-Refraktion S-haltiger Verbb. vorgebracht, bes. im Hinblick auf die Arbeit von SPACU u. POPPER (Z. physik. Chem. 180 [1937.] 154; 184. [1939.] 367; C. 1939. I. 1151; II. 3787). Vf. schlägt folgende kor. Werte der Molrefraktion vor: CN⁻ = 8,655, SCN⁻ = 17,589, SO₄⁻⁻ = 14,527, SO₃⁻⁻ = 13,389, SH⁻ = 13,987, S₂O₃⁻⁻ = 17,114, S₄O₆⁻⁻ = 41,188. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 425—28. Mai 1948. Leningrad, technolog. Lensowjet-Inst., Lehrstuhl für allg. Chemie.) 261.138

I. W. Obreimow, A. F. Pritchotko und I. W. Rodnikowa, *Dispersion von Anthracenkrystallen im sichtbaren Spektralgebiet*. Es werden die drei Hauptbrechungskoeffizienten von Anthracenkrystallen für eine Reihe von Wellenlängen im sichtbaren Gebiet gemessen. Auf Grund einer aufgestellten, zweigliedrigen Dispersionsformel, die den Meßergebnissen allerdings nur ungenügend gerecht wird, wird im starken Absorptionsgebiet im Violett die effektive Oscillatorenstärke zu ~ 1 gefunden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 409—18. Mai 1948. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR u. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 421.138

Eckhart Vogt, *Zum Reflexions- und Absorptionsvermögen der Metalle*. Das Absorptionsvermögen von Cu erwies sich bei Messungen von WEISS bei 5—10 μ innerhalb der Meßgenauigkeit als unabhängig von der Wellenlänge, in Widerspruch zur Formel von HAGEN-RUBENS aus der MAXWELLSchen Kontinuumtheorie dagegen in Einklang mit der Beziehung von MOTT-ZENER aus der DRUDEschen Elektronentheorie. Der Betrag der WEISSschen Meßwerte deutet auf eine Erhöhung des spezif. Widerstandes der polierten Oberfläche gegenüber dem kompakten Metall hin, die in Beziehung zu den neueren Vorstellungen von der Struktur polierter Metalloberflächen gesetzt wird. Der bei Fe gemessene steile Anstieg der Absorption mit abnehmender Wellenlänge deutet auf Elektronenübergänge hin. Manganin folgt der HAGEN-RUBENS-Beziehung. (Ann. Physik [6] 3. 82—88. 1948.) 388.138

Karl Weiß, *Über optische Konstanten und elektrischen Widerstand dicker Metallschichten*. (Vgl. C. 1948. II. 807.) Es wurde versucht, möglichst absolute Werte für die optischen Konstanten von Au, Ag u. Cu zu erhalten. Die Spiegel wurden mit besonderer Sorgfalt hergestellt, wodurch reproduzierbare Werte im Haupteinfallswinkel u. -Azimut erreicht wurden. Der durchschnittliche Fehler im Haupteinfallswinkel betrug maximal 3' u. im Azimut 5'. Die von KRETZMANN (Ann. Physik 37. [1940.] 303) benutzte opt. Meßapp. wurde vervollkommen. Es wurde keine Abhängigkeit der opt. Konst. von den Aufdampfzeiten u. Spiegelunterlagen festgestellt. Widerstandsmessungen stimmten bei Ag bis zu einer gewissen Schichtdicke mit denen des massiven Metalls nahezu überein. (Z. Naturforsch. 3a. 143—47. März 1948. Köln, Univ., Inst. für theoret. Phys.) 286.138

K. Huber, *Porenvolumen elektrolytisch erzeugter Schutzschichten auf Aluminium*. (Vgl. C. 1948. II. 369.) Beobachtungen mit Hilfe des Lichtmikroskops u. des Elektronenmikroskops geben einen gewissen Aufschluß über die Weite (0,1 μ u. darunter) u. Verteilung der Poren. Dagegen sind über die Größe des gesamten Porenvol. aus diesen u. anderen Unterr. nur unzuverlässige Schätzungen vorhanden. Hier führen die Unterr. des Vf. an Oxydfilmen mit Hilfe des polarisierten Lichtes weiter, wobei die Anwendung der Theorie der Doppelbrechung für einen Mischkörper mit Säulenstruktur nach WIENER erfolgversprechend erschien. Zur Auswertung der WIENERSchen Gleichung wurde die Abhängigkeit der Doppelbrechung parallel zur Filmebene vom Abstand der metall. Grundschicht verfolgt; mit wachsendem Abstand von der Metalloberfläche nimmt hierbei die Doppelbrechung zu. Bei Benutzung eines Wertes von 1,4 bzw. 1,5 für den Haupt-

brechungsindex errechnet sich für das Porenvol. dicht am Metall ein Wert von 4,3 bzw. 4,4% u. in unmittelbarer Nähe des Elektrolyten von 15,5 bzw. 16,9%. (J. Colloid Sci. 3. 197—206. Juni 1948. Bern, Univ.) 116.138

H. König, *Faradayeffekt und Aufbau dünner Eisenschichten*. Die magnet. Drehung der Schwingungsebene des Lichts (FARADAY-Effekt) liefert bereits an sehr dünnen Eisenschichten gut meßbare Drehwinkel u. stellt daher ein empfindliches Kriterium zum Nachw. ferromagnet. Eigg. dar. Da der Effekt bisher nur an nicht einwandfrei sauberen Fe-Schichten beobachtet worden ist, hat Vf. ihn erneut zugleich mit der Elektronenbeugung an im Hochvakuum aufgedampften Schichten untersucht. Die Messung der Abnahme der Drehung frisch aufgedampfter Schichten durch Oxydation u. die Zunahme durch Sammelkrystallisation zusammen mit den Elektroneninterferenzen gestatten einen Einblick in den inneren Aufbau dünner Schichten. Entsprechend dem KUNDTschen Gesetz ist die Drehung auf sauberer, heißer Unterlage hergestellter Fe-Schichten proportional der Magnetisierung u. der Schichtdicke. Da die Feldabhängigkeit des Drehwinkels nur bei auf heißer Unterlage aufgedampften Schichten den theoret. Erwartungen entspricht u. nicht bei Aufdampfungen auf kalter Unterlage, wird auf einen verschiedenen Aufbau der Schichten in beiden Fällen geschlossen. Der Sättigungsdrehwinkel ist bei sorgfältiger Herst. etwa doppelt so groß wie nach Messungen von KUNDT an unreinen Fe-Schichten, entspricht aber den wellenmechan. Berechnungen. (Optik [Stuttgart] 3. 101—19. 1948. Göttingen, Univ., III. Physikal. Inst.) 319.139

Hellmut Fischer, *Zur Entstehung der Blockstrukturen elektrolytisch gewachsener Metallkristalle*. Auszug aus den C. 1949. I. 366 u. 367 referierten Arbeiten. (Metalloberfläche 2. 219—20. Okt. 1948.) 118.144

F. Halla, L. Egartner und R. Weil, *Metallabscheidung unter Mitwirkung von Mischkristallbildung*. Rkk. von der durch die Gleichung $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückten Art finden an Metalloberflächen durch Mischkristallbildung, aus thermodynam. Gründen leichter als in der übrigen Schmelze statt. Vf. verfolgen die Mischkristallbildung beim Eindiffundieren von W u. Mo in Fe-Oberflächen mittels des röntgenograph. Rückstrahlverfahrens. Die sich nach der VEGARDSchen Regel für 1000° ergebenden Sättigungswerte stimmen mit den aus dem Schrifttum bekannten Zahlen überein. Durch Anwendung von NH_3 an Stelle von H_2 findet erhöhte Abscheidung von W, aber in einer für das Eindiffundieren ungünstigeren Form statt. Vf. untersuchen den Korrosionsverlust derartig behandelter Fe-Oberflächen. Für das Auftreten instabiler Phasen beim Diffusionsvorgang sind Anzeichen vorhanden. (Mh. Chem. 78. 155—62. Jan. 1948. Wien, TH, Inst. für physikal. Chemie.) 397.144

W. A. Wood und W. A. Rachinger, *Festigkeit von Metallen*. Wenn man annimmt, daß eine Kristalliteilung bei zunehmender Verformung dann eintritt, wenn die elast. Gesamtverzerrung einen Atomabstand beträgt, so muß der bei fortwährender Verformung sich einstellende Grenzwert minimaler Kristallitengröße in enger Beziehung zur maximalen Festigkeit stehen. Es wurden die minimalen Kristallitengrößen von kub. raumzentrierten Metallen röntgenograph. gemessen, wobei durch Verwendung einer kleinen Wellenlänge die Verzerrungsverbreiterung von der Teilchenkleinheitsverbreiterung getrennt werden konnte. Eine Tabelle, welche die aus diesen Messungen berechneten Festigkeiten den empir. Festigkeiten gegenüberstellt, zeigt gute Übereinstimmung. (Nature [London] 162. 891—92. 4/12. 1948. Melbourne, Univ., Baillieu Labor.) 244.145

A. A. Botschwar, *Über verschiedene Mechanismen der Plastizität in Metallegierungen*. Zu den bereits allg. angenommenen 2 Vorstellungen vom Mechanismus der Plastizität: 1. dem Verschiebungs- oder Dislokations- (atherm.) u. 2. dem amorph-diffusen (therm.) Fließ-Mechanismus fügt Vf. die Fließmechanismen, 3. Interphasen-Verschiebung, durch Auflösen u. Niederschlagen entstanden, u. 4. Inter-Kern-Verschiebung, beim Rekristallisieren auftretend, hinzu. Dadurch werden manche auffallende Erscheinungen wie Überplastizität, scharfes Anwachsen der Plastizität bei Temperatursteigerung, hohe Kriechfähigkeit, wie auch auffallend geringe Plastizität u. Kriechfähigkeit leicht erklärbar. Das Auftreten von Löslichkeit ist natürlich nur in wenigstens zweiphasigen Systemen durch Prozesse an den Phasengrenzen möglich. Alle Plastizitätsformen lassen sich nun auf Diffusionserscheinungen zurückführen. — Zu betrachten sind allerdings noch die Mechanismen der Plastizitätsvorgänge bei Einwirken oberflächenaktiver Stoffe. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 649—53. Mai. Metallurg. Baikow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.145

M. Storoshew, *Zur elementaren Theorie der plastischen Deformation*. Nach Ableitung einer Verallgemeinerung der SYBELschen Formel [$k = \sigma_s (1 + \frac{1}{3} \mu d/h)$], die nicht nur

für einen Zylinder, sondern auch für ein beliebiges reguläres Prisma gilt, bringt VI. die Deformationsarbeit u. den mittleren spezif. Fließdruck verschied. Deformationsgrenzen. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28. Nr. 5. 43—49. Mai 1948.)

261.145

N. W. Below, Vereinfachung der Methode zur Berechnung des Strukturfaktors. Es wird ein Nomogramm mit den Funktionsleitern $y = \lg x$ und $y = 2 \lg \cos 2\pi x$ mitgeteilt, das gestattet, zu x sofort $\lg \cos^2 2\pi x$ abzugreifen, und das mit Vorteil verwandt wird bei Strukturamplituden, die ein Prod. von cos- oder sin-Funktionen sind. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 487—88. 21/1. 1948.)

244.146

R. Brill, C. Hermann und Cl. Peters, Röntgenographische Fourieranalyse von Magnesiumoxyd. Die mittels der FOURIERanalyse berechnete Elektronendichteverteilung im MgO-Gitter zeigt eine größere Untergrunddichte gegenüber derjenigen bei rein heteropolaren Kristallen (z. B. beim NaCl). Dies läßt sich so deuten, daß beim MgO bereits ein Übergang zwischen Ionen- u. Atombindung vorliegt (die Bindungsverhältnisse der Oxyde in der Horizontalreihe des period. Systems vom Na₂O bis zum Cl₂O₇ weisen schon darauf hin), weswegen auch die gefundenen atomaren Streufaktoren von den theoret. abweichen. Für diese Auffassung sprechen außerdem eine Reihe anderer physikal.-chem. Argumente. Genaue Versuchsdaten u. Darstellungen der Rechenergebnisse in Diagrammen u. Tabellen werden gegeben. (Z. anorg. allg. Chem. 257. 151—65. Nov. 1948. Darmstadt, TH, Eduard-Zintl-Inst. f. anorgan. u. physikal. Chemie; Ludwigshafen a. Rh., I. G. Farbenindustrie A.G., Ammoniaklabor. Oppau.)

431.147

Robert Fricke, Zur Kristallstruktur kristalliner Hydroxyde. (Vgl. C. 1948. I. 985 u. II. 368.) Eine Reihe von Hydroxyden bildet keine Schichtgitter, wie die Hydroxyde der Lanthaniden u. des Y sowie des Sc u. In. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das OH-Ion nicht ohne weiteres mit einem einfachen gut polarisierbaren Ion wie dem des J' verglichen werden kann. In den beiden letzten Hydroxyden kann die Zusammenfassung der OH' zu geschlossenen Gruppen nur auf Grund der Wasserstoffbindung zwischen den einzelnen O-Ionen verstanden werden. Jeder Wasserstoff ist hier zwei O gemeinsam. (Z. Naturforsch. 3a. 62. Jan. 1948. Stuttgart. Anorg. Inst. d. Techn. Hochsch.)

338.147

Ann Palm, Röntgenographische Analyse des Indiumhydroxyds und „Indiumchromats“ Die durch Fällung einer InCl₃-Lsg. mit Chromat erhaltene gelbe Verb. hat eine Kristallstruktur, die mit der des In(OH)₃ ident. ist. Es dürfte auf diese Weise ein In-Chromat nicht zu erhalten sein. In(OH)₃ hat kub. Kristallgitter mit $a = 7,90 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Die Fällungen aus InCl₃-Lsgg. mit NH₄OH u. Kaliumchromat sind bei gleichen Bedingungen identisch. (J. physic. colloid Chem. 52. 959—61. Juni 1948. New York, Univ., Chem. Inst.)

338.147

S. W. Swonkova und G. Ss. Shdanow, Kristallstruktur von Ag₇NO₁₁. Durch anod. Oxidation einer Lsg. von AgNO₃ werden schwarze Kristalle oktaed. Form mit nach [100] prismenförmigem Habitus erhalten. Die Identität der Debyogramme von Ag₇NO₁₁ mit denjenigen von Präpp., die verschied. Anionen wie F, Cl, S enthalten, bezeugt die Stabilität der Struktur. Aus der zu einer kub. flächenzentrierten Translationsgruppe gehörigen kub. Gitterkonstanten von 9,87 Å u. aus der D. von 6,61 g/cm³ ergeben sich 4,08 Moll. je Elementarzelle. Aus einer FOURIERSynthese der Elektronendichte, wobei die starken Amplituden positiv u. die schwachen Amplituden negativ gezählt werden, wird folgende Struktur erschlossen: O_h⁴, 4 NO₃ (4a): 000, 4 Ag_I (4b): $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, 24 Ag_{II} (24d) $0\frac{1}{2} \frac{1}{4}$, 32 O (32f): xxx (Tetraederlücken). Die Abwesenheit einer zwölffähligen Lage für die O der NO₃-Gruppen beweist die freie Drehbarkeit derselben. Die Ag_{II} bilden 8 Elementarzellen einer A1-Unterstruktur mit der halben Gitterkonstanten, in denen je ein Ag fehlt. Die so gebildeten Lücken werden durch Ag_I und durch NO₃-Gruppen ausgefüllt. Die O befinden sich in solchen Tetraederlücken, die allseitig von Ag umgeben sind. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1284—89. Nov. 1948. Moskau, Karpow-Institut für physikal. Chem., Röntgen-Labor.)

244.147

Cyrill Brosset, Röntgenstrahl-Kristallstrukturanalyse von Pt(NH₃)₂Br₂·Pt(NH₃)₂Br₄. Die Unters. ergibt eine rhomb. LAUE-Symmetrie D_{2h}-mmm mit der wahrscheinlichen Raumgruppe D_{2h}²⁴-Fddd u. den Gitterkonstanten: $a = 16,36 \text{ kX}$; $b = 15,42 \text{ kX}$; $c = 11,06 \text{ kX}$. Mit $\rho_{\text{röntg.}} = 4,44$ ($\rho_{\text{exp.}} = 4,39 \text{ g/cm}^3$) folgt für die Anzahl der in der Elementarzelle enthaltenen Moll. Z = 8. Die Atome verteilen sich auf folgende Lagen (gem. Int. Tab.) 8 Pt^{IV} in 8(a) 8 Pt^{II} in 8(b); 16 Br in 16(e) mit $x = 0,15$; 16 Br in 16(e) mit $x = 0,34$; 16 Br in 16(g) mit $z = 0,22$; 16 NH₃ in 16(f) mit $y = 0,13$ und 16 NH₃ in 16(f) mit $y = 0,36$. Die Verb. Pt(NH₃)₂Br₂·Pt(NH₃)₂Br₄ kann als Additionsverb. aus den

ebenen Pt(NH₃)₂Br₂-Gruppen (mit II-wertigem Pt) u. den oktaedr. Gruppen Pt(NH₃)₂Br₄ (mit IV-wertigem Pt) aufgefaßt werden. Die Gruppen sind in Ketten angeordnet, wobei die Kettenbindungen als schwach zu betrachten sind. Kettenglieder sind oktaedr. Gruppe — ebene Gruppe — oktaedr. Gruppe — ebene Gruppe usw. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A. 25. Nr. 10. 1—13. Juni 1948. Stockholm, Univ.-Inst. für allgem. u. anorg. Chem.) 135.147

Ake Lagererantz und Lars Gunnar Sillén, *Über die Kristallstruktur des Bi₂O₂CO₃ (Bismutit) und des CaBi₂O₂(CO₃)₂ (Beyerit)*. Bismutit Bi₂O₂CO₃ kristallisiert in einer 2 Formelgewichte enthaltenden raumzentrierten tetragonalen Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 3,867 \text{ \AA}$; $c = 13,086 \text{ \AA}$. $\rho_{\text{röntg.}} = 8,28 \text{ g/cm}^3$. Die Atome nehmen in der Raumgruppe $D_{4h}^{17} - I4/mmm$ folgende Lagen ein: (Basis 0, 0, 0; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) +; 4 Bi in 4(e) mit $z = 0,160 \pm 0,003$; 4 O in 4(d); 2 C in 2(b). Über die übrigen O-Lagen siehe weiter unten. — Ein neues von FRONDEL (C. 1946. I. 165) beschriebenes und mit Beyerit bezeichnetes Mineral hat die Zusammensetzung CaBi₂O₂(CO₃)₂. Es kristallisiert tetragonal-raumzentriert mit $a = 3,767 \text{ \AA}$; $c = 21,690 \text{ \AA}$. In der Elementarzelle sind 2 Formelgewichte enthalten $\rho_{\text{röntg.}} = 6,58 \text{ g/cm}^3$. Die Atomlagen in der Raumgruppe $D_{4h}^{17} - I4/mmm$ sind 4 Bi in 4(e) mit $z = 0,190 \pm 0,003$; 4 O in 4(d); 2 Ca in 2(a) u. 4 C in 4(e) mit $z = 0,40$. — In beiden Strukturen sind BiO-Anordnungen vorhanden, wie sie schon in einer großen Familie von Wismutoxyhaliden gefunden wurden u. wie sie auch wahrscheinlich ungefähr in Lsgg. von Bi-Salzen vorkommen. Die Carbonatgruppen rotieren wahrscheinlich in 2 Ebenen parallel zu (110) u. (110), oder sie nehmen eine Reihe definierter Orientierungen innerhalb dieser Ebenen ein. Daraus folgt, daß die O-Atome der Carbonatgruppen über die Punktlagen 16(m) der Raumgruppe D_{4h}^{17} verteilt sind u. daß die CO₃-Gruppen in ihrer Rotation oder Orientierung in einem gewissen Maße hintereinander doppelt sein müssen. (Ark. Kem., Mineral Geol., Ser. A. 25. Nr. 20. 1—21. Juni 1948. Stockholm, Univ., Inst. für anorg. u. physik. Chemie.) 135.147

S. G. Pinsker, Je. L. Lapiduss und L. I. Tatarinowa, *Elektronographische Untersuchung der Struktur von Kaolinit*. Entsprechend den derzeitigen Ansichten bestehen die Kaolinitmineralien Kaolinit, Dickit u. Nakrit aus Schichten von SiO₄-Tetraedern u. Al(OH)₆-Oktaedern. Da dieses Modell, von dem die genauen Gitterdaten noch unsicher sind, experimentell nicht ausreichend begründet erscheint, werden Elektronenbeugungsunters. unternommen. Dabei werden Punktelektronogramme von Nakrit erhalten, die gestatten, die Geometrie der Kaolinitminerale in der (a b) Ebene festzustellen: Translationsgruppe I_{mB} , $a = 5,14$, $b = 8,90 \text{ \AA}$ (Genauigkeit 0,25%). Zu diesem Ergebnis mußte die Theorie der Berechnung von Elektronogrammen auf monokline Gitter bzw. Texturen hergeleitet werden. Es zeigt sich, daß die erwähnten Modelle nicht verträglich mit den neu erhaltenen Elektronogrammen sind. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1017—26. Sept. 1948. Moskau, Inst. für Geochem. u. analyt. Chem. u. Inst für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 244.147

H. Novotny und E. Henglein, *Ein Beitrag zur Kenntnis ternärer Phosphorlegierungen*. Unter den „Subphosphiden“ mit einer Zus. Me₃P u. Me₂P besteht mit Ausnahme des Syst. Co-P weitgehende Isotypie. Da angenommen wird, daß die Phase Cr₂P nur dann im C 22-Gitter kryst., wenn ein kleiner Teil der Cr-Atome durch Fe ausgetauscht wird, da ferner bei den erwähnten Phasen eine bemerkenswerte Austauschbarkeit der Metalle möglich ist u. da schließlich P in der Metallurgie große Bedeutung besitzt, wurde der Aufbau von Dreistoffsystemen mit 25 u. 33,3 Atom-% P untersucht. Es werden die Systeme Cr-Mn-P, Cr-Fe-P, Cr-Ni-P, Mn-Fe-P, Mn-Ni-P, Fe-Ni-P, Cr-Cu-P, Mn-Cu-P, Fe-Cu-P u. Ni-Cu-P näher betrachtet. Die Proben wurden durch Zusammenmischen der Pulver in mol. Verhältnissen unter Erhitzen auf 1200° (langsam, 70 Stdn.) hergestellt u. röntgenograph. untersucht. Das Ergebnis von VOGEL u. Mitarbeitern hinsichtlich der Mischbarkeit von Fe₃P-Ni₃P bzw. Cr₃P-Fe₃P wird bestätigt, ebenso bilden Cr₃P u. Mn₃P Mischreihen. Cr₃P u. Ni₃P scheinen nur begrenzt mischbar zu sein; Fe₃P löst mindestens 25 (Mol.-%) Mn₃P, Ni₃P rund 50 des nicht isotypen Cu₃P, während zwischen den isotypen Phasen Mn₃P u. Ni₃P sowie zwischen Cr₃P, Mn₃P, Fe₃P einerseits u. Cu₃P keine merkbare Löslichkeit beobachtet wird. Lückenlose Mischreihen bilden: Mn₂P-Fe₂P, Fe₂P-Ni₂P u. Ni₂P-Mn₂P. Obwohl keine isotype Cr₂P-Phase gefunden wurde, besteht ein praktisch homogener Übergang zwischen Fe₂P-Cr₂P, Ni₂P-Cr₂P; Mn₂P löst rund 50 Cr₂P; Mn₂P sowie Fe₂P nehmen je etwa 20 Cu₂P auf. Die lückenlose Mischreihe Ni-Cu macht die hohe Löslichkeit von Cu₃P in Ni₃P bzw. von „Cu₂P“ in Ni₂P verständlich. Dieses Verh. charakterisiert gleichzeitig die ausgeprägt metall. Eigg. der Phosphide. 8 Diagramme. (Mh. Chem. 79. 385—93. Okt. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 259.147

E. C. Ellwood und Jeanne M. Silcock, *Die Raumgitter der festen Lösung von Kupfer in Aluminium*. Es wurden Messungen mit X-Strahlen bei 400—600° u. zum Vgl. auch Mikro-Unters. u. X-Strahlenmessungen bei Raumtemp. ausgeführt. Gefunden wurde, daß die Wrkg. äquivalenter Atomprozent von Cu auf die Störung des Al-Gitters mit steigender Temp. wächst, u. zwar infolge der durch die verschied. Wärmeausdehnung hervorgerufenen relativ größeren Unterschiede im Radius der Atome der beiden Elemente. Es ergab sich ferner, daß der Koeff. der Wärmeausdehnung mit steigendem Cu-Geh. aus den gleichen Gründen abnimmt. Etwa 90% der Gitterstörung kann dem Größenfaktor zugerechnet werden. Die nach den 3 Verf. bestimmten Kurven für die feste Löslichkeit stimmen untereinander u. mit früheren Arbeiten überein. (J. Inst. Metals 74. 457—67. Mai 1948. Durham, Univ.) 469.147

Nils Hast, *Strukturuntersuchungen an extrem dünnen Metallschichten*. (Vorbereitende Mitt.) Beim Aufdampfen von Al auf einen sehr dünnen Film von Zaponlack zeigen die Unters. der Elektroneninterferenz bei einer Dicke der Al-Schicht von 100 Å u. mehr das reine Al-Diagramm; mit abnehmender Schichtdicke verschwindet dieses, u. es tritt ein Ringsyst. mit zwei stärker ausgeprägten inneren u. zwei schwächeren (bei 10 Å verschwindenden) äußeren Ringen auf. Analog sind die Befunde mit Au u. Be. Auch die Dicke des Zaponlackfilms u. die Lagerungsdauer beeinflussen das Interferenzdiagramm. Als Erklärung nimmt Vf. ein Eindiffundieren von Metallatomen in die Zaponlackmoll. u. ihre Lagerung an, z. B. OH-Gruppen oder N-haltigen Gruppen (des nitrirten Cellulosemol.) an. — Ähnlich wird das beim Aufdampfen von Al auf Glas (mit einer Belagdicke unter 40 Å) beobachtete Auftreten einer rasch verschwindenden elektr. Leitfähigkeit der Schicht gedeutet: auch hier könnte es sich um eine Diffusion von Metallionen in das Glas handeln. Bei höheren Schichtdicken zeigt der Belag metall. Leitfähigkeit. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B. 34. Nr. 21. 1—4. April 1948. Stockholm, Nobel-Inst. für Physik.) 185.148

W. Ss. Kogan und B. Ja. Piness, *Zur Methode der Herstellung von Legierungen veränderlicher Konzentration*. Unter Verwendung eines kon. Verdampfungsgefäßes u. einer besonderen Blende werden zu Röntgenstrukturanalysen geeignete, vakuumaufgedampfte Schichten von Fe, Ni, Cr, Cu, Be u. a. in einer Dicke von $\approx 1 \mu$ bei einer Krystallgröße von nicht weniger als $0,1 \mu$ hergestellt. Zur Regulierung der Korngröße wird die Temp. der Kondensatoren (Glimmerplättchen) geändert. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 377—82. März 1948. Charkow, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der Ukr. SSR.) 421.148

P. D. Dankow und N. A. Schischakow, *Elektronographische Untersuchung der Größe von Eisenkrystallen und der Dicke von Oxidhäuten, die sich auf ihnen bilden*. Bei hinreichend kurzer Fe-Bedampfung eines Celluloidhäutchens, das sich in hinreichender Entfernung von der Drahtspirale befindet, werden so kleine Krystallite erhalten, daß die Linienbreite $1,5 \text{ m}\mu$ wird. Durch Luftberührung wird das Fe oxidiert. Nach der Formel von BRILL ergibt sich die Krystallitgröße des Fe zu $13,0 \text{ Å}$ u. diejenige des Oxyds zu $17,5 \text{ Å}$. Daraus wird geschlossen, daß jeweils ein Krystallit Oxyd aus einem Krystalliten Fe entsteht. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 956—80. Aug. 1948. Moskau, Inst. für physik. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 244.148

Henri Frisby, *Orientierung dünner auf Kupfer gebildeter Filme von Cuproxyd*. Auf einem Cu-Krystall, welcher parallel einer zweizähligen Achse geschnitten war, wurde durch Erhitzen in kochendem W. ein dünner Cu₂O-Film niedergeschlagen. Seine Orientierung in bezug auf den Cu-Krystall wurde mittels Elektronenstrahlen festgestellt. Es wurde gefunden, daß die zweizählige Symmetrieachse des monokristallinen Cu₂O-Films parallel der entsprechenden Achse des Cu-Krystalls verlief u. daß ferner die Ebene (110) des Oxydteils parallel der freien Cu-Oberfläche lag. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 572—73. 16/2. 1948.) 110.148

P. D. Dankow und D. W. Ignatow, *Oxydfilme auf Metallen*. III. Mitt. *Elektronographische Untersuchung der Oxydfilme, die auf Aluminium bei Gasentladung entstehen*. (I. vgl. DANKOW u. Mitarbeiter, Известия Академии Наук СССР. Отделение Химической Наук. [Bull. Acad. Sci. URSS. Cl. Sci. chim.] 1942. 274; I. vgl. C. 1940. I. 506.) Die untersuchten Al-Objekte waren teils massive geschliffene, polierte Lamellen ($20 \times 0,8 \times 2,5 \text{ cm}$), teils dünne Filme, die bei 300—400° auf NaCl- oder Glimmerunterlage durch Kondensation von Al-Dampf gewonnen worden waren. Sie wurden in einem näher beschriebenen Elektronographen untersucht. Die Film-Bldg. erfolgte bei Gasentladung (O₂ aus erhitztem KMnO₄ mit O₂-Druck 0,5—0,8 mm Hg, bei 500—600 V u. 2—3 mA). Die bei 40 kV u. 0,2 mA aufgenommenen Elektronogramme zeigen das übliche Beugungsbild des metall. Al, kleine Abweichungen durch nicht völlig ausgewaschenes NaCl, sowie gelegentlich durch Al₂O₃ verursachte Elektronenzerstreuung (amorpher, verwaschener

Ring, $d/n \approx 3,23 \text{ \AA}$). — Die Oxydation des Al erfolgte unter den angegebenen Bedingungen viel rascher als bei der Einw. von Luft-O₂, die Oxydschicht war viel kompakter u. dicker, bes. bei kathod. Oxydation. Das zeigt, daß die Film-Bldg. durch Einw. der Atome Al u. O, nicht der Ionen Al u. O entsteht, das elektr. Feld ist bei diesem Diffusionsprozeß von nebensächlicher Bedeutung. Das entstandene Oxyd ist kristallin (γ' -Al₂O₃). Ähnliche Oxydfilme auf Ag: TRONSTAD-HAVERSTAD (Trans. Faraday Soc. 30. [1934.] 1114). (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 29—39. Jan./Febr. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.148

Ernst Justus Kohlmeier und Karin v. Sprenger, *Über die Oxydation von Silber-Kupfer-Legierungen*. Die Systeme Ag-O₂, Cu-CuO, Ag-Cu₂O, Ag-Cu-Cu₂O, Ag-Cu werden beschrieben. Die Unterss. des Syst. Ag-Cu-O₂ erfolgt 1. durch Aufblasen (25—30 Min.) von O₂ auf geschmolzene Cu-Ag-Legierungen verschied. Zus., 2. durch Schmelzen von Ag₂O-CuO-Gemischen, die Auswertung durch Aufnahme von Abkühlungskurven u. Analyse der Oxydschlacken u. des Metallregulus. — Ergebnisse: 1. Legierungen bis zu etwa 40 Gewichts-% Ag lassen sich bei 1230° durch Aufblasen von O₂ vollständig oxydieren. Die Zus. der Oxydschlacke liegt annähernd auf der Linie Ag₂O-Cu₂O. Bei höherem Ag-Geh. hinterbleibt ein Metallregulus von der Zus. 96—98% Ag, 1,5—2,5% Cu, Rest O₂ neben einer Schlacke mit 56—57% Cu₂O, Rest Ag₂O. Die Grenze der Löslichkeit von Ag₂O in Cu₂O bei 1200° liegt etwa bei dem Molverhältnis 2 Cu₂O : 1 Ag₂O (= Cu₄Ag₂O₃), entsprechend 44 Gewichts-% Ag₂O. Dieser Ag₂O-Geh. bewirkt eine Schmelzpunkts-erniedrigung des Cu₂O um etwa 170°. — 2. Reaktionsprodd. der gleichen Zus. hinterbleiben bei der therm. Dissoziation von CuO-Ag₂O-Gemischen bei 1230°. (Z. anorg. Chem. 257. 199—214. Nov. 1948. Berlin-Grünwald, Vormaliges Inst. für Metallhüttenwesen der TH Berlin.) 404.148

J. M. Stevels, *Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass*. New York, Amsterdam, London, Brüssel: Elsevier Pub. Co. 1948. (XI + 104 S.) 10 s.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Alfredo Baños jr., H. Gruen und David S. Saxon, *Ausbreitungs-Charakteristika in einer koaxialen Anordnung mit 2 Dielektrics*. Unterss. der Ausbreitung von Ultrakurzwellen in einer aus 2 dielektr. Medien koaxial aufgebauten Leitung ergeben: Die Phasengeschwindigkeit einer gegebenen Wellenform liegt zwischen den Werten, die die Welle in jedem der beiden Medien bei unendlicher Ausdehnung desselben annehmen würde. Durch geeignete Wahl der Radien u. der DE.-Werte läßt sich jeder gewünschte Zwischenwert einstellen. (Physic. Rev. [2] 73. 531. 1/3. 1948. Univ. of California.) 292.162

J. G. Powles, *Absorptionsmessungen an Flüssigkeiten bei 1,2 cm und 0,8 cm Wellenlänge mit einer Hohlleiter-Absorptionszelle unter Benutzung der H₀₁-Schwingung*. Messungen der Absorptionskoeff. von 1,22- u. 0,8 cm-Wellen in Benzollsgg. von Benzophenon, Nitrobenzol, Brombenzol, Chlf. u. Aceton bei 19° u. verschied. Konzentrationen. Die Absorptionszelle bildet einen Abschnitt eines rechteckigen Hohlleiters mit reflexionsfreiem Ende. Intensitätsmessungen vor u. hinter der absorbierenden Fl. mit Kristalldetektoren. Berechnung des dielektr. Verlustwinkels $\text{tg } \delta$ aus den gemessenen Absorptionen. Eine Kritik der Fehlerquellen u. Vgl. mit den z. T. nach anderen Methoden erhaltenen Ergebnissen anderer Autoren zeigt, daß $\text{tg } \delta$ in diesem λ -Bereich z. Zt. nur auf $\pm 5\%$ genau bestimmbar ist. — Ergebnisse: $\text{tg } \delta$, extrapoliert für Konz. von 1 Mol/100 cm³ (obige Reihenfolge, 1. Zahl für $\lambda = 1,22$ cm, 2. für 0,8 cm): 1,51/0,98; 3,54/2,43; 0,600/0,408; 0,326/0,256; 1,54/2,16. Reines Benzol: $\text{tg } \delta = 0,0015$. Die bisher vorliegenden $\text{tg } \delta$ -Werte für λ zwischen 1 cm u. 50 cm lassen sich durch die aus der einfachen DEBYE'schen Theorie der Dipolabsorption sich ergebende Kurve ausreichend wiedergeben. (Trans. Faraday Soc. 44. 537—45. Aug. 1948. London, Imp. Coll., Electric. Engng. Dep.) 292.162

A. B. Pippard, G. E. H. Reuter und E. H. Sondheimer, *Die Leitfähigkeit von Metallen bei Frequenzen im Mikrowellenbereich*. Krit. Bemerkungen zu einer von W. SERIN unter dem gleichen Titel veröffentlichten Notiz (vgl. Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 1261). SERIN's Formulierungen sind mit der physikal. Natur des Problems nicht im Einklang, seine Lsgg. daher unter gewissen Bedingungen mathemat. falsch. Er geht von der Annahme aus, daß das elektr. Feld im Metall die Form einer gedämpften einfachen harmon. Welle annimmt. Dies gilt aber nur für ein unbegrenztes Metall; Wellenausbreitung im üblichen Sinn ist unmöglich, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen einen bestimmten krit. Wert übersteigt, weil dann die Oberfläche beherrschenden Einfl. auf die Form der Wellenerregung gewinnt. Die vollständige mathemat. Lsg. des exakter formulierten Problems wird in Aussicht gestellt. (Physic. Rev. [2] 73. 920—21. 15/4. 1948. Cambridge, England, Royal Soc. Mond Labor.) 283.166

Werner Braunbek, *Widerstandsänderung einer Platinfolie durch Gasbeladung*. Die Arbeit befaßt sich mit der Erniedrigung des elektr. Widerstandes von Metallfolien, wenn sie sich statt im Vakuum in einer Gasatmosphäre befinden. Untersucht wurde das Verh. von Pt in Anwesenheit von O₂, Ar, He. Der Effekt ist in O₂-Atmosphäre am stärksten; er verschwindet wieder beim Abpumpen des Gases, allerdings ist bei Verwendung von O₂ Ausglühen des Pt notwendig, um auf die Anfangswerte der Leitfähigkeit zurückzukommen. Die Widerstandserniedrigung entspricht etwa einer zusätzlichen Metallschichtdicke der Größenordnung einer Atomschicht. Der Effekt wird gedeutet durch Freisetzung von Leitungselektronen der Oberflächenmetallatome durch die Gasbeladung, welche im Vakuum infolge der Oberflächen deformation des Potentials in ihrer Beweglichkeit behindert sind. (Z. Naturforsch. 3a. 216—20. April 1948.) 287.166

N. I. Worobjew, *Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte aus der Differenz der inneren Widerstände der Elemente*. Der Elektrolyt wird in 2 Gefäße (30—55 cm³) eingegossen; in jedem Gefäß ist eine Elektrode angebracht; von verschied. Elektrodenpaaren erwiesen sich Zn-C u. Zn-AgCl als die stabilsten. Die beiden Gefäße verbindet man durch 2 Siphone, die mit der Prüflsg. gefüllt werden. Ein Galvanometer sowie ein Widerstandskasten wird in die Kette eingeschaltet u. der Widerstand der Lsg. mit schwachen Strömen ($7 \cdot 10^{-6}$ A) bei 2 Siphonen gemessen, dann 1 Siphon entfernt, woraufhin der Widerstand durch Ausschalten entsprechender Stöpselwiderstände auf denselben Betrag gebracht wurde. Vergleichsmessungen von Na₂SO₄-, K₂SO₄-, BaCl₂-, NaNO₃- u. a. 0,02—0,002n. Lsgg. u. bes. von 0,0100 u. 0,0102n. KCl-Lsgg. zeigen die Brauchbarkeit des Verf., welches Polarisation ausschließt u. eine Schnellbest. der gelösten Salzmenge in natürlichen Gewässern ermöglichen soll. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 96—102. März/April 1948.) 261.168

Fred Fairbrother, *Elektrolytische Dissoziationsvorgänge*. V. Mitt. *In Lösungen auftretende Ionisation molekularer Jods*. (III. vgl. C. 1942. II. 377). Es wird die Ionisation von Jodmoll. durch Koordinationsbindung mit „basischen“ Lösungsmittelmoll. untersucht. Die dielekt. Konstanten u. DD. von J in einer Anzahl von Lösungsm. geringer Polarität werden gemessen. Als Elektronendonatoren fungierende Lösungsm. geben rote oder braune Lsgg. mit vergrößerter dielekt. Polarisation, diese Gruppe umfaßt arom. u. ungesätt. aliph. KW-stoffe, wobei ihre Eig. als Elektronendonatoren auf die π -Elektronen zurückzuführen ist. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1051—56. Juli. Manchester, Univ.) 205.169

A. Klemenc, *Glimmlicht-Elektrolyse*. XV. Mitt. *Die polare Stromleitung bei der Glimmlicht-Elektrolyse und die damit zusammenhängenden besonderen Vorgänge*. Die Leitung des elektr. Stromes in einer Elektrolytlsg. erfolgt durch Ionen, ihre Entladung an den Metallelektroden entsprechend der Stromstärke. Das ist auch bei der Glimmlichtelektrolyse (G.E.) nötig; aber hier kann ein Sonderfall eintreten. Ist die Anode im Gasraum, so kann die Entladung z. B. von OH' nicht an der Metallelektrode unmittelbar erfolgen. Das Ion könnte aus der Flüssigkeitsoberfläche entsprechend dem Potentialgefälle Flüssigkeitsoberfläche-Anode gehoben werden u. durch den Entladungsraum bei der G.E. zur Anode wandern. Dieser Fall dürfte aber kaum eintreten, weil das OH' den Kathodenfall durchwandern muß, in dem der größte Teil des Potentialgefälles zusammengedrängt ist. Es ist vielmehr zu erwarten, daß im Kathodenfall die Bedingungen für die Leitung des Glimmstromes ausgebildet werden u. die Konz. der Ladungsträger geregelt wird. Bei der G.E. verd. KOH, H₂SO₄ oder NaHCO₃-Lsg. wird ein Teil des coulometr. entbundenen O₂ nur scheinbar freigemacht; er entzieht sich der Best. nach den gewöhnlichen analyt. Verfahren. Der O₂ wird in der Lsg. festgehalten, weil die Leitung des elektr. Stromes durch die Phasengrenze Fl.-Gas auf eine besondere Art erfolgt. Es wird angenommen, daß von der Glimmlichtseite H₂O'-Ionen zur negativen Flüssigkeitsoberfläche wandern u. sich hier mit den OH'-Ionen, H₂SO₄'-Ionen usw., zum Zwischenstoff, z. B. H₂O'·OH' vereinigen. Entsprechend diesem Vorgang geht die weitere Stromleitung über das sich einstellende stationäre Gleichgewicht $K = \text{OH}/\text{H}_2\text{O}'$ in dem die H₂O'-Ionen, die der Stromstärke gemäß zuwandern, OH, also O₂, ständig freimachen. Dieser Zwischenstoff, dessen Menge S_L = $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter in den untersuchten Lsgg. ungefähr gleich groß ist, erweist sich als sehr beständig. Zur Stützung der gemachten Annahme werden einige Prüfungen durch Verss. ausgeführt. (Mh. Chem. 78. 243—257. März 1948. Wien, TH, Inst. für anorgan. u. analyt. Chem.) 397.172

K. F. Bonhoeffer, Vera Haase und Günter Langhammer, *Über periodische Reaktionen*. II. Mitt. *Der Refraktärzustand frisch-passiven Eisens in konzentrierter Salpetersäure*. (II. vgl. C. 1948. II. 928.) Anschließend an eine Unters. der zeitlich period. Erscheinungen an passivem Fe in HNO₃ (vgl. I. c.) werden Unterss. mit einzelnen wiederholten Stromstößen durchgeführt.

Es wird der Zustand eines in konz. HNO_3 befindlichen passiven Fe-Drahtes untersucht, nachdem er kurz zuvor in dieser Säure durch einen kathod. Stromstoß aktiviert worden ist u. sich in ihr von selbst wieder reaktiviert hat. Dieser frisch-passive Zustand des Fe verhält sich gegenüber erneuten Aktivierungsvers. refraktär, d. h. man beobachtet eine Erhöhung sowohl der zur Aktivierung in kurzen Stromstößen notwendigen Mindestelektrizitätsmenge („Schwelle“) als auch der zur Aktivierung bei längeren Stromdauern notwendigen Mindeststromdichte („Rheobase“). Die Schwellenerhöhung u. die Rheobasenerhöhung gehen ein verschied. Maß für die Refraktarität (R.), deren Verhältnis außerdem noch von der Natur des Drahtes abhängt. Das Abklingen der R. wird nach 2 verschied. Methoden verfolgt: 1. Man läßt eine Reihe von gleich starken Stößen in zeitlich immer dichter Folge auf den Draht einwirken u. bestimmt, wie dicht man die Reize aufeinander folgen lassen kann, um jedesmal noch eine Aktivierung zu erreichen. Diesen Vers. führt man für verschied. starke Stromstöße durch, die alle die Schwelle des erholtten Drahtes übersteigen müssen. Je stärker die Stromstöße sind, um so dichter kann man sie aufeinander folgen lassen. 2. Man verwendet zeitlich äquidistante Reize von abnehmender Elektrizitätsmenge C u. bestimmt dasjenige C, das gerade noch aktivierend wirkt, in Abhängigkeit von dem Zeitabstand. Mit beiden Verf. wird eine übereinstimmende Beziehung zwischen C u. der Pausenlänge zwischen den Stromstößen erhalten. Der zeitliche Verlauf der Erholung hängt nicht wesentlich von der Stärke des aktivierenden Stromstoßes ab. Ein einfaches Abklinggesetz läßt sich aus dem Kurvenverlauf nicht entnehmen. Es wird eine „Refraktärzeit“ definiert als kürzeste Zeit zwischen 1. Aktivierung u. erfolgreicher Aktivierung durch einen nachfolgenden 2. Stoß der gleichen Dauer t , aber doppelter bzw. 1,5facher Elektrizitätsmenge. Die Refraktärzeiten variieren je nach Drahtsorte von einigen Sekk. (Klavierdraht mit 0,9% C) bis zu einigen Min. (Fe-Draht mit 0,25 C). Anwesenheit von dickeren Oxydschichten u. HNO_2 werden für dies Refraktärstadium verantwortlich gemacht. — Das Potential des frisch-passiven Fe unterscheidet sich im allg. von dem des alt-passiven. Das Abklingen dieses „Nachpotentials“ des frisch-passiven Fe läuft dem Abklingen der R. parallel. Der Einfl., den Harnstoff auf den Abfall des Nachpotentials hat, läßt vermuten, daß dieses durch die Anwesenheit von HNO_2 hervorgerufen wird (vgl. auch BEINERT u. BONHOEFFER C. 1942. I. 1229). In gleicher Richtung weisen Oszillogramme der kathod. Polarisation von refraktären Fe-Drähten. Die Wirkungsweise der HNO_2 wird eingehend diskutiert. Auch die Beobachtung, daß die Refraktärzeit durch anod. Polarisation eines refraktären Drahtes bei genügend geringer Stromdichte wesentlich verkürzt werden kann, läßt die Mitwrg. von HNO_2 unzweifelhaft erscheinen. Stärkere anod. Polarisierungen setzen die Aktivierbarkeit herab. Kathod. Polarisation eines refraktären Drahtes kann ebenfalls je nach den Umständen entgegengesetzte Wrkkg. haben. Bei hoher R. hemmt der Strom das Abklingen der R., bei niedrigen beschleunigt er es. Auch diese Tatsache steht in Einklang mit der vorgeschlagenen Deutung der Refraktarität. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 60—67. März 1948. Berlin, Univ., Physikal.-chem. Inst. u. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

254.173

K. F. Bonhoeffer und G. Langhammer, *Über periodische Reaktionen IV. Mitt. Theorie der kathodischen Polarisation von Eisen in Salpetersäure.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die von BONHOEFFER (C. 1948. II. 927) entwickelte formale Theorie der period. Rkk. wird auf die in dem vorst. Ref. wiedergegebenen experimentellen Erfahrungen bei der kathod. Polarisation von Fe angewandt. Hierzu wird von der folgenden Vorstellung der sich abspielenden chem. Vorgänge ausgegangen: Das passive Fe ist in konz. HNO_3 von einer (monomol.) Oxydhaut bedeckt, die durch den kathod. Strom red. wird. Die Red. geht wegen der unvermeidlichen Inhomogenität der Oberfläche nicht überall gleichmäßig vor sich, es entstehen vielmehr an vielen einzelnen Stellen zunächst Inseln, an denen die Red. beginnt. Die HNO_3 wirkt ihrerseits oxydierend, wodurch sich bei Stromdichten unter einer gewissen Grenze, der „Rheobase“, ein stationärer Zustand ausbildet, in dem sich Red.- u. Oxydationswrg. das Gleichgewicht halten. Überschreiten aber die Stromdichte u. damit die gebildeten Inseln eine gewisse Größe, so bewirken die von den Inseln auf das noch unred. benachbarte Material fließenden Lokalströme eine sich selbsttätig steigernde autom. Red., die die Red. durch den äußeren Strom weit übertrifft u. der von HNO_3 kein Einhalt mehr geboten werden kann. Das Fe ist akt. geworden u. löst sich in der HNO_3 , die dabei teilweise zu HNO_2 red. wird. Letztere wird zwar durch den Harnstoff, der bei den Vers. in der HNO_3 gelöst ist, größtenteils sofort zerstört. Ein Teil hält sich aber gewisse Zeit in der oxyd. Deckschicht, die sich auf dem Fe während des Lösungsvorgangs allmählich ausbildet u. die bes. bei C-reichen Fe-Sorten zu beträchtlicher Dicke anwächst. Die Reduktionswrg. auf die Passivitätshaut, die anfänglich der äußere Strom u. später außerdem die Lokalströme ausübten, wird durch diese Deckschicht allmählich unterdrückt; nach einer gewissen Zeit bekommt die Oxydationswrg. durch HNO_2 die

Oberhand, u. die Repassivierung setzt ein. Zunächst ist die passive Fe-Oberfläche durch die mit HNO_3 getränkte Deckschicht gegen erneute Red. durch den äußeren Strom gesichert u. „refraktär“ geworden. Aber die Deckschicht löst sich in der HNO_3 , die Oberfläche erholt sich u. nach einer gewissen Zeit kann unter Umständen das Spiel durch den kathod. Strom von neuem beginnen. Es wird die Annahme gemacht, daß der Zustand des passiven Fe durch seinen Aktivitätsgrad x u. seinen Refraktaritätsgrad y charakterisiert ist. x wird vorläufig mit dem elektrochem. Potential, y mit der Erhöhung der „Schwelle“ über den Normalbetrag für $x = 0$ identifiziert, wobei der Normalbetrag diejenige Elektrizitätsmenge bedeutet, die in kurzen Stößen der Kathode zugeführt werden muß, damit sie aktiviert wird. Es zeigt sich, daß man auf diese Weise zu einem zusammenfassenden Verständnis der Existenz einer „Schwelle“, einer „Rheobase“, der „Akkommodation“ u. vieler Einzelheiten des refraktären Verh. u. der rhythm. Aktivierung kommt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 67—72. März 1948. Berlin, Univ., Physikal.-chem. Inst., u. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 254.173

N. H. Nachtrieb und M. Steinberg, *Eigenschaften der Quecksilbertropfelektrode in geschmolzenen Salzen*. In einem tern. eutekt. Gemisch von 66,65 Mol.-% NH_4NO_3 , 25,76% LiNO_3 u. 7,59% NH_4Cl (F. 86,2°) als Lösungsm. erhielten Vff. bei der Elektrolyse von Ni(II)-, Cu(II)- u. Bi(III)-Salzen an einer Hg-Tropfelektrode charakterist. Reduktionskurven. Die letzten beiden Kationen zeigen Maxima in den Kurven, die jedoch im Fall des Cu durch eine Spur KJ eliminiert werden können. Einer Anwendung des Verf. auf andere Salze stellen sich vorläufig nach Schwierigkeiten entgegen, die in einer begrenzten Löslichkeit im Lösungsmittelgemisch oder einer Rk. mit diesem bestehen. Die Meßergebnisse folgen gut der Gleichung von ILKOVIĆ (Coll. Czechoslov. chem. Commun 6. [1934.] 498). Für das das Ni tragende Ion errechnet sich danach ein Diffusionskoeff. von $9,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2613—14. Juli 1948. Chicago, Univ. Metals Res. Labor.) 211.173

M. Loschkarew und A. Krjukowa, *Von der Beschaffenheit des niederen Grenzstromes bei Entladung der Ionen des Zinns*. Zur Unters. gelangten die Grenzströme, die beim Niederschlagen des Sn auf fester Scheibenelektrode sowie auf Hg-Kathode aus Sn-Lsg. auftreten, wobei als Zusätze Phenole (Thymol, β -Naphthol), Diphenylamin u. Gelatine angewandt wurden. Beim Niederschlagen des Sn auf Hg in Ggw. obiger oberflächenaktiver Stoffe tritt ein niedriger Grenzstrom bei hoher chem. Polarisation auf. Bei Abwesenheit von Kolloid ist eine nur sehr schwache Abhängigkeit des Grenzstromes von der Rotiergeschwindigkeit der Scheibenmeth. zu beobachten. Dasselbe gilt auch für Änderungen in der Tropfgeschwindigkeit der Hg-Tropfelektrode. Die polarograph. Welle der Sn-Ausscheidung wird durch obige Zusätze bedeutend verschoben. — Zur Erklärung wird das Auftreten eines Adsorptionsfilms, der Aktivationsmechanismus der Ionenbewegung durch diese Schicht sowie ein scharfes Bremsen des Kathodenprozesses herangezogen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 805—13. Juli 1948. Iwanowo, Chem.-technol. Inst.) 261.173

M. Loschkarew und A. Krjukowa, *Einfluß der Konzentration oberflächenaktiver Stoffe auf den Grenzstrom bei der kathodischen Zinnfällung*. Sn wurde aus HCl-Lsgg. kathod. gefällt u. dabei der Einfl. der Konz. zugesetzter einatomiger Phenole, ferner von Diphenylamin, Phenol- u. Kresolsulfonsäure auf den Prozeß untersucht. Es wurde gezeigt, daß das Auftreten niedriger Grenzströme eine Folge der Adsorption neutraler Moll., nicht Ionen, darstellt. Bei bestimmten Phenol- u. Kresolkonz. tritt ein Minimum des Grenzstroms auf, das darauffolgende Steigen des Grenzstroms ist vermutlich durch einen Umbau des Adsorptionsfilms (Bldg. von Polyschichten des adsorbierten Phenols ab 0,2 mg/l Phenol) zu erklären. Zusatz von Phenol zu β -Naphthol, Thymol oder Xylenol im Elektrolyt (CuSO_4) steigert den Grenzstrom u. verschlechtert das räumliche Wachstum des kathod. Nd.: die Adsorptionsfilme verwandeln sich in Phenolfilme, die durchlässiger sind. Dieses Anwachsen des Grenzstromes bei Phenolzusatz ist nur (vgl. vorst. Ref.) durch das Eindringen von Ionen durch den Film (Aktivstromsmechanismus) zu erklären. Reines m-Kresol ist hochaktiv, reine Kresolsulfonsäure ist überhaupt nicht aktiv. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 815—22. Juli 1948. Iwanowo, Chem.-technol. Inst.) 261.173

Ju. G. Ssiwer und B. N. Kabanow, *Über die Größe des Grenzstromes bei sich drehender Elektrode*. Es wurden die Werte des Grenzstromes bei der Rk. der kathod. Red. von gelöstem O_2 zu H_2O_2 u. die Abhängigkeit von der Drehgeschwindigkeit einer diskusartigen Elektrode im Bereich von 0,5—47 Umdr./sec untersucht. Die gefundenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein mit den Werten, die auf Grund der Theorie von LEWITSCH für die Diffusion umgerührter Fl. berechnet werden können. An der oxydierten

Ag-Oberfläche wird der O₂ quantitativ zu H₂O₂ red., bei teilweise red. Ag-Oberfläche bildet sich gleichzeitig sowohl H₂O₂ als auch H₂O. Zwischen der Stromdichte u. der Quadratwurzel aus der Anzahl der Umdrehungen besteht eine lineare Abhängigkeit. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 53—57. Jan. 1948. Moskau, Inst. für physikal. Chem., Labor. für Elektrodenprozesse der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 353.173

Frantz Perrier, *Untersuchung von sehr niederfrequenten und schwer zu synchronisierenden Ausgleichsvorgängen mit dem Kathodenstrahloszillographen*. Um die Schwierigkeiten zu umgehen, die beim Synchronisieren eines n. Oszillographenzeitkreises auf sich wiederholende Ausgleichsvorgänge (Periodendauer etwa 0,5 Sek.) auftreten, wird vorgeschlagen, den zu untersuchenden Vorgang nicht als explizite Zeitfunktion aufzunehmen, sondern als Integralkurve, dergestalt, daß der Vorgang auf eine Reihenschaltung von Widerstand und Kapazität gegeben wird u. daß die daran auftretenden Teilspannungen an die beiden Plattenpaare des Oszillographen gelegt werden. Interessiert nicht der unmittelbare zeitliche Ablauf, sondern nur die Ähnlichkeit der zu beobachtenden Vorgänge, so ist die Meth. auf 5% (d. h. mit der normalen Ablesgenauigkeit bei Braunschens Röhren) genau. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 701—93. 8/3. 1948.) 298.176

Marc Jouget, *Wellenausbreitung in einem Wellenleiter mit fast kreisförmigem Querschnitt*. In einem Wellenleiter, dessen Querschnitt etwas vom Kreis abweicht, werden nur die E₀- u. H₀-Welle unverzerrt übertragen. Bei allen übrigen Ordnungen spaltet sich jede E- oder H-Welle in zwei Teilwellen mit verschied. Struktur und Phasengeschwindigkeit auf; die Orientierung jeder Teilwelle hängt nur von der Querschnittsdeformation ab. Daraus folgt, daß im Fall einer Deformation alle Wellen mit Ausnahme der E₀- u. H₀-Welle instabil werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1436—38. 3/5. 1948.) 298.176

Philip Parzen, *Die Einwirkung einer elektromagnetischen Wellenstrahlung auf einen Fadenstrahl im Wellenleiter auf Grund der angenäherten Theorie kleiner Aussteuerungen*. Kurzer Bericht über das genannte Problem, wobei die Wellenstrahlung als Quelle erzwungener, räumlich period. Schwingungen betrachtet wird. (Physic. Rev. [2] 73, 1268. 15/5. 1948. Federal Telecommunication Labor.) 298.176

R. J. W. Le Fèvre, *Dipole Moments*. 2nd ed. London: Methuen, 1948. (117 S.) 5 s.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Friedrich Kaempfer, *Zur Thermodynamik der Materiewellen*. Unterhalb der EINSTEIN'schen Kondensationstemp. hängt die Energiedichte allein von der Temp. ab. Nach dem Teilchenbild der Materie ist unterhalb dieser Temp. die Zahl der Teilchen, die sich im Grundzustand befinden, von der Größenordnung der Gesamtzahl der Teilchen. Weiter werden nach der klass. Wellentheorie der Materie die Gesetze abgeleitet, die den Sätzen von WIEBEN, PLANCK u. STEFAN-BOLTZMANN für die Hohlraumstrahlung entsprechen. (Z. Physik 125, 487—96. 1/3. 1949. Göttingen, Univ., Inst. für theoret. Phys.) 450.179

Henry A. Fairbank, C. T. Lane, L. T. Aldrich und Alfred O. Nier, *Die Verteilung von ³He auf flüssiges und dampfförmiges ⁴He*. Der relative ³He-Geh. in der Fl.- u. Dampfphase von atmosphär. He wurde als Funktion der Temp. oberhalb u. unterhalb des λ-Punktes untersucht. ³He/⁴He im Dampf (Ca) wurde massenspektrograph. bestimmt, die entsprechende Größe für die Fl. (C_{fl}) unter Benutzung von Ca berechnet. Von 5,2° absol. bis zum λ-Punkt wächst das Verhältnis C_{fl}/C_d mit sinkender Temp., unterhalb des λ-Punktes fällt es scharf auf Null ab; das zeigt, daß der Dampf im Gleichgewicht mit suprafl. He keinen meßbaren Betrag von ³He enthält. Auf diesen Resultaten aufbauend wird eine einfache Meth. zur Erhöhung der ³He-Konz. vorgeschlagen. (Physic. Rev. [2] 73, 720—32. 1/4. 1948. Yale Univ. u. Univ. of Minnesota.) 283.179

Henry A. Fairbank, C. T. Lane, L. T. Aldrich und Alfred O. Nier, *Die Verteilung von ³He auf flüssiges und dampfförmiges ⁴He*. (Vgl. vorst. Ref.) Kurze Wiedergabe der vorst. ref. Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73, 1263. 15/5. 1948.) 283.179

F. London und O. K. Rice, *Lösungen von ³He in ⁴He*. Nach den von FAIRBANK u. Mitarbeitern (vgl. vorst. Reff.) durchgeführten Messungen der Gleichgewichtskonz. von ³He in der fl. u. dampfförmigen Phase von ⁴He werden für Lsgg. von ³He in ⁴He Energie u. Entropie berechnet u. diskutiert. Oberhalb des λ-Punktes ist die Energie von ³He in der Fl. etwas größer als die von ⁴He, der Unterschied kann durch die verschied. Nullpunktenergie erklärt werden. Unterhalb des λ-Punktes aber sind Energie u. Entropie von ³He beträchtlich niedriger als die von ⁴He. Die Entropieabnahme pro gelöstem ³He-Atom ent-

spricht dem Entropieinhalt von ca. 50 ⁴He-Atomen in reinem fl. He II. Dieses merkwürdige Resultat kann man mittels der Hypothese von TISZA deuten; wonach fl. He II als Mischung einer „n.“ u. einer „suprafl.“ Phase angesehen werden kann. Man kann schließen, daß der λ -Übergang von reinem ⁴He in verd. Lsgg. von ³He in ⁴He zu einer Umwandlung erster Ordnung wird. Hiervon ausgehend wird der Effekt der Anreicherung von ³He am λ -Punkt betrachtet. (Physic. Rev. [2] 73. 1188—93. 15/5. 1948. Durham, N. C., Duke Univ.) 283.179

Joseph O. Hirschfelder, R. Byron Bird und Ellen L. Spatz, *Die Transporteigenschaften für nichtpolare Gase*. CHAPMAN u. COWLING haben aus den Koeffizienten der Viscosität, Diffusion, Thermaldiffusion u. des Stoßleistungsvermögens einen Satz von Integralen $\Omega(l) n(T)$, die das Gesetz der Kraft zwischen Molekülpaaren enthalten, hergeleitet. Ihre Annahmen über die Gesetze der Wechselwrgk. waren aber sehr unrealistisch. Daher haben Vff. diese Integrale für $l = 1; n = 1, 2, 3; l = 2, n = 2, 3, 4, 5, 6; l = 4, n = 4$ unter der Voraussetzung, daß die Energie der Anziehung umgekehrt proportional der 6. Potenz des Abstandes u. die Energie der Abstoßung umgekehrt proportional der 12. Potenz des Abstandes sind, berechnet u. in Tabellen zusammengestellt. Die Annahme paßt gut für sphärl. nichtpolare Moleküle. Die Transportintegrale sind für alle Temp. in Termen der maximalen Energie der Wechselwrgk. u. der Durchmesser der Stoßwirkungsquerschnitte berechnet worden. Man erhält so Beziehungen, die man bei extrem hohen u. extrem tiefen Temp. anwenden sollte, wo gute experimentelle Daten nicht verfügbar sind. Durch experimentelle Daten der Viscosität können sehr genaue Molekularkonstanten erhalten werden. (J. chem. Physics 16. 968—81. Okt. 1948. Madison, Wis., Univ., Dep. of Chem. u. Naval Res. Labor.) 333.180

D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beeck und W. J. Otvos, *Isotopeneffekt bei der thermischen Spaltung von Propan-1-¹³C*. Wie Vff. gezeigt hatten (vgl. C. 1949. I. 868), differieren die Wahrscheinlichkeiten der durch Elektronenstoß hervorgerufenen Dissoziation von ¹²C—¹²C. (I) u. ¹²C—¹³C-Bindungen im Propan-1-¹³C um 20%. Die Unterss. wurden nun auf die therm. Spaltung von I bei 300—530° ausgedehnt. Dabei zeigte sich, daß die Sprengung der ¹²C—¹²C-Bindung um 8% häufiger eintritt als die der ¹²C—¹³C-Bindung. Das Verhältnis der Konz. der Reaktionsprod., (C₂H₄+C₂H₆)/C₂H₆, lieferte eine Länge der Reaktionskette von ca. 23. Außerdem ergab sich für die relative Reaktivität eines sek. H-Atoms im Verhältnis zu einem prim. in der Rk.: R + C₂H₆ → RH + C₂H₅, der Wert 2,6, während aus der Differenz der Aktivierungsenergien zur Abspaltung eines sek. u. eines prim. H-Atoms (2,0 kcal/Mol) 3,5 errechnet wurde. (J. chem. Physics 16. 993—94. Okt. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 207.185

A₄. Grenzschiehtforschung. Kolloidchemie.

Jean-Baptiste Donnet, *Untersuchung von V₂O₅-Hydrosolen im Elektronen-Mikroskop*. Es ist an sich bekannt, daß Hydrosole von V₂O₅ unter dem Einfl. orientierender Felder anisotrop werden. Als Ursache wurde mit dem Ultramikroskop die Existenz von Partikeln nachgewiesen, deren Dimensionen diejenigen des Wassermol. erheblich überschreiten. Vff. hat die genannten Unterss. durch Beobachtungen mit dem Elektronenmikroskop ergänzt. Im besonderen wurde die Abhängigkeit des Vorhandenseins dieser extrem großen Partikel von den Herstellungsbedingungen u. dem Alter der Sole geprüft. Diese wurden nach dem Verf. von BLITZ hergestellt (Zerreiben von Ammoniummetavanadat im Mörser u. Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, Dispersion des entstehenden Nd. in dest. W.). Die Unters. im Elektronenmikroskop zeigt 1. nadelförmige Mikrokrystalle (rhomboedr.) u. 2. lange u. dünne Fäden. Die Dimensionen beider Typen von Partikeln hängen vom Alter u. der Konz. der Lsg. ab, sie sind koexistent u. werden nach einigen Monaten beide im gewöhnlichen Mikroskop beobachtbar. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 508—10. 30/8. 1948.) 251.193

A. S. Buchanan und E. Heymann, *Elektrokinetisches Potential und Oberflächenstruktur von Bariumsulfat*. Ein durch Umkrystallisieren aus heißer, konz. H₂SO₄ erhaltenes, grobkristallines BaSO₄-Präp. zeigt, auch wenn es bei Überschuß an SO₄²⁻-Ionen hergestellt wurde, ein positives, gut reproduzierbares ζ -Potential, das auch beim Glühen (500—1000°) sowie Zerreiben nicht wesentlich verändert wird. Im Gegensatz hierzu zeigt natürlicher Baryt ein weit niedrigeres ζ -Potential; dies ist nicht durch die das natürliche Mineral begleitenden Verunreinigungen (Sr u. Ca) zu erklären, sondern wird auf Unterschiede in der (geometr.) Struktur der Krystalloberfläche zurückgeführt. (Nature [London] 161. 649. 24/4. 1948. Melbourne, Univ.) 116.199

Geneviève Sutra und Eugène Darmais, *Über den Durchtritt von Wasserstoff durch Eisen*. Vff. diskutieren die Versuchsergebnisse von DE BOER u. FAST (C. 1939. II. 4440)

über den Durchtritt von H aus verschied. sauren Lsgg. durch dünnes Fe-Blech ins Vakuum. Eine eingehende Unters. des Zusammenhangs zwischen der durchdiffundierten Menge H u. dem Angriff des Fe (gemessen durch den Gewichtsverlust) führt Vf. zu der Auffassung, daß es Protonen sind, die durch das Fe wandern, u. nicht H-Atome, wie DE BOER u. FAST annahmen. Dafür sprechen auch energet. Betrachtungen. Vf. zeigen, daß auch die Ergebnisse anderer Arbeiten auf diesem Gebiet mit ihrer Auffassung verträglich sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 177—79. 12/1. 1948.) 377.203

A. H. W. Aten jr. und J. v. Dreve, *Ein einfacher Apparat zum Messen der Diffusionsgeschwindigkeit*. Zum Messen der Diffusionsgeschwindigkeit wird eine poröse Glasplatte angewandt, wie sie bereits NORTHRUP u. ANSON (J. Gen. Physiol. 12. [1929.] 543) benutzten. Vf. lassen die lösl. Substanz in eine poröse Glasplatte diffundieren, in deren Poren das Lösungsm. enthalten ist. Mit dem App. wurde die Diffusionskonstante von *Carboxyhämoglobin* bestimmt. Sie wurde in Abhängigkeit von der Konz. gemessen. In 3,5%ig. Lsg. wurde bei 20° der Diffusionskoeff. zwischen 7,14 u. $8,40 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec gefunden, das Mittel lag bei $7,5 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec. (Trans. Faraday Soc. 44. 202—04. April 1948. Eindhoven, Niederlande, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Naturkundig Labor.) 287.203

G. F. Hüttig, *Zur Auswertung der Adsorptions-Isothermen*. Aus den Adsorptionsisothermen lassen sich Rückschlüsse auf die Größe u. Art der Oberfläche des festen Adsorbens ziehen. Die von verschied. Forschern entwickelten Auswertungsverf. sind nicht frei von Widersprüchen. Vf. erweitert die Gleichung der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme, deren Gültigkeit sich auf die Gebiete kleiner Drucke beschränkt, so daß ihre Anwendbarkeit bis an das Gebiet der Capillarkondensation erörtert werden kann. An einigen Beispielen wird die Leistungsfähigkeit dieser Gleichung in bezug auf die richtige Wiedergabe des Verlaufs von beobachteten Adsorptionsisothermen untersucht. An Hand von Versuchsergebnissen wird geprüft, inwieweit die bei der Ableitung vorgenommenen Unterstellungen für die herangezogenen Beispiele als tatsächlich zutreffend angenommen werden dürfen. Damit wird schließlich auch ein Urteil gewonnen, das über die Zulässigkeit einer Gleichstellung der Gleichungskonstanten mit den die Größe u. die Art der Adsorbensfläche kennzeichnenden Werten entscheidet. (Mh. Chem. 78. 177—84. März 1948. Graz, T. H., Inst. für anorgan. u. physikal. Chem.) 397.207

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. I. Ossipowa, *Einige Typen von Kalksteinen mechanischen Ursprungs und deren Entstehungsbedingungen*. Vf. beschreibt die in den oberpaläozoischen terrigenen Schichten im Gebiet des Flusses Juresan vorkommenden Verwitterungskalksteine. Die Mächtigkeit der Schicht feinstkörnigen u. organogenen Verwitterungskalksteins steht im Zusammenhang mit der Tektonik u. der Ausbildung von Struktur des Karatau-Komplexes. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 1. 139—46. Jan./Febr.) 195.382

M. M. Jermolajew, *Über die Lithogenese plastischer, toniger, mariner Sedimente*. Vf. behandelt die Anfangsstadien der Lithogenese toniger, mariner Sedimente u. stellt einen besonderen atlant. Typ des Bodens der arkt. Meere Eurasiens heraus. Die unterschiedliche Lithogenese wird auf die mikrobiolog. u. hydrogeolog. Verhältnisse des Wasserbeckens zurückgeführt. Die Verteilung des Mn u. Ra bestimmen die Schnelligkeit der Sedimentation u. die Beständigkeit der während der ersten Stadien der Lithogenese im Boden vor sich gehenden Veränderungen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 1. 121—38. Jan./Febr.) 195.382

N. Ja. Denissow, *Über die mechanische Differentiation toniger Sedimente*. Vf. belegt durch einige Laboratoriumsverss. die Möglichkeit der Entstehung von Ton- u. Sandzwischenmitteln auch nach der Bldg. eines ungleichmäßig gekörnten Sediments durch mechan. Sedimentation. Bei period. Zufuhr verschiedenkörnigen Materials in u. durch die Schicht frischen Sediments gelangen Anteile bis auf die Oberfläche des neugebildeten Tonmittels, welches sich infolge von in ihm verlaufender kolloid-chem. Prozesse verfestigt hatte. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 1. 147—52. Jan./Febr.) 195.382

L. N. Owtschinnikow, *Über die Verteilung der Elementbeimengungen in metasomatischen Lagerstätten*. Vf. weist am Beispiel einiger Lagerstätten im Ural nach, daß die Verteilung der Elementbeimengungen im Erzkörper eine gesetzmäßige ist, u. zwar ist der Geh. an diesen Beimengungen am größten in der Nähe der Hauptkanäle des Lösungs-

flusses u. nimmt nach der Randzone des Erzkörpers ab, was auch durch die Konzentrations- u. Diffusionsverhältnisse zu erklären ist. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 1. 153—58. Jan./Febr.) 195.384

W. M. Kreiter, *Die Dimension der Goldpartikelchen in sulfidischen Lagerstätten als Merkmal einer nachträglichen Umwandlung (Metamorphose)*. Die Au-führenden Erzlagerstätten des mittleren u. südlichen Urals unterscheiden sich scharf voneinander durch den Zustand, in dem sich Au darin findet. Während es im mittleren Ural zum großen Teil in „grober,“ Form, immer aber mkr. sichtbar vorkommt, findet es sich im Südural fast nur als mkr. nicht sichtbares (ultramkr.). Sichtbar wird es erst durch Erhitzen des Erzes. Diesen Unterschied erklärt Vf. durch Metamorphose u. glaubt so ein brauchbares Merkmal für das Vorliegen einer Metamorphose gefunden zu haben. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 1. 159—62. Jan./Febr.) 195.384

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Cline Black, George G. Joris und Hugh S. Taylor, *Die Löslichkeit von Wasser in Kohlenwasserstoffen*. Untersucht wurde die Löslichkeit von W. in einer Reihe von KW-Stoffen in dem Temperaturbereich von 5—30° u. bei Drucken von 1—6 Atmosphären. Als W. wurde D₂O benutzt, das Spuren von T₂O als tracer enthielt. Die folgenden KW-Stoffe wurde untersucht: *Butadien-1,3, Buten-1, Buten-2, Isobutylen, n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Isopentan, Benzol, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, Hepten-1, Hexadien-1,5 u. n-Octan*. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. Im Speziellen ergab sich folgendes: bei den n. Paraffinen wächst die Wasserlöslichkeit bei einer gegebenen Temp. progressiv mit der Kettenlänge von n-Butan bis zum n-Octan. Die Löslichkeit in Cyclohexan bei 20° ist in derselben Größenordnung wie in n-Hexan. Nur eine geringe Änderung in der Löslichkeit wurde bei den Isomeren der Paraffinreihe u., soweit untersucht, auch in der Olefinreihe beobachtet. So sind die Löslichkeiten des W. in Butan bzw. Isobutan, Pentan bzw. Isopentan u. Buten-1, Buten-2 u. Isobutylen nicht sehr verschieden. Dagegen nimmt die Löslichkeit bei dem Übergang von der Paraffinreihe zu der Olefinreihe sehr stark zu. Wie bei den Paraffinen nimmt auch bei den Olefinen die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge zu. Butadien mit seinen zwei Doppelbindungen zeigt eine Zunahme der Wasserlöslichkeit gegenüber den Butenen, doch ist der Effekt nicht so groß wie bei dem Übergang von Butan zu den Butenen. Bei etwa 20° sind die mol. Löslichkeiten des W. in Bzl. u. Butadien-1,3 etwa von derselben Größenordnung. (J. chem. Physics 16. 537—43. Mai 1948.) 110.400

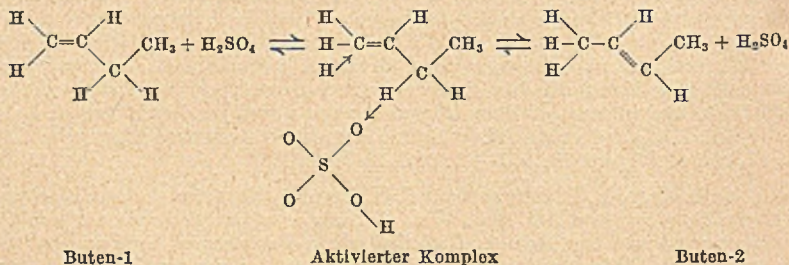
P. B. D. de la Mare, E. D. Hughes und C. K. Ingold, *Die Arten der Addition an konjugierte ungesättigte Systeme*. IX. Mitt. *Eine Diskussion über Mechanismus und Gleichgewicht, mit einer Bemerkung über die Drei-Kohlenstoff-Prototropie*. An Hand zahlreicher Beispiele werden mit Hilfe der Theorie der Konjugation u. Hyperkonjugation heterolyt. Additionsrkk. an konjugierte ungesätt. Systeme, bes. an Butadien u. seine Aryl- u. Alkylsubstitutionsprodd., behandelt. Hierbei werden diskutiert die *elektrophilen* Addenden vom Halogenwasserstofftyp (einschl. ROH₂⁺, d. h. die Additionen von W. u. Alkohol unter Säurekatalyse, u. NOCl) u. vom Halogentyp sowie nach einer Erörterung der Dreikohlenstoffsysteme, die *nucleophilen* Addenden vom Cyanwasserstofftyp (einschl. der Malonester, der MICHAEL-Addenden u. der durch Alkali katalysierten Additionen von W. u. Alkohol) u. vom Wasserstofftyp. — Außer den bereits bekannten Arten

ten der Hyperkonjugation ($\text{C}=\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\overset{\curvearrowleft}{\text{C}}-\text{Hal}$ u. $\overset{\curvearrowright}{\text{C}}=\overset{\curvearrowleft}{\text{C}}-\text{H}$) geben Vf. eine dritte Art, die des Syst. $\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\overset{\curvearrowleft}{\text{C}}-\text{Hal}$, an, die durch die von CONN, KISTIAKOWSKY u. SMITH (1938) beobachteten Wärmetönungen der Addition von Br₂ an einfache Olefine bestätigt wird. Die ausführliche Arbeit enthält zahlreiche Literaturhinweise. (J. chem. Soc. [London]. 1948. 17—27. Januar.) 207.400

W. A. Molodowski und M. B. Neiman, *Untersuchung der Oxydation des Diisopropyläthers in flüssiger Phase*. Die bei 40° u. einem O₂-Druck von 575 mm untersuchte Rk. verläuft wie in der Gasphase auch in der fl. Phase autokatalyt., allerdings ohne Induktionsperiode; vielmehr setzt die Oxydation mit merklicher Geschwindigkeit ein, die zunächst schnell zunimmt, ein Maximum erreicht u. allmählich kleiner wird. Die während der Rk. entstandene Peroxydmenge wurde iodometr. u. polarograph. bestimmt; sie nimmt

anfangs schnell, dann langsamer zu u. erreicht nach etwa 12 Stdn. einen Grenzwert. Das Peroxyd ist der Katalysator der Oxydation, denn nach Erreichen des Grenzwerts nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, die der 3. Potenz des P₂-Drucks proportional ist u. linear mit der Peroxydkonz. wächst, ab. Ihre Abhängigkeit von der Temp. folgt dem Gesetz von ARRHENIUS $v = A \cdot e^{-E/RT}$, wobei $E = 12500$ ist. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 30—36. Jan. 1949. Gorki, Ind. Shdanow-Inst.) 496.400

John Turkevich und Robert Kinsel Smith, *Katalytische Isomerisierung von Buten-1 zu Buten-2*. Untersucht wurde die innere Umwandlung von Buten-1 in Buten-2 in Ggw. von fl. u. festen Katalysatoren. Als fl. Katalysatoren wurden benutzt H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, CCl₃-CO₂H, Essigsäure, Acetanhydrid u. wss. Lsgg. von ZnCl₂ u. Phenylsulfonsäure. Als Katalysatoren erwiesen sich jedoch nur H₂SO₄ u. H₃PO₄. Außerdem wurden Verss. angestellt mit Tritium enthaltender Phosphorsäure der Zus. TH₂PO₄. Bei Verwendung von H₂SO₄ als Katalysator ergab sich, daß der Isomerisierungsprozeß durch Polymerisation begleitet ist. Die Kinetik des Prozesses ist einfacher bei Verwendung von H₃PO₄ als Katalysator. Bei den verwendeten Unterdrücken verläuft der Polymerisationsprozeß so langsam, daß er zu vernachlässigen ist. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung ist proportional der Menge des angewandten Katalysators. Bei Verwendung von TH₂PO₄ wurde gefunden, daß die Aktivierungsenergie der Isomerisierungsrk. 14,2 kcal beträgt, während die für den Austausch 17,8 kcal ist; es besteht demnach eine Differenz in der Aktivierungsenergie von 3,6 kcal. Hieraus wird geschlossen, daß es sich bei diesen Rkk. um kovalent gebundenen Wasserstoff u. Tritium u. nicht um Wasserstoff- oder Tritiumionen handelt, was auch experimentell bestätigt werden konnte. — Als feste Katalysatoren wurden benutzt CuSO₄, Na₂SO₄, NaHSO₄, Ni₂(SO₄)₃, Kupferpyrophosphat, Aluminiumsilicat, Al₂O₃, Silicagel, ThO₂, Chromoxyd auf Al₂O₃ u. Cs₂O. Die Versuchsergebnisse sind graph. u. zum Teil tabellar. wiedergegeben. Schließlich wurden noch Adsorptionsverss. von Buten an Aluminiumsulfat durchgeführt mit der Absicht, zu untersuchen, ob zwischen dem Prozeß der Isomerisierung u. der Adsorption eine Beziehung besteht. Es wurden nun die von mehreren Seiten vorgeschlagenen Mechanismen für die Wanderung der Doppelbindung in KW-stoffen besprochen. Hierauf erörtern Vff. einen neuen von ihnen vorgeschlagenen Mechanismus. Er wird auseinandergesetzt an Hand der bei Ggw. von H₂SO₄ verlaufenden Isomerisierung u. ist aus dem folgenden Schema zu ersehen. Wenn sich ein



H₂SO₄-Mol. einem Buten-1-Mol. nähert, wird postuliert, daß diese Annäherung in der Weise verläuft, daß eins der H-Atome der H₂SO₄ sich dem Endkohlenstoffatom nähert, während das O-Atom, das kein H besitzt, sich dem dritten C-Atom von Buten-1 nähert. Es wird so ein aktivierter Komplex gebildet, in dem weder im Buten noch im Katalysator eine Störung der Bindung eingetreten ist. Die Elektronenwolke, deren Geschwindigkeit wenigstens 2000 mal größer ist als die der Kerne, wandert nach der Mitte des Butenmoleküls. Wenn die H₂SO₄ sich wieder löst, nimmt sie das H-Atom des dritten C-Atoms mit u. läßt ein H-Atom am ersten C-Atom. Das Ergebnis ist Buten-2. Die H₂SO₄ wirkt demnach sowohl als Donor als auch als Acceptor der H-Atome. Der Katalysator muß in der Lage sein, ein H-Atom zu liefern u. ein H-Atom zu empfangen in einer Entfernung von ca. 3,5 Å. Dieser Abstand ist der Abstand zwischen dem H-Atom an dem ersten C-Atom u. dem dritten C-Atom in einer aliphatic Kette. Dieser Mechanismus ist in Übereinstimmung mit den bekannten experimentellen Tatsachen. Dieser Mechanismus läßt sich auch anwenden auf die Tätigkeit von Katalysatoren bei der Alkylierung, dem Crackprozeß u. Polymerisationsreaktionen. (J. chem. Physics 16. 466—80. Mai 1948. Princeton, N. J., Univ., Dep. of Chem.) 110.400

O. R. Gilliam, H. D. Edwards und Walter Gordy, *Anomalien in der Hyperfeinstruktur von CH₃J und JCN*. Vff. fanden bei CH₃J, daß gewisse Hyperfeinlevels von ihren theoret. vorhergesagten Lagen abweichen, u. zwar in der Größenordnung von 1—3 MHz. Diese Nichtübereinstimmung mit der Theorie ist am deutlichsten zu erkennen in den Fällen, in

A. Kofler, *Quasi-eutektische Synkrystallisation bei organischen Stoffgemischen: Dreistoffsysteme*. Eutekt. Synkrystallisation organ. Zweistoffgemische ist nur in unmittelbarer Nähe der eutekt. Temp. an die eutekt. Zus. gebunden; Unterkühlungen rufen Abweichungen infolge Änderung der Krystallisationsgeschwindigkeit (K.G.) der beiden Stoffe hervor. Die Abweichungen erfolgen in 2 Richtungen: 1. Gleichzeitige Krystallisation der Komponenten erfolgt statt bei der eutekt. Konz. in einem sich mit steigender Unterkühlung verbreiternden Konzentrationsintervall, dem quasi-eutekt. Synkrystallisationsbereich (S.B.). 2. Der S.B. hat in Abhängigkeit von der Natur des Stoffgemisches eine gesetzmäßige Lage gegenüber dem eutekt. Mischungsverhältnis u. erreicht bei stärkerer Unterkühlung einen bestimmten Höchstwert. Die Lage des Bereichs von tern. quasi-eutekt. Synkrystallisationen ist vom Verh. der entsprechenden Zweistoffsysteme abhängig. Die bin. quasi-eutekt. Synkrystallisationsbereiche (bin. S.B.) stellen im Dreistoffsystem gebirgsartige Räume dar, deren Grundflächen abhängig sind vom Unterkühlungsgrad u. deren Kämme mit den Kurven der bin. eutekt. Krystallisation zusammenfallen. Der Bereich, in dem sich diese 3 bin. S.B. überschneiden, entspricht dem tern. quasi-eutekt. Krystallisationsbereich (tern. S.B.). Die Unters. des Dreistoffsystem. Azobenzol-Acenaphthen-Benzil ergibt, daß der tern. Punkt bei 35° u. 28% Benzil, 46% Azobenzol, 26% Acenaphthen liegt. Eine Abb. zeigt den Bereich der tern. Synkrystallisation bei Zimmertemperatur. Das Konzentrationsdreieck wird durch die Krystallisationsbereiche in 7 Teile zerlegt, die sich durch die verschied. Zahl der Krystallisationsvorgänge unterscheiden. Diese werden an Hand einer Abb. erläutert. Eine weitere Abb. stellt die Verhältnisse des bin. S.B. u. des tern. S.B. bei Unterkühlung auf 50° dar. Bei weiterer Annäherung an die eutekt. Temp. wird der tern. S.B. immer kleiner, um sich bei der eutekt. Temp. auf einen Punkt zu verkleinern. Die Grenzen der S.B. lassen sich nicht nach allen Seiten mit gleicher Genauigkeit ermitteln. Im Dreistoffsystem. Acetanilid-2,4-Dinitrophenol-Benzil werden als Koordinaten des tern. Punktes 60° u. 45% Benzil, 33% Dinitrophenol, 22% Acetanilid gefunden. In einer Abb. sind die Projektionen der bin. eutekt. Kurven u. die 7 Teilgebiete des Konzentrationsdreiecks bei Unterkühlung auf 20° u. 50° dargestellt. Der Befund zeigt ein starkes Abweichen des tern. S.B. bei Unterkühlung auf Raumtemp. von der Projektion des tern. Punktes; auch bei 50° erreicht der tern. S.B. noch nicht die tern. Konz., was auf das starke Herausfallen zweier bin. S.B. (Acetanilid-Benzil u. Dinitrophenol-Benzil) zurückzuführen ist. (Mh. Chem. 78. 58—64. Jan. 1948.) 397.400

N. G. Ssewasstjanow, G. Ss. Shdanow und M. M. Umanski, *Krystallbau von Dinitronaphthalinen*. III. Mitt. *Krystallstrukturbestimmung von 1,5-Dinitronaphthalin*, C₁₀H₆N₂O₄. (II. vgl. C. 1947. 1555.) Mittels geometr. Analyse, Berechnung von Strukturamplitudensfeldern sowie durch FOURIER-Synth. der Elektronendichte wird die Lage der Moll. in der Elementarzelle des 1,5-Dinitronaphthalins bestimmt. Die platten, ein Symmetriezentrum besitzenden Moll. befinden sich in den Symmetriezentren der Elementarzelle C_{2h}⁵. $a = 7,81$, $b = 16,02$, $c = 3,62$, $\beta = 102^\circ$, so daß die Koordinaten der Molekülzentren in $[[0\ 0\ 0]]$ u. $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]]$ liegen. Dabei steht die Molekülebene senkrecht zu c . Die lange Molekülachse bildet mit b einen Winkel von 18,5°. Der Bau des Mol. nach den Daten der Elektronendichte stimmt im wesentlichen mit dem idealisierten Mol. überein, nur ist wahrscheinlich die Nitrogruppe um 5° von der Richtung C₅-C₈ nach außen gebogen. Die Abstände innerhalb eines Mol. lauten: C-C = 1,41, C-N = 1,35, N-O' = 1,19, N-O'' = 1,10, O'-O'' = 1,94, O'-H = 1,88, O''-H = 2,23, C-H = 1,10 Å; die Valenzwinkel lauten: C₁₀C₅N₅ = 125°, C₆C₅N₅ = 115°, C₅N₅O' = 121°, C₅N₅O'' = 122°, O'N₅O'' = 117°, CCC = 120°; Abstände zwischen Atomen benachbarter Moll.: O'-H₅ = 2,76, O'-H₇ = 3,22 (Mol. B₁-B₂), O''-H₇ = 2,25, O''-H₆ = 2,18 Å (Mol. B₁-A₁). Nächster Abstand zwischen Molekülzentren = 3,62 Å. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1153—63. Okt. 1948. Moskau, Karpow-Inst. für physikal. Chem., Röntgenlabor.) 244.400

I. M. Kolthoff und D. J. Lehmicke, *Polarographisches Verhalten von Phenolphthalein*. Die Versuchsbedingungen werden in weitem Bereich variiert. In 25%ig. A. gibt Phenolphthalein (I) über einen p_H-Bereich von 0—10 eine Einstufen-Reduktionsschwelle. Das Halbschwellenpotential ändert sich in diesem Bereich nach $\pi \frac{1}{2} = 0,54 - 0,046$ p_H. Die rote Form von I erzeugt 2 Schwellen von gleicher Höhe; jede Schwelle gibt einen wohldefinierten Diffusionsstrom. Die Summe beider Ströme ist gleich dem der Einfachschwelle, die bei niedrigerem p_H beobachtet wird. Die polarograph. Red. von I zu Phenolphthalin ist von einem Übergang von 2 Elektronen begleitet. — In Ggw. eines Phosphatpuffers vom p_H = 7 nimmt der Diffusionsstrom abnorm ab, wenn die Äthylalkoholkonz. steigt. In 60%ig. A. wird der scheinbare Diffusionsstrom bei 25° äußerst gering. Es wird geschlossen, daß nicht die Lactonform von I red. wird, sondern die hydratisierte Form. Bei Äthylalkoholkonz. $\leq 25\%$ ist die Hydratation an der Elektrodenoberfläche so groß.

daß ein n. Diffusionsstrom beobachtet wird. Bei hohen Äthylalkoholkonz. wird der scheinbare Diffusionsstrom völlig diffusionsunabhängig. — In 25%ig. A. u. in Ggw. eines Puffers vom $p_H = 7$ bleibt der Diffusionsstrom in einem Potentialbereich von -1 bis $-1,2$ Volt konstant, nimmt zwischen $-1,2$ u. $-1,4$ Volt schwach ab u. fällt dann zu einem kleinen Minimum bei $-1,6$ Volt. Das Auftreten des Minimums wird auf eine verminderte Umwandlungsgeschwindigkeit der Lactonform in die reduzierbare Hydratform an der Oberfläche der Tropfenelektrode zurückgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1879—85. Mai 1948. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, School of Chem.) 320.400

I. M. Kolthoff und A. Liberti, *Polarographisches Verhalten von Nitrosophenylhydroxylamin*. (Vgl. vorst. Ref.) Lsgg. von Nitrosophenylhydroxylamin (dessen NH_4 -Salz Cupferron ist) geben bei $p_H = 1$ einen Diffusionsstrom, der dem Übergang von 6 Elektronen entspricht. Der Diffusionsstrom des Anions der Säure bei $p_H > 9$ entspricht dem Übergang von 4 Elektronen. Das Halbschwellenpotential der Säureschwelle ändert sich mit dem p_H nach: $\pi \frac{1}{2} = -0,58 - 0,128 p_H$; das Halbschwellenpotential der alkal. Schwelle ist $-1,8$ Volt u. ändert sich nicht mit dem p_H . — In saurem Medium werden aufwärts bis zu $p_H = 6,6$ nur eine Schwelle, zwischen 6,6 u. 9 zwei Schwellen u. oberhalb 9 wieder nur eine Schwelle festgestellt. — Im sauren Bereich ist bei $p_H > 3$ die Höhe der Schwelle viel größer als der der Konz. der undissoziierten Säure in der Lsg. entsprechende Wert. Dies wird so erklärt, daß der Strom teilweise durch die Bildungsgeschwindigkeit der Säure an der Oberfläche der Elektrode nach: $H^+ + A^- \rightarrow HA$ bedingt ist. Nach der Gleichung von BRDIČKA u. WIESNER wird eine Geschwindigkeitskonstante von $3,3 \cdot 10^{11}$ berechnet. Wenn der kinet. Strom sehr klein im Vgl. zum Diffusionsstrom ist, wird er unabhängig von der Höhe des Hg im Behälter. Dies trifft bei $p_H = 8,25$ zu, wo die 1. Schwelle (kinet. Strom) unabhängig von der Hg-Höhe u. die 2. Schwelle diffusionsbestimmt ist. Experimentelles Material wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1885—89. Mai 1948.) 320.400

H. Günthard und E. Heilbronner, *Thermodynamische Eigenschaften von Äthylenoxyd*. Aus Elektronenbeugungsmessungen, Ultrarot- u. RAMAN-Frequenzen wird das Molekülmodell des Äthylenoxyds entwickelt u. seine thermodynam. Eig. von $25-500^\circ$ nach der Näherung des starren Rotators-harmon. Oscillators berechnet u. tabuliert. Bei 25° werden gefunden für die Molwärme 11,60 u. für die Entropie 58,24 cal/Grad/Mol, für die Enthalpie -12190 u. die freie Enthalpie -2820 cal/Mol, beide für die Bldg. aus den Elementen. Für die Molwärme wird in dem angegebenen Temperaturbereich die Gleichung $c_p = 8,27 + 2,1677 \cdot 10^{-2} T - 2,8899 \cdot 10^{-5} T^2$ aufgestellt, die mit Abweichungen von weniger als 4% gilt. (Helv. chim. Acta 31. 2128—32. 1/12. 1948. Zürich, Eidg. TH, Organ.-chem. Labor.) 205.400

G. F. Hüttig und G. Pietzka, *Über die adsorptive Bindung von Methanol und Äthanol an die Oxyde des Siliciums, Titans, Zirkoniums und Thoriums*. Aufnahme der Adsorptionsisothermen (I) von CH_3OH , A. u. CCl_4 an SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 u. ThO_2 (natürliche u. synthet. Oxyde großer Reinheit) nach HÜTTIG u. FREITAG (C. 1945. I. 625). Die Wertpaare p (Gleichgewichtsdruck) u. n (Millimole Adsorptiv/Mol Adsorbens) der I für verschied. Beobachtungsreihen werden auf Grundlage der LANGMUIRSchen $In = x \cdot \frac{K_p}{1 + K_p} \left(1 + \frac{p}{P}\right)$ ausgewertet. Es wird gezeigt, bei welchen Systemen Tendenz zur aktivierten Adsorption, die den Übergang zur Katalyse bildet, vorhanden ist. (Mh. Chem. 78. 185—92. März 1948. Graz, TH, Inst. für anorgan. u. physikal. Chem.) 407.400

F. S. Dainton und K. J. Ivin, *Die Umkehrbarkeit des Reaktionsverlaufes bei Polymerisationsvorgängen und ihr Zum-Ausdruck-Kommen bei der Erscheinung der „Bodentemperatur“*. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit einer Additionspolymerisation nimmt zunächst mit der Temp. exponentiell zu, erreicht dann ein Maximum u. fällt bei der „Bodentemp.“ („ceiling temperature“) $T_c = \Delta H / \Delta S$ auf Null ab. Bei geeigneten Systemen gelingt es, T_c experimentell zu ermitteln, z. B. beim Syst. 1-Buten- SO_2 , woraus man dann, wenn die Wärmetönung bekannt ist, die Entropie u. die Veränderung von T_c mit der Konz. des Monomeren berechnen kann. Für das obige Syst. ergibt sich $\Delta S^\circ = -64,95$ cal/Grad pro Mol $SO_2 +$ Buten. (Nature [London] 162. 705—07. 30/10. 1948. Cambridge, Dep. of Phys. Chem.) 102.400

H. E. Gunning und W. R. Steacie, *Eine weitere Untersuchung der durch Quecksilber photosensibilisierten Polymerisation von Propylen*. Vff. wiederholten ihre früheren Unters. (vgl. C. 1946. I. 22) über die durch Hg photosensibilisierte Polymerisation in einem stat. Syst. bei 30° . Der früher (l. c.) vorgeschlagene Reaktionsmechanismus konnte bestätigt werden. Von den erhaltenen Reaktionsprodd. konnte, bis auf C_2H_2 , die Entstehung

aus den gebildeten freien Radikalen erklärt werden. Die Quantenausbeute der Rk. erreicht ein Maximum von 0,18 bei 6,5 mm u. fällt auf 0,04 bei 72 mm. (J. chem. Physics 16. 926—29. Sept. 1948. Ottawa, National Res. Labor., Div. of Chem.) 110.400

H. H. G. Jellinek, *Über den Abbau langkettiger Moleküle*, II. Mitt. (I. vgl. C. 1945. I. 1350.) Man kann den Abbauprozess langkettiger Moll. in zwei Teile zerlegen. Zuerst werden nur die sogenannten „schwachen Bindungen“, die willkürlich über die ursprüngliche Kette verteilt sind, aufgebrochen. Das dadurch erhaltene Abbauprod. mit bestimmter Molekulargewichtsverteilung, wie sie in der I. Mitt. (I. c.) abgeleitet wurde, kann nun noch weiter durch fortgesetztes Aufbrechen auch der n. Atombindungen in der Kette abgebaut werden. Diese bei der theoret. Behandlung als nacheinander erfolgend angenommenen Prozesse verlaufen in Wirklichkeit gleichzeitig u. nebeneinander. „Schwache“ u. n. Bindungen werden gleichzeitig, jedoch mit verschied. Geschwindigkeitskonstanten, aufgebrochen, die jedoch in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Vf. leitet für diese gleichzeitig ablaufenden Abbauprozesse langkettiger Moll. die Mol.-Gew.-Verteilungsfunktion ab u. streift dabei kurz deren Kinetik. Eine besondere Abart, wie sie z. B. beim Polystyrol in beträchtlichem Umfange beobachtet werden kann, stellt die Monomerenabspaltung dar, die wahrscheinlich an den beim Bruch des Makromol. entstandenen neuen Kettenenden erfolgt, wobei man in Analogie zur üblichen Polymerisationskettenrk. den Gesamtmechanismus ebenfalls in drei Stufen zerlegen kann: 1. Einleitungsrk., durch welche infolge Aufbrechens der ursprünglichen Kette an „schwachen Stellen“ zwei akt. Kettenenden gebildet werden. 2. Fortführungsrk., die in der Abspaltung der monomeren Einheiten an den gebildeten akt. Kettenenden besteht. 3. Abbruchrk., die infolge Desaktivierung der Kettenenden diese Monomerenabspaltung schließlich beendet. (Trans. Faraday Soc. 44. 345—49. Juni 1948. Cambridge, England, Univ., Dep. of Colloid Sci.) 300.400

S. J. Singer, *Bemerkungen über eine Zustandsgleichung für lineare Makromoleküle in Monomolekularschichten*. Auf Grund eines zweidimensionalen Quasi-Gittermodells für lineare Makromoll. mit einer größeren Zahl energet. gleichwertiger Molekulargestalten, die sich in monomol. Schichten an Phasengrenzflächen ausbreiten, wird eine Zustandsgleichung dargestellt u. an Hand des wenigen darüber in der Literatur zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterials von synthet. Hochpolymeren qualitativ befriedigend mit der Erfahrung verglichen. Auch für natürliche Proteine [Eialbuminschichten an 35%ig. (NH₄)₂SO₄-Lsg.] kann trotz ihrer besonderen hoch organisierten Strukturen im Bereich mäßiger Filmdrucke die abgeleitete Gleichung mit befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Werten angewendet werden. (J. chem. Physics 16. 872—76. Sept. 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gages and Crellin Labor.) 300.400

K. J. Palmer, R. C. Merrill und M. Ballantyne, *Untersuchungen über Sättigungswassergehalt und Röntgenstrahlbrechung von Pektin und Pektinsäure*. Für 7 Pektine (pektinige Säuren, pectinic acids) u. 2 Pektinsäuren (pectic acids) wird der nach völliger Sättigung erreichte „Gleichgewichtswassergeh.“ bei relativen Luftfeuchtigkeiten zwischen 0 u. 95% bei 25° ermittelt; er ist bei relativer Luftfeuchtigkeit zwischen 2 u. 88% unabhängig vom Geh. an Methoxyl- oder Carboxylgruppen. Diese unerwartete Erscheinung wird damit erklärt, daß in den Krystalliten, ähnlich der Cellulose, die Ketten eng gepackt sind, so daß die polaren Gruppen für W. schwerer zugänglich sind; außerdem werden relativ starke interchenare Wasserstoffbindungen zwischen 2 benachbarten Carboxylgruppen angenommen. Aus der Veränderung der Äquatorialreflexion der Röntgenstrahlen ergibt sich, daß die krystalline Struktur sich mit steigender Wasseraufnahme entwickelt; dabei vergrößert sich der interchenare Zwischenraum; bei Pektin jedoch mit einem Methoxylgeh. von 10,9% scheint der Kettenabstand vom Wassergeh. unabhängig zu sein. Er beträgt bei allen Pektinstoffen, außer den letzteren, in vollkommen trockenem Zustand 6,05—6,22 Å. Die freie Energie der Wasseraufnahme im Sättigungszustand ($\Delta F_{25} =$

$$-RT/M \int_0^1 \frac{adx}{x}; \quad a = \text{Gewicht des von 100 g Trockensubstanz adsorbierten W.};$$

$x =$ relativer Dampfdruck des W.; $M =$ Mol.-Gew. des W.) wird mit ca. 1600 cal/Mol. d. h. beträchtlich höher als bei den meisten Proteinen, ermittelt. Aus der Berechnung der BET-Konstanten (BRUNAUER, EMMETT u. TELLER, C. 1940. I. 1447) ergibt sich für a_1 (d. i. gebundenes W., die nötig sind, die von 100 g Adsorbens gebotene Oberfläche mit einer monomol. Schicht zu überziehen) fast der gleiche Wert für alle untersuchten Proben; er entspricht ca. 1 Mol H₂O pro 1 Mol Galakturonsäure. (J. Amer. chem. Soc. 70. 570—77. Febr. 1948. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.) 343.400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Robert H. Baker und David Stanonis, *Katalytische Oxydation von Alkoholen bei niedrigen Temperaturen*. Die OPPENAUER-Rk. kann man modifizieren, indem man einen Alkohol mit Al-tert.-Butylat u. einer katalyt. Menge Chinon in einem KW-stoff löst u. Sauerstoff einwirken läßt. Bisweilen wirkt Zugabe von Cu-Oleat oder CuSO₄ günstig. Die Oxydation wurde an *Benzhydrol*, *Fluorenenol* u. *Cholesterin* (I) durchgeführt. Es wurde in einem Schüttelgefäß bei 25–35° gearbeitet, das durch eine Kupferhohlspirale mit einem Niveaugefäß voll O₂ (1 atü) verbunden war. Versuchsdauer mehrere Tage. I nahm 2 Mole O₂ auf, ohne daß kryst. Prod. gefaßt werden konnten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2594–95. Juli 1948. Ewanston, Ill., Northwestern Univ.) 402.413

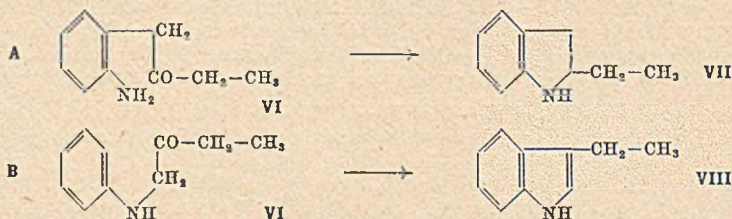
A. M. Whaley und H. W. Davis, *Isomerisation während der Allylfluorierung*. Bei dem Vers., CCl₂ = CCl–CHF₂ (I) durch Fluorieren von CCl₂ = CCl–CHCl₂ (II) darzustellen (vgl. HENNE, WHALEY u. STEVENSON, C. 1942. II. 1445), wurde gefunden, daß in Ggw. von SbCl₅ als Katalysator nur 24% entstehen, neben CHCl = CCl–CF₃ (III), das in Abwesenheit von SbCl₅ als Hauptreaktionsprod. gebildet wird. Für die SbCl₅-katalysierte Rk., bei der ferner die Bldg. von CHCl = CCl–CClF₂ (IV) u. CCl₂ = CCl–CHClF (V) beobachtet wurde, ist folgender Verlauf anzunehmen: I ← V ← II → (CHCl = CCl–CCl₃) VI → (CHCl = CCl–CCl₂F) → IV → III. Diese neue Art der Umlagerung bei der Allylfluorierung findet nicht statt, wenn eine CCl₃-Gruppe fluoriert wird; so liefert VI ausschließlich III. Demgegenüber liefert die Fluorierung von CHCl = CCl–CHCl₂ (VII) in guter Ausbeute nur CHCl = CCl–CHF₂ (VIII). VII ist mit dem früher von HENNE, ALDERSON u. NEWMAN (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 919) verwendeten CCl₂ = CH–CHCl₂ ident., dessen Fluorierung CCl₂ = CH–CHF₂ liefern sollte, aber VIII entspricht. Für den Mechanismus der beschriebenen Umlagerung wird angenommen, daß durch Allylverschiebung IX entsteht: II $\xrightarrow{-\text{Cl}^-}$ CCl₂ = CCl–C⁺HCl → C⁺Cl₂–CCl = CHCl (IX), das dann mit SbF₃ reagiert. Die Bldg. von VI aus II durch Behandeln mit SbCl₅ konnte nicht beobachtet werden.

Versuche: III, aus II vom Kp. 186,7°, n_D²⁰ = 1,5333 (vgl. PRINS, J. prakt. Chem. 89. [1914.] 414) mit SbF₃ u. katalyt. Mengen SbCl₅ bei 54° u. Auffangen des Destillats in konz. HCl, Kp. 53,7°, Ausbeute 92%. Ohne SbCl₅ bei 140°, später bei 110°, entstehen 26% III, 21% IV, Kp. 97°, n_D²⁰ = 1,4253, 24% I, Kp. 114,4°, n_D²⁰ = 1,4452 u. ein Prod. vom Kp. 115–180°. — VIII, aus VII mit SbF₃ ohne SbCl₅ bei 100–110°, Kp. 89°, n_D²⁰ = 1,4150, Ausbeute 89%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1026–27. März 1948. Columbia, S. C., Halogen Chemicals Inc. u. Univ. of South Carolina, Dep. of Chem.) 179.425

N. B. Chapman und B. C. Saunders, *Phosphorhaltige Ester*. VI. Mitt. *Darstellung von Estern der Fluorophosphorsäure mittels Phosphoroxydichlorfluorid*. (V. vgl. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] 1948. 699.) Die Ester der *Monofluorophosphorsäure* (I) werden nach POFCl₂ + 2 ROH = POF(OR)₂ + 2 HCl dargestellt, wobei nur in Ausnahmefällen ein Amin zur HCl-Bindung gebraucht wird, u. auf ihre Toxizität hin untersucht. Neue vereinfachte Darstellungsmeth. für *Phosphoroxydichlorfluorid* aus *Phosphoroxytrichlorid* + SbF₃ u. SbCl₅ als Katalysator mit 20% Ausbeute. Allg. Darst. der Ester: Zu POFCl₂ wird unter Eiskühlung der betreffende Alkohol in 10–15% Überschuß zugetroppet, mitunter werden beide Stoffe vorher in der doppelten Menge trockenem Ae. gelöst. Nach 2–12std. Aufbewahren bei Temp. unter +5° wird HCl abgesaugt, mit getrockneter Luft abgeblasen u. /oder in Äthylätherlsg. mit trockenem NH₃-Gas gefällt. Nach einmaligem Fraktionieren ist die Verb. meist rein; verbliebener HCl wirkt bei der Dest. abbauend; bei den komplizierteren Verb. muß die Dest. unter O₂-Ausschluß oder in N₂ erfolgen. — *I-Diäthylester*, POF(OC₂H₅)₂, Kp.₇₆₀ 171°, Ausbeute 93%, spaltet mit 0,2 n NaOH in 4 Stdn. alles F ab; kräftig miot. wirksam. — *I-Diisopropylester*, POF(OC₃H₇)₂, Kp.₂₅ 84–85°; kann mit Wasserdampf dest. werden. F-Abspaltung erst nach 72 Stdn., 45% Ausbeute. Stärker miot. wirksam als vorstehendes. — *I-Di-n-propylester*, POF(OC₃H₇)₂, Kp.₂₀ 98–100°, 93% Ausbeute. — *I-Dicyclohexylester*, POF(OC₆H₁₁)₂, Kp._{0,3} 116°, 70% Ausbeute; unlösl. in W., nicht hydrolysierbar; völlige F-Abspaltung mit 0,2 n NaOH erst nach 90 Min. bei lebhaftem Rühren. Sehr stark tox. u. miot., Tod sämtlicher Versuchstiere bei 1 : 12500 in 10 Minuten. — *I-Di-(o-methylcyclohexyl)-ester*, POF(O·C₆H₁₀·CH₃)₂, Kp._{0,1} 120°, 60% Ausbeute. Viel weniger tox. als voriges. — *I-Di-(2-chloräthyl)-ester*, POF(O·C₂H₄Cl)₂, Kp.₁₅ 142–144°. Bei Stdn. während der Einw. nur vorübergehende Reizwrkg. auf Augen u. Nase. — *I-Di-(2-fluoräthyl)-ester*, POF(OC₂H₄F)₂, Kp.₁₃ 125–127°, 50% Ausbeute. 1 : 5000 nach 2std. Einw. mäßige Miosis. Weniger tox. als andere Derivv. des Fluoräthanol. — *I-Diphenylester*, POF(OC₆H₅)₂, Kp._{0,4} 115–118°, 60% Ausbeute; hydrolysebeständig, nicht toxisch. Darst. erfolgt bei Anwesenheit von 1,5 Mol Dimethylanilin. — *I-Di-(thioäthyl)-ester*, POF(SC₂H₅)₂, Darst. wie voriges, Kp.₁₅ 104–107°; nicht toxisch. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1010–14. Juli Cambridge, Univ., Chem. Labor.) 166.505

J. R. Catch, D. F. Elliott, D. H. Hey und E. R. H. Jones, *Halogenierte Ketone*. I. Mitt. Die Bromierung von Aceton und Methyläthylketon. Aceton u. Methyläthylketon (I) wurden in wss. Lsg. bei Ggw. von KClO_3 monobromiert. Die reinen isomeren Monobromverbb. aus I wurden durch sorgfältige Fraktionierung isoliert u. ihre Struktur durch Vgl. mit auf anderem Wege gewonnenem Material bewiesen. Umsetzung der Bromketone mit Anilin (II) unter milden Bedingungen führte zu kryst. Anilinketonen, die beim Kochen mit II Alkylindole bilden. Die Dampfdruckkurven von Brommethyläthylketon (III) u. Methyl-1-bromäthylketon (IV) sind angegeben.

Versuche: Bromierung von I bei mäßigen Temp. (50, dann 35–40°), Fraktionierung bei 150 mm Hg in einer Präzisionskolonne, IV, Kp_{150} 86,5–88°, III, Kp_{150} 103–105°. — Aus IV u. *K-Benzat* beim Erhitzen in Äthylalkohol Acetylmethylcarbinolbenzoat (Acetoinbenzoat), Kp_8 136–137°, $n_D^{19} = 1,5082$; Semicarbazon, F. 149°. Ident. mit dem durch Red. von Diacetyl mit Zn u. H_2SO_4 zu Acetoin u. Veresterung mit Benzoylchlorid gewonnenen Produkt. — Aus 6 g IV u. 5 cm³ II bei 20° Methyl-1-anilinoäthylketon (V), F. 54–55°; Semicarbazon, F. 190°. — 0,25 g V werden mit 2 cm³ II, das 0,5 g II-Hydrobromid enthält, 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, 2,3-Dimethylindol, F. 104 bis 105°. — Aus III, *K-Benzat* u. A. Propionylcarbinolbenzoesäureester, Kp_8 150–152°, $n_D^{14} = 1,5162$; Semicarbazon, F. 147°. — Aus III u. II Anilinomethyläthylketon (VI), F. 81°; Semicarbazon, F. 154°. — Aus VI beim Erhitzen mit II u. II-Hydrobromid 2-Äthylindol (VII), F. 46°. Da beim Mischen mit 3-Äthylindol (VIII), eine Fl. entsteht, muß



der Ringschluß nach Schema A u. nicht nach B verlaufen sein. (J. chem. Soc. [London] 1948. 272–75. März. London S. W. 7, Imperial Coll. of Science and Technology.)

320.604

J. R. Catch, D. H. Hey, E. R. H. Jones und Walter Wilson, *Halogenierte Ketone*. II. Mitt. Bromierung vom Methylpropyl- und Methylisopropylketon. (I. vgl. vorst. Ref.). Die Bromierung von Methylpropylketon (I) in wss. Medium bei Ggw. von KClO_3 gab die 2 erwarteten Monobromketone; dagegen konnte aus Methylisopropylketon (V) nur ein Bromierungsprod. (kein Brommethylisopropylketon!) isoliert werden. Brommethylpropylketon (IV) ließ sich leicht in ein Anilinderiv. umwandeln, konnte aber nicht zu einem Alkylindol cyclisiert werden, während andererseits das isomere Methyl-1-brompropylketon (III) beim Erhitzen mit Anilin (II) u. II-Hydrobromid leicht ein Methyläthylindol bildete.

Versuche: Durch Fraktionierung des Bromierungsgemisches aus I Methyl-1-brom-n-propylketon (III), Kp_{50} 78–78,5°, $n_D^{22} = 1,4563$, u. Brommethyl-n-propylketon (IV), Kp_{50} 92–92,5°, $n_D^{23} = 1,4620$. III wird mit konz. HNO_3 zu α -Brombuttersäure oxydiert. — Aus IV u. II Anilinomethyl-n-propylketon, F. 63–64°. — Aus III mit II u. III-Hydrobromid 3-Methyl-2-äthylindol, F. 65–66°, Kp_{34} 178°; Pikrat, F. 150–151°. — Aus III u. Thioharnstoff beim Erhitzen mit A. u. W. 2-Amino-4-methyl-5-äthylthiazolhydrobromid; freie Base, Kp_{19} 147–149°, $n_D^{20} = 1,5625$; Pikrat, F. 239° (Zers.). — Methyl-1-bromisopropylketon, Kp_{160} 83–84°, $n_D^{16} = 1,4590$, aus V. — 170 g Br₂ werden unter Kühlung langsam zu 24 g I gegeben, das Gemisch über Nacht stehen gelassen, 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt, in W. gegossen, überschüssiges Br₂ mit SO_2 entfernt. Tetrabrompentan-2-on, F. 57–58°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 276–77. März.) 320.604

J. R. Catch, D. F. Elliott, D. H. Hey und E. R. H. Jones, *Halogenierte Ketone*. III. Mitt. Herstellung von Brommethylketonen durch die Diazomethanreaktion. (II. vgl. vorst. Ref.). Herst. von 8 Brommethylketonen durch Umsetzung von Acylbromiden mit Diazomethan u. Zers. der Diazoketone mit HBr. — Äthylbrommethylketon (I), Kp 154–155°. — Propylbrommethylketon (II), Kp_{50} 92°. — Isopropylbrommethylketon, Kp_{50} 86°. — n-Butylbrommethylketon, Kp_{50} 108°. — Isobutylbrommethylketon, Kp_{50} 101–102°. — n-Amylbrommethylketon, Kp_{14} 96°. — 3-Chlorpropylbrommethylketon, Kp_{13} 114°. — Benzylbrommethylketon, $\text{Kp}_{0,2}$ 106°. — I u. II erwiesen sich als ident. mit den in den beiden vorhergehenden Arbeiten erwähnten Ketonen. — Farblose, stark tränenregende Fl., die

zum Nachdunkeln u. Verharzen neigen (MgO wirkt inhibierend). (J. chem. Soc. [London] 1948. 278. März.) 320.604

J. R. Catch, D. F. Elliott, D. H. Hey und E. R. H. Jones, *Halogenierte Ketone*. IV. Mitt. *Die Anwendung der Friedel-Crafts-Reaktion auf die Herstellung halogenerter aliphatischer Ketone*. (III. vgl. vorst. Ref.) Unter Verwendung von $AlCl_3$ als Kondensationsmittel u. in Abwesenheit anderer Lösungsm. als der Acylhalogenide wurde eine Reihe halogenerter Ketone aus Äthylen (I), Acetylen (II), Vinylchlorid (III), Di- u. Trichloräthylen (V) hergestellt. Die Rk. wurde unter kräftigem Rühren u., wenn nötig, mit überschüssigem Acylhalogenid durchgeführt. — Wenn auch zu erwarten war, daß das prim. Reaktionsprod. zwischen III u. Acylchlorid eher ein 2.2-Dichloräthylketon als das isomere 1.2-Dichloräthylketon sein würde ($CH_3COCl + CH_2:CHCl \rightarrow CH_3COCH_2CHCl_2 \rightarrow CH_3COCH:CHCl$), bestand hierüber bisher keine Klarheit, wahrscheinlich deshalb, weil die Dichloräthylketone spontan HCl abspalten. Es gelang nun leicht, bei der Rk. von *Chloracetylchlorid* u. III das verhältnismäßig beständige *Chlormethyl-2.2-dichloräthylketon* zu isolieren u. als verschieden von dem 1.2-Dichlorisomeren, das bei der Addition von Cl_2 an Chlormethylvinylketon entsteht, nachzuweisen. — *Methyl-2-chloräthylketon*, Kp.₁₅ 48°, aus I u. CH_3COCl . — *Chlormethyl-2-chloräthylketon* (IV), Kp._{2,5} 81°, aus I u. $CH_2ClCOCl$. — *Di-(2-chloräthyl)-keton*, Kp._{0,3} 74°, aus I u. CH_2ClCH_2COCl . — *Brommethyl-2-chloräthylketon*, Kp.₁ 81°, aus I u. $CH_2BrCOCl$. — *Chlormethyl-2-bromäthylketon*, Kp._{0,4} 80°, aus I u. $CH_2ClCOBr$. — *Brommethyl-2-bromäthylketon*, Kp._{0,1} 77°, aus I u. $CH_2BrCOBr$. — *1-Chloräthyl-2-chloräthylketon*, Kp._{1,5} 64–65°, aus I u. $CH_3CHClCOCl$. — *1-Chloräthyl-2-bromäthylketon*, Kp.₁ 78°, aus I u. $CH_3CHClCOBr$. — *Chlormethyl-2-chlorvinylketon*, Kp.₁₀ 71–74°, aus II u. $CH_2ClCOCl$. — *Brommethyl-2-chlorvinylketon*, Kp.₂ 65–68°, aus II u. $CH_2BrCOCl$. — *Chlormethyl-2-bromvinylketon*, Kp.₁₁ 80°, aus II u. $CH_2ClCOBr$. — *Brommethyl-2-bromvinylketon*, Kp._{2,5} 80–85°, aus II u. $CH_2BrCOBr$. — *Methyl-2-chlorvinylketon*, Kp.₁₀₀ 74°, aus III u. CH_3COCl . — *Chlormethyl-1.2.2-dichloräthylketon*, Kp._{1,2} 92°, F. 28°, aus III u. $CH_2ClCOCl$. — *Chlormethyl-1.2.2-trichloräthylketon*, Kp.₃ 92–94°, aus $CHCl:CHCl$ u. $CH_2ClCOCl$; gibt mit Semicarbazidacetat in A. das Semicarbazon von *Chlormethyl-1.2-dichlorvinylketon*, F. 142°, u. mit Hydroxylamin das *Oxim*, F. 118°, dieses ungesätt. Ketons. — Aus IV u. Diäthylamin bei n. Temp. *Chlormethylvinylketon*, Kp.₁₀₇ 84°, leicht polymerisierbar. Behandlung mit Cl_2 bei -10° gibt ein Trichlorketon, wahrscheinlich *Chlormethyl-1.2-dichloräthylketon*, Kp._{0,6} 61°. — 50 g $AlCl_3$ werden in 30 Min. in ein Gemisch von 60 g CCl_3COCl u. 130 g V eingerührt, das Gemisch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, auf Eis gegossen, in Ae. aufgenommen u. destilliert. Neben einer Fraktion vom Kp.₁ 80 erhält man *Heptachlorbutan-2-on*, F. 182°, von schwach campherartigem Geruch. (J. chem. Soc. [London] 1948. 278 bis 281. März.) 320.604

Glenn R. Zellars und Robert Levine, *Alkaliamidkondensationen*. I. Mitt. *Die Verwendung von $LiNH_2$ bei der Synthese gewisser β -Ketoester und symmetrischer β -Diketone*. Die Kondensation von verschiedenen Ketonen mit Kohlendäthyloxyd (I) zu β -Keto-carbonsäureäthylestern u. die Acylierung der Ketone mit aliph. oder arom. Estern zu symm. β -Diketonen wird mittels $LiNH_2$ ausgeführt. — Beispiele: *n-Butyrylessigsäure*- bzw. *Isovalerylessigsäure*- bzw. β -Keto- β -(2-thienyl)-propionsäure- bzw. *Benzoylelessigsäure*-äthylester aus *Methyl-n-propyl-* bzw. *Methylisobutylketon* bzw. *2-Acetylthiophen* bzw. *Acetophenon* u. I. — *Acetylaceton*, *Dipropionylmethan*, *Di-n-butyrylmethan*, *Diisovalerylmethan*, *Dicaproylmethan* bzw. *Dibenzoylmethan* aus *Aceton* u. *Essigsäureäthylester*, bzw. *Methyläthylketon* u. *Propionsäureäthylester*, bzw. *n-Buttersäureäthylester* u. *Methyl-n-propylketon*, bzw. *Isovaleriansäureäthylester* u. *Methylisobutylketon*, bzw. *Capronsäureäthylester* u. *Methyl-n-amylketon*, bzw. *Benzoesäureäthylester* u. *Acetophenon*. (J. org. Chemistry 13. 160–63. Jan. 1948. Pittsburgh 13, Pa., Univ., Dep. of Chem.) 320.793

A. Uffer und E. Schlittler, *Eine neue Methode zur Reduktion eines Amids zum Amin mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen*. Die Red. von Säureamiden zu Aminen mit gleicher C-Atom-Anzahl erfordert im allgemeinen energ. Bedingungen u. gelingt oft nur mit schlechten Ausbeuten, wenn man katalyt., elektrolyt., mit Na u. Alkoholen oder über die Thioamide vorgeht. Nunmehr wurde gefunden, daß Säureamide sich in einfacher Weise zu Aminen durch *Lithiumaluminiumhydrid* (I) red. lassen. Bei langen Reaktionszeiten werden gelegentlich α,β -ständige Doppelbindungen hydriert, z. B. bei der Rk. α -Äthylcrotonsäureamid \rightarrow α -Äthylbutylamin.

Versuche: (alle FF. uncorr., Ausbeuten in Klammern): Methodik nach NYSTROM u. BROWN (C. 1948. I. 1098). *Triäthylamin*, durch Zutropfen von *N,N-Diäthylacetamid* in Ae. zu $LiAlH_4$ (I) in Ae., 20 Stdn., Kp. 89° (50%) — *Äthylpropylamin*, aus *Propionsäureäthylamid* + I, 20 Stdn. (53%), Kp. 78°; *Hydrochlorid*, $C_6H_{13}N \cdot HCl$, F. 222–223°. — α -Äthylbutylamin, aus α -Äthylcrotonsäureamid, 21 Stdn., 35°, Kp. 71–75°; *Pikrat*, $C_{12}H_{18}O_7N_4$,

F. 168—169°. — β -Phenoxyäthylamin, aus Phenoxyacetamid, das durch Ae. in das Reaktionsgefäß mit vorgelegtem LiAlH₄-Ae. aus einer Extraktionshülse extrahiert wurde, 20 Stdn., 35°, Kp.₁₂ 146—147° (80%); Pikrat, C₁₄H₁₄O₈N₄, F. 167—168°. — 3.4.5-Tri-methoxybenzylidimethylamin, aus 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuredimethylamid analog vorst., Kp.₁₀ 144—155° (54%); Pikrat, C₁₈H₂₀O₁₀N₄, F. 146—147°. — β -Phenyläthylamin, aus Phenyllessigsäureamid analog vorst., Kp.₁₂ 78—80°; Pikrat, C₁₄H₁₄O₇N₄, F. 167—168°. — Isoindolin, aus Phthalimid analog vorst., 28 Stdn., Kp.₁₀ 92°; Pikrat, C₁₃H₁₂O₇N₄, feine Nadeln, F. 192—193°. — (β -Pyridylmethyl)-diäthylamin, aus Nicotinsäurediäthylamid (Coramin), 16 Stdn., 35°, Kp.₁₂ 99—100° (55%); Pikrat, C₂₂H₂₂O₁₄N₈, F. 169—170°. — *N*-Äthyldekalhydroisochinolin, aus *N*-Acetyldekalhydroisochinolin, Kp.₁₂ 92—94° (84%); Hydrochlorid, C₁₁H₂₁N·HCl, F. 203—204° (Helv. chim. Acta 31. 1397—1400. 2/8. 1948. Basel, Ciba-A.G., Pharmazeut. Labor.) 197.1187

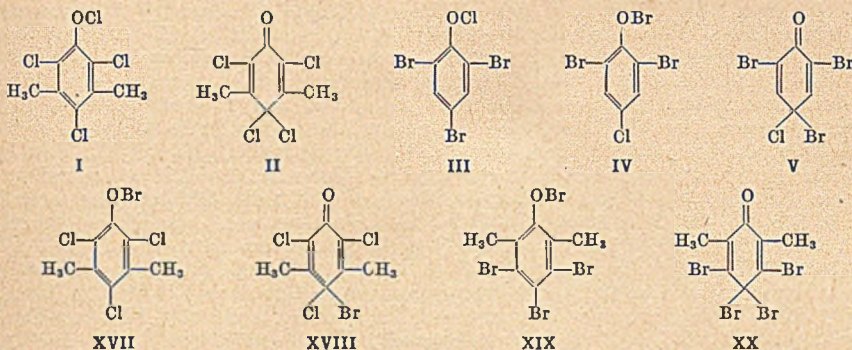
Freeman H. McMillan, *Umwandlung von Benzylamin in N-substituierte Thiobenzamide*. Beim Erhitzen von äquimol. Mengen an Benzylamin (I) u. S wurde *N*-Benzylthiobenzamid in 91%ig. Ausbeute gewonnen. WALLACH (Liebigs Ann. Chem. 259. [1890.] 300) berichtet dagegen, daß die Rk. von I u. S im geschlossenen Rohr bei 180° Thiobenzamid liefert. Dieser Widerspruch kann so erklärt werden, daß bei der vorliegenden unter Rückfluß durchgeführten Umsetzung reichlich NH₃ abgegeben wurde. Sie kann etwa so verlaufen: a) C₆H₅CH₂NH₂ + H₂NCH₂C₆H₅ \rightleftharpoons C₆H₅CH₂NHCH₂C₆H₅ + NH₃, u. b) C₆H₅CNH₂ + H₂NCH₂C₆H₅ \rightleftharpoons C₆H₅CNHCH₂C₆H₅ + NH₃. — Aus äquimol. Mengen von

$$\begin{array}{c} \text{I} \\ \text{S} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{I} \\ \text{S} \end{array}$$

I, Morpholin u. S Thiobenzoesäuremorpholid. (J. Amer. chem. Soc. 70. 868—69. Febr. 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Research Inst.) 320.1240

C. H. R. Elston, A. T. Peters und F. M. Rowe, *Halogenierung von m-5- und m-2-Xylenolen. Herstellung und Struktur gewisser Polyhalogen-m-5- und m-2-xylenole*. Nach LAUER (J. Amer. chem. Soc. 48. [1926.] 442) u. SSUKNEWITSCH u. BUDNITZKY (J. prakt. Chem. 138. [1933.] 22) scheint 2.2.4.6-Tetrachlor-1.3-dimethylcyclohexa-3.6-dien-5-on (IX) eher eine Hypohalitrstruktur (I) als eine halbchinoide Struktur (II) zu besitzen. Bei der Einw. von Cl-W. auf 2.4.6-Tribromphenol (VI) u. von Br-W. auf 4-Chlor-2.6-dibromphenol (VII) entstehen verschiedene Isomere C₆H₂OClBr₃, während sie nach der chinoiden Konfiguration V ident. sein müßten. Es treten also wohl auch die Hypohalitrformen III u. IV auf. Wie nun festgestellt wurde, entsteht bei der Chlorierung von VI 2.4.6-Tribromphenolchlorid (VIII), F. 125—130° (Zers.), das durch SO₂ in alkohol. Lsg. unter Verlust von Br u. Cl zu einem Gemisch von Trihalogenphenolen zersetzt wird. Andererseits gibt VII mit Br 4-Chlor-2.6-dibromphenolbromid, F. 99—100°, das zu VII zersetzt wird, also nur Br abgibt. Diese Ergebnisse werden so erklärt, daß Cl mit VI zu III reagiert, das sich zu V u. dann teilweise zu IV tautomerisiert. Br u. VII geben IV u. hieraus durch Tautomerisierung eine sehr kleine Menge V. III würde beim Abbau wahrscheinlich Cl verlieren, IV u. V dagegen Br. — Die Mischschmelzpunktskurve von VI u. VII bzw. ihren Methyläthern ist, weil sie nur geringe Depressionen aufweist, für die Identifizierung ungeeignet. — Nun wurden die Absorptionsspektren von VIII, IX u. 2.4.6-Trichlor-m-5-xylenol (X) in Cyclohexan mit denen von Phenol (XI) u. Benzochinon (XII) verglichen: es ergab sich eine Ähnlichkeit der Kurven von X u. XI sowie von IX u. XII. Auch die Kurve von VIII ähnelt der von XII; doch wird bei einer bestimmten Konz. eine Störung des BEERSCHEN Gesetzes beobachtet, was auf eine Strukturänderung hinweist. — 1 Mol. Cl₂ u. 1 Mol. 2.4.6-Tribrom-m-5-xylenol (XIII) bilden 2-Chlor-2.4.6-tribrom-1.3-dimethylcyclohexa-3.6-dien-5-on (XIV), F. 120—122°; 2,5 Moll. Cl₂ u. 1 Mol. XIII 2.2.4-Trichlor-6-brom-1.3-dimethylcyclohexa-3.6-dien-5-on (XV), F. 105°. Die Entfernung des labilen Halogens aus XIV bzw. XV (mit SO₂) führt zu 2-Chlor-4.6-dibrom-m-5-xylenol (XVI), F. 164°, bzw. 2.6-Dichlor-4-brom-m-5-xylenol, F. 165—166°. Br reagiert nicht mit XVI. Aus Br u. X eine sehr instabile Verb., wahrscheinlich 2.4.6-Trichlor-m-5-xylenolbromid (XVII), F. 112°, neben geringen Mengen der tautomeren Form XVIII, die beim Kochen mit A. unter Abgabe von Br in X übergehen. — Chlorierung von 4.6-Dichlor-2-brom-m-5-xylenol ergibt IX (Austausch von Br gegen Cl). — Aus 4.5.6-Tribrom-m-2-xylenol (XXI) mit Br-W. eine Tetrabromverb., wahrscheinlich 4.5.6-Tribrom-m-2-xylenolbromid (XIX), F. 139—140°, neben geringen Mengen der chinoiden Form XX. Durch Abspaltung des labilen Br mit SO₂ gelangt man zu XXI, mit Zn-Staub u. W. zu XXI u. 4.5-Dibrom-m-2-xylenol. — Die Absorptionskurve von XIX entspricht dem chinoiden Typ (Umlagerung in Cyclohexanlsg.?). — Aus XIX u. wss. KJ-Lsg. ein rotes Addukt (F. 156—158°) von 2 Moll. XXI u. 1 Mol. 4.6-Dibrom-m-xylochinon. Aus Cl u. XXI in Essigsäure 4.5.6-Tribrom-m-2-xylenolchlorid, F. 60—61°, das in sd. A. oder mit Zn u. W. ein Gemisch von 4.5-Dibrom-m-2-xylenol u. XXI bildet. — Aus Br u. 5-Chlor-4.6-

dibrom-*m*-2-xylenol (XXII) 4.6-Dibrom-*m*-xylochinon (XXIII) u. ein Addukt vom F. 138 bis 140°, das ident. mit dem aus 2 Moll. XXII u. 1 Mol. XXIII synthetisierten Addukt



ist. (J. chem. Soc. [London] 1948. 367—70. März. Leeds, Univ., Clothworkers' Research Labor.) 320.1288

P. Oxley, M. W. Partridge und W. F. Short, *Amidine*. VIII. Mitt. *Die Darstellung von Amidinen aus Cyaniden, Ammoniak oder einem Amin und einem unsubstituierten oder substituierten Ammoniumsalz*. (VII. vgl. J. chem. Soc. [London] 1947. 1110; VI. C. 1948. I. 674.) Die Darst. von Amidinen durch Addition von NH₃ oder Aminen an Cyanide konnte bisher nur in einzelnen Fällen durchgeführt werden (vgl. z. B. DRP. 671785; C. 1939. I. 3800). Die Umsetzung führt im allgemeinen zu einem Gleichgewicht, das stark auf der Seite des Cyanids liegt. Da die Amidine stärker bas. sind als NH₃ oder ein Amin, gelingt es nach den Unterss. der Vff., durch Zugabe eines Ammoniumsalzes das Gleichgewicht zugunsten der Amidine zu verschieben, die als Amidinsalze aus dem Gleichgewicht

ausscheiden: $R \cdot CN + NHXY \rightleftharpoons R \cdot C(NH)NXY \xrightarrow{[NH_2, XY]Ac} [R \cdot C(NH)NHY]Ac + NHXY$. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung konnten aus *p*-Methylsulfonylphenylcyanid (I) u. Ammoniumbenzolsulfonat in einer NH₃-Atmosphäre bei 180° 83% *p*-Methylsulfonylbenzamidiniumbenzolsulfonat (II) erhalten werden. In einzelnen Fällen konnten auch mit Rhodaniden u. Chloriden gute Ergebnisse erzielt werden; ihre Wirksamkeit ist in gewissem Umfange von der Mischbarkeit mit dem geschm. Cyanid abhängig, wenn kein Lösungsm. angewendet wurde. — Vom Standpunkt dieser neuen Erkenntnisse wird die bei 220° in guten Ausbeuten verlaufende Addition von Ammoniumbenzolsulfonaten an Cyanide (I. vgl. J. chem. Soc. [London] 1946. 147), $R \cdot CN + [NH_2, XY]^+ ArSO_3^- \rightleftharpoons [R \cdot C(NH)NHY]^+ ArSO_3^-$, diskutiert. Sie ist von der Aminaddition verschieden u. schließt in ihrem Mechanismus keine therm. Spaltung der Ammoniumbenzolsulfonate ein. So entsteht z. B. aus einem Cyanid in Ggw. von Ammoniumbenzolsulfonat bei 180° in einer Dimethylaminatmosphäre das *N,N*-Dimethylderiv. als Hauptprod. u. analog in Ggw. von Dimethylammoniumbenzolsulfonat in einer NH₃-Atmosphäre das unsubstituierte Amidin als Hauptprodukt. Mit abnehmendem Gasvol. steigt die Ausbeute an *N,N*-dimethylsubstituierten Amidinen an.

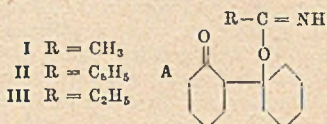
Versuche: *Trichloracetamidin*, C₂H₃N₂Cl₃, aus Trichloracetamid in Bzl. mit NH₃ bei 0° zunächst als Öl, F. 41—42°; *Pikrat*, C₈H₆O₂N₂Cl₃, gelbe Nadeln F. 273—275°. Anilin reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Trichloracetamid. — *N,N'*-Äthylendis-(trichloracetamidin), C₆H₃N₄Cl₆, analog mit Äthylendiamin aus Bzl., F. 97—98° (geringe Zers.); *Bispikrat*, C₁₈H₁₄O₁₄N₁₀Cl₆, aus Methanol Nadeln, F. 178° (Zers.); *Bis(toluol-p-sulfonat)*, C₂₀H₂₄O₆N₄Cl₆S₂, aus Isopropanol Platten, F. 254° (Zers.), aus W., F. 210°. — *N,N*-Pentamethylenbenzamidin, in 1,5%ig. Ausbeute aus Benzotrinitril u. Pikrat bei 180° im Rohr; *Pikrat*, F. 173—174°. — (F. F. WHITMONT). 3.6-Dioxy-*o*-phenylendinitril liefert mit alkoh. NH₃ ein Ammoniumsalz, C₆H₄O₂N₂, u. nicht das Diamidin (vgl. DREW u. KELLY, C. 1942. II. 1575); fluoresciert in wss. Lsg. blaugrün, liefert mit NaOH NH₃ u. reagiert nicht mit dem Reagens nach FULLER (Nature [London] 154. [1944.] 773), Zersetzungspunkt zwischen 200 u. 280°, ohne zu schmelzen. 3.6-Diacetoxy-*o*-phenylendinitril, C₁₂H₈O₄N₂, aus dem regenerierten Dinitril, F. 166—168° (vgl. THIELE u. MEISENHEIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 33. [1900.] 675), — 2.4.6-Tris(*p*-methylsulfonylphenyl)-1.3.5-triazin (III), C₂₄H₂₄O₆N₃S₃, aus I bei 180° in einer NH₃-Atmosphäre, Ausbeute 6,9%, 1,2% *p*-Methylsulfonylbenzamidiniumpikrat, aus A., F. 261 bis 262°; mit Harnstoff wurden 2% erhalten. 27,9% III entstehen aus *p*-Methylsulfonylbenzamidin (IV) bei 180° in einer NH₃-Atmosphäre neben 68,7% I. — 0,7% *N,N*-Dimethyl-

p-methylsulfonylbenzamidin als Pikrat vom F. 187—189° durch Einleiten von Dimethylamin in das geschm. I bei 180°. — 11% *N*-(2-Pyridyl)-*p*-methylsulfonylbenzamidin aus I u. 2-Aminopyridin bei 180°, F. 169—170°. — 24% *N,N*-(Pentamethylen)-*p*-methylsulfonylbenzamidin als Pikrat vom F. 199—199,5° aus I u. Piperidin bei 175—180° (18 Stdn.) im Rohr. — I reagiert nicht mit Anilin; *N*-Phenyl-*p*-methylsulfonylbenzamidin, F. 231°, wird nach dem Erhitzen auf 180° (3 Stdn.) unverändert wiedergewonnen. — *N*-Phenyl-2,4-dichlorbenzamidiniumbenzolsulfonat, C₁₉H₁₆O₃N₂Cl₂S, aus 2,4-Dichlorbenzotrinitril u. Aniliniumbenzolsulfonat bei 190°, aus W. Prismen, F. 183—183,5°; *N*-Phenyl-2,4-dichlorbenzamidin, C₁₃H₁₀N₂Cl₂, aus Bzn. Nadeln, F. 102°; Pikrat, C₁₀H₁₃O₂N₅Cl₂, F. 156,5°. Anilin reagiert nicht mit 2,4-Dichlorbenzotrinitril. — II aus I u. 1 Mol. Ammoniumbenzolsulfonat im NH₃-Strom bei 180°, F. 253°, Ausbeute 83%; die Ausbeuten betragen bei 153° (8,5 Stdn.) 42%, bei 153° (15,5 Stdn.) 65%, in Ggw. von Guanidiniumbenzolsulfonat (5 Stdn. bei 180°) 79%, in Ggw. von *N*-Methylpyridiniumbenzolsulfonat (15,5 Stdn. bei 160°) 65%, in Ggw. von Acetamid (2 Stdn. bei 180°) 30%, in Ggw. von Triäthylammoniumbenzolsulfonat (2 Stdn. bei 160°) Spuren, in Ggw. von NH₄Cl (2,5 Stdn. bei 180°) 15% IV u. in Ggw. einer Mischung von NH₄Cl u. Acetamid 43% IV (als *p*-Toluolsulfonat), neben 42% *p*-Methylsulfonylbenzamid, F. 226—227°, das durch Austausch entstanden ist: R·CN + [CH₃·C(OH):NH ⇌ CH₃·CO·NH₂] ⇌ R·C(NH)·O·C(CH₃):NH ⇌ [R·C(OH):NH ⇌ R·CO·NH₂] + R·CN. 74% *p*-Methylsulfonylbenzamidiniumchlorid aus I u. NH₄CNS im NH₃-Strom, F. 295° neben wenig III, 54% IV aus I bei 180° mit NH₄CNS u. Harnstoff, F. 201—202° (Zers.). 81% II mit 1 Mol. Ammoniummethansulfonat u. NH₃ bei 180° u. Behandeln des Reaktionsprod. mit wss. Ammoniumbenzolsulfonat, F. 253°. — Ammonium-*p*-oxybenzolsulfonat, C₆H₈O₄NS, aus den Komponenten, aus W. Platten, F. 270—272° (Zers.). Hieraus u. I mit NH₃ 18,3% IV, *p*-Toluolsulfonat, F. 293—294°. — *N,N*-Dimethyl-*p*-methylsulfonylbenzamidin, C₁₀H₁₄O₂N₂S, aus I, 1 Mol. Ammoniumbenzolsulfonat u. Dimethylamin bei 180° (3 Stdn.); Amidiniumchlorid, aus wss. Aceton (1:1) u. Eingießen in viel Aceton Platten, F. 274—275° (Zers.) neben 11,9% III u. 21,8% unverändertem I. Entsteht ebenfalls aus I, Dimethylammoniumbenzolsulfonat u. NH₃ bei 180° neben II, 10,3% III u. 11,1% unverändertem I; Pikrat, F. 185 bis 186°. Die Umsetzung von I mit Dimethylammoniumbenzolsulfonat bei 180° liefert die Ausgangsmaterialien zurück. — *N,N*-Dibenzyl-*p*-methylsulfonylbenzamidin, C₂₂H₂₂O₂S₂N, analog mit Benzylamin, aus Methanol Nadeln, F. 129—131°, Ausbeute 6,35%. — *p*-Nitrobenzamidin, C₇H₆O₂N₃, aus *p*-Nitrobenzotrinitril mit NH₃ u. Ammoniumbenzolsulfonat bei 180°, als Benzolsulfonat, F. 258—259°, Ausbeute 52% (vgl. ROULLER, Amer. chem. J. 47. [1912.] 483); entsteht auch aus I, Benzolsulfosäuremonohydrat u. Harnstoff. — 3,5-Dinitrobenzamidiniumbenzolsulfonat, C₁₃H₁₂O₇N₄S, analog bei 195° aus W., F. 265°, Ausbeute 61%. — 2,4-Dinitrobenzamidin, 2,4-Dichlorbenzamidin u. 2,6-Dimethoxybenzamidin entstanden in geringen Ausbeuten u. wurden nicht isoliert. — 4,4'-Diamidino- α , γ -diphenoxypropau, analog bei 210—212°, Chlorid, F. 294°, Ausbeute 48%. — 4,4'-Diamidinostilben, analog bei 270—275°, Dihydrochloridhydrat, C₁₆H₁₈N₄Cl₂·2H₂O, F. 372—375° (Zers.), Ausbeute 61%. — 2-Amidinopyrimidin, aus 2-Cyanopyridin, Ammoniumbenzolsulfonat u. Harnstoff bei 180°; Pikrat, aus Methanol, F. 207—208°, Ausbeute 24%. — Phenylacetamidin, aus Benzylecyanid, Ammoniumbenzolsulfonat u. NH₃ bei 195°, Benzolsulfonat aus W., F. 186°, Ausbeute 15%. — *N*-Cyclohexylphenylacetamidin aus Benzylecyanid, Cyclohexylamin u. NH₄Cl bei 180° (8 Stdn.); Chlorid, aus A., F. 303—304° (Zers.), Ausbeute 75%; 84% entstehen unter Verwendung von Cyclohexylammoniumchlorid (an Stelle von NH₄Cl), 8,8% mit Pyridiniumbenzolsulfonat in sd. Cyclohexylamin. — *N*-Cyclohexyl-1-amidino-*n*-heptan, aus *n*-Heptylcyanid, Cyclohexylamin u. Cyclohexylammonium-*p*-toluolsulfonat bei 190—195° (5 Stdn.), F. 200°, Ausbeute 12%. (J. chem. Soc. [London] 1948. 303—09. März. Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd., Res. Labor.) 179.1614

F. Bell und D. W. Waring, *Stilbencarbonsäuren*. Die Nitrile werden durch Erhitzen mit einer 10%ig. KOH-Äthylenglykollsg. leicht verseift. Beispiele: 3- u. 4-Monocarbonsäure; α ,4-; α ,4'- u. 4,4'-Dicarbonsäure; α ,4,4'-Tricarbonsäure. Diese Säuren werden zum Teil auch nach anderen (bekannteren) Verff. hergestellt. — α -Cyanostilben-4,4'-dicarbonsäure durch Erhitzen der Tricyanoverb. mit H₂SO₄+CH₃COOH während 8 Stdn. auf 140° oder durch alk. Hydrolyse von α -Cyanostilben-4,4'-dicarbonsäureäthylester, den man durch 18std. Alkoholyse der Tricyanoverb. mit HCl u. A. gewinnt. — Stilben-4,4'-dicarbonsäurechlorid, F. 223—224°. — Stilben-4,4'-dicarbonsäureanilid, F. 316—317°. — Stilben-3-carbonsäure, F. 194—195°, aus diazotierter 3-Aminobenzoesäure u. Zimtsäure nach MEERWEIN, BÜCHNER u. VAN EMSTER (C. 1939. II. 1665). — Stilben-2-carbonsäure in analoger Rk. aus Anthranilsäure nicht erhältlich. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1024 bis 1026. Juli. Belfast, Coll. of Technology.) 320.1895

Hermann Pines und V. N. Ipatieff, *Reaktion von Methylcyclopentan mit Propen in Gegenwart von $AlBr_3 + HBr$* . Es wurde untersucht, ob die Alkylierung von Methylcyclopentan (I) ohne Isomerisierung erfolgen kann, die sich im allg. in der Ausdehnung des Alkylpentamethylenrings zu einem Alkylhexamethylenring äußert. Da die isomerisierende Wrkg. von $AlBr_3 + HBr$ auf I bei n. Temp. erheblich ist, wurde die Alkylierung bei -42° ausgeführt. Propen (II) u. etwas HBr wurden in eine Suspension von $AlBr_3$ in I unter Rühren eingeleitet, das Prod. auf -76° unterkühlt u. in W. gegossen. Dest. u. Analyse ergaben folgendes: 50% I wurden unverändert wiedergewonnen; die höhersd. Prodd. bestanden aus einem KW-stoffgemisch, das überwiegend bei $153-160^\circ$ dest. u. der Umsetzung von äquimol. Mengen an I u. II entspricht. Das Prod. C_9H_{18} besteht, wie die leicht verlaufende Dehydrierung erwies, aus Alkylcyclohexanen. Oxydation der bei der Dehydrierung anfallenden arom. KW-stoffe mit verd. HNO_3 ergab zu ca 70% *o*-Tolylsäure; dies muß über *o*-Äthyltoluol aus 1-Methyl-2-äthylcyclohexan entstanden sein. Auch die höheren Fraktionen ($C_{12}H_{24}$ usw.) konnten zu Aromaten dehydriert werden, doch war die Identifizierung unmöglich. (J. Amer. chem. Soc. 70. 531-32. Febr. 1948. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co., Research Laborr.) 320.1966

Herman A. Bruson, Edward Riener und Thomas Riener, *Kondensation von Cyclohexanon mit Nitrilen*. Cyclohexanon kondensiert sich in Ggw. von $AlCl_3$ mit Nitrilen der Zus. R-CN zu kryst. Verb. A (Iminöthern von Cyclohexanonaldol). — Beim Verrühren einer Mischung von Acetonitril u. Cyclohexanon mit einer gekühlten Suspension von wasserfreiem $AlCl_3$ in CS_2 u. Zers. des Gemisches mit Eisw. wird die Verb. I, $C_{14}H_{23}O_2N$, F. 140° , erhalten. Sie bildet ein kryst. Monoxim, F. 163 bis 164° , u. Monosemicarbazon, F. $194-195^\circ$, löst sich bei n. Temp. in konz. HCl (aber nicht in W.) u. wird mit NaOH unverändert wieder ausgefällt. Bei der Dampfdest. in Ggw. von verd. H_2SO_4 wird N als NH_3 abgespalten u. ein öliges Destillat, 2-Cyclohexenylcyclohexanon, gewonnen. Diese Verb. läßt sich mit Acetonitril in Ggw. von $AlCl_3$ zu I umsetzen. — Aus Cyclohexanon mit Benzonitril in analoger Weise die Verb. II, $C_{19}H_{25}O_2N$, F. $120-121^\circ$, u. mit Propionitril die Verb. III, $C_{15}H_{25}O_2N$, F. $92-93^\circ$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 483-84. Febr. 1948. Philadelphia, Pa., Resinous Products & Chemical Co., Inc.) 320.2043



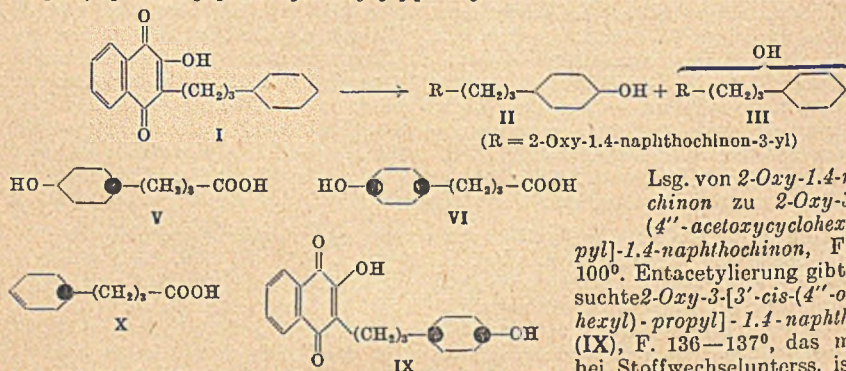
F. R. Whitt, *Wirkung von Metallen auf Benzaldehyd*. 100 g Fe-Pulver u. 160 g Benzaldehyd (I) wurden in einem 250-cm³-Kolben mit Luftkühler im Ölbad erhitzt, wobei die Luft durch alkal. Pyrogallol-Lsg. ferngehalten wurde. Dann wurde so weit wie möglich abdest. u. der Rückstand durch Zerbreehen des Kolbens gewonnen. Die Verss. von 10, 10½ u. 38 Stdn. Dauer ergaben: Bei Höchsttemp. von 180° bzw. 196° bzw. 232° wurden zurückgewonnen (in g): 75,9, 58,3, 2,0 I; 0, 0, 2,0 Toluol; rotgelbe Öle (II) vom Kp. bis 390° : 35,3, 38,7, 32,5 g, daraus durch Eiskühlung Krystalle: 9,9, 9,9, 6,3 g, aus denen isoliert wurden: 0,2, 1,7, 2,3 g Stilben; 0, 0, 0,2 g Dibenzyl; 5,2, 2,95, 0 g Desoxybenzoin; 1,7, 1,0, 0,42 g Benzoesäure. — Aus den Rückständen: 8,0, 3,6, 51,0 g Bzl.-lösl. Teere. Außerdem wurde etwas Anthracen gewonnen. — Eine Fraktion II vom Kp. $290-370^\circ$ bestand aus unreinen KW-stoffen (91,3% C u. 5,8% H). — Ein einige Stdn. mit Zn-Pulver erhitzter Vers. (Endtemp. 240°) glich dem 38-Stdn.-Vers. mit Fe. (J. Soc. chem. Ind. 67. 444. Dez. 1948. Nottingham, Univ. College.) 402.2395

H. Burton und P. F. Hu, *Die Synthese von einigen p-Arylsulfonylbenzaldehyden und verwandten Aldehyden und Ketonen*. (Vgl. C. 1948. I. 815; II. 596. 595) p-Tolylarylsulfone, die im Arylkern keinen durch CrO_3 angreifbaren Substituenten enthielten, wurden in einem Essigsäure-Essigsäureanhydrid- H_2SO_4 -Medium mit CrO_3 zu den Aldehyden oxydiert. 3,4-Dimethoxyphenyl-p-tolylsulfon (IX) ergab jedoch keinen 4-(3,4-Dimethoxyphenyl)-benzaldehyd. p-Phenylsulfonylbenzaldehyd (IV) wurde auch aus p-Phenylsulfonylbenzonitril (V) oder -benzanilid (VI) durch direkte Red. oder durch Red. des entsprechenden Iminochlorids mit äther. $SnCl_2 + HCl$ gewonnen. — p-Sulfamylbenzaldehyd (X) kann in mäßiger Ausbeute mit CrO_3 aus p-Toluolsulfonamid erhalten werden, ebenso aus p-Cyanobenzolsulfonamid mit STEPHENS Reagens. — Einige der von FULLER u. Mitarb. (J. chem. Soc. [London] 1945. 633) erwähnten Zwischenprodd. wurden ebenfalls hergestellt. Vff. erhielten p-Methylsulfonylacetophenon (II), dessen Herst. den genannten Autoren nicht gelang, aus p-Methylsulfonylbenzonitril (I) u. CH_3MgJ in Ae. + Bzl. mit 17%ig. Ausbeute, aus I u. C_6H_5MgBr p-Methylsulfonylbenzophenon (XIV) in guter Ausbeute, aus p-Phenylsulfonylbenzonitril u. CH_3MgJ glatt p-Phenylsulfonylacetophenon (XIII). — Für die Synth. von entsprechenden p-Alkylthioacetophenonen wurde die Möglichkeit untersucht, sie nach der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. oder der FRIES-Umlagerung unter Verwendung von Phenylthioacetat zu erhalten. Kein Keton wurde

erhalten. Dagegen lieferte *Thioanisol* (XII) *p*-Methylthioacetophenon (XI), das sich zu II oxydieren ließ.

Versuche: *p*-Chlorphenyl-*p*'-tolylsulfon (VII) aus *p*-Toluolsulfonylchlorid (III) u. Chlorbenzol in Ggw. von AlCl₃, F. 124°. — *p*-Methoxyphenyl-*p*'-tolylsulfon (VIII) aus III u. Anisol, F. 104–105°. — 3,4-Dimethoxyphenyl-*p*-tolylsulfon aus III u. Veratrol, F. 128°. — IV durch Oxydation von Phenyl-*p*-tolylsulfon mit CrO₃, oder aus V mit SnCl₂, oder aus dem aus VI mit PCl₅ erhaltenen Iminochlorid mit SnCl₂, F. 128–130°. — Aus VII 4-(*p*-Chlorphenylsulfonyl)-benzaldehyd, F. 154°, über das 4-(*p*-Chlorphenylsulfonyl)-benzylidencetat, F. 152°. — 4-(*p*-Methoxyphenylsulfonyl)-benzaldehyd aus VIII mit CrO₃ oder CrO₂Cl₂, F. 133–134°. — IX bleibt unverändert; bei der Behandlung mit sd., wss. KMnO₄-Lsg. entsteht eine geringe Menge 4-(3',4'-Dimethoxyphenylsulfonyl)-benzoesäure, F. 273°. — X, F. 118–120°. — XI, durch Erhitzen von XII mit Essigsäureanhydrid, CS₂ u. AlCl₃, F. 80°. — II aus I oder XI, F. 126°. — XIII, F. 136–137°. — XIV, F. 134 bis 136°. — *p*-Phenylsulfonylbenzophenon aus *p*-Phenylsulfonylbenzoylchlorid u. Bzl. in Ggw. von AlCl₃, F. 144°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 601–03. Mai. Leeds, Univ.)
320.2565

William G. Dauben und Raylene E. Adams, *Synthese von 2-Oxy-3-[3'-cis-(4''-oxycyclohexyl)-propyl]-1,4-naphthochinon*. Verschiedene 2-Oxy-3-alkyl-1,4-naphthochinone werden im menschlichen Organismus verändert. Ist die Alkylgruppe ein 3-Cyclohexylpropylrest (I), so können 2 Chinone, die Oxygruppen enthalten, II u. III isoliert werden. II, F. 155°, ist, wie seine Synth. aus γ -(*p*-Oxycyclohexyl)-buttersäure (V) zeigt, ein 2-Oxy-3-[3'-(4''-oxycyclohexyl)-propyl]-1,4-naphthochinon. Dieser Verbindungsreihe kann die *trans*-Konfiguration zugeordnet werden, da V durch Hydrierung von γ -(*p*-Oxyphenyl)-buttersäure (IV) in bas. Lsg. über RANEY-Ni erhalten wird. III ist opt. inakt., enthält eine sek. OH-Gruppe u. schm. bei 112°. Da es somit das *cis*-Isomere von II sein könnte, wurde dieses Isomere synthetisiert. — Fraktionierung des Hydrierungsprod. von IV gab neben der *trans*-Säure V 11% der *cis*-Säure VI. Ein Vers., V in VI durch Tosylierung in Pyridinlsg. u. Behandlung mit alkohol. Na-Acetatlsg. umzulagern, gab nur die ungesätt. Säure X. — γ -(*p*-Cyclohexanon)-buttersäure (VII), F. 81–82°, (*Semicarbazon*, F. 183–184°), wurde durch Oxydation von V mit K₂Cr₂O₇, Essigsäure, H₂SO₄ u. W. bei n. Temp. erhalten u. gab bei der Hydrierung mit PtO u. A. in Ggw. einer Spur CH₃COOH oder HCl neben V bis zu 20% VI. — Gemisch von V u. VI nach folgendem Verf.: Anisol + Bernstein-säureanhydrid \rightarrow β -(*p*-Anisoyl)-propionsäure \rightarrow γ -(*p*-Methoxyphenyl)-buttersäure \rightarrow IV \rightarrow V u. VI. — VI wird in *cis*- γ -(*p*-Acetoxycyclohexyl)-buttersäure, Kp.₂ 125° u. diese in das Säurechlorid (VIII), Kp.₁ 139–141°, übergeführt. Oxydation von VIII mit Na₂O₂ zu Di-[*cis*- γ -(*p*-acetoxycyclohexyl)-butyryl]-peroxyd, Zers. dieser Verb. in einer essigsauren



Lsg. von 2-Oxy-1,4-naphthochinon zu 2-Oxy-3-[3'-*cis*-(4''-acetoxycyclohexyl)-propyl]-1,4-naphthochinon, F. 99 bis 100°. Entacetylierung gibt das gesuchte 2-Oxy-3-[3'-*cis*-(4''-oxycyclohexyl)-propyl]-1,4-naphthochinon (IX), F. 136–137°, das mit dem bei Stoffwechselunters. isolierten III nicht ident. ist. IX ist bei der Prüfung nach der Antirespirationsmeth. nach FRESER völlig inakt., während II u. III definierte Wrkg. zeigen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1759–62. Mai 1948. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.)
320.2636

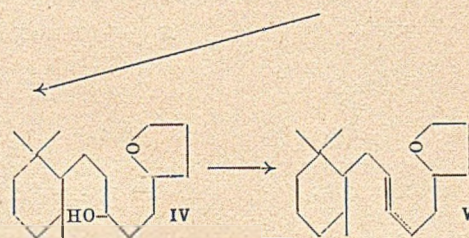
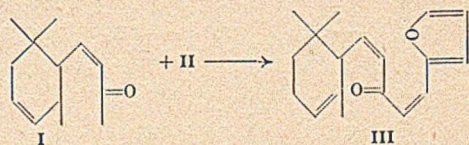
W. W. Koslow, *Über die Hydrolyse von Anthrachinondisulfonsäuren*. Wie Anthrachinonmonosulfonsäuren (I) (vgl. C. 1948. II. 960) hydrolysieren sich im Glasrohr durch H₂SO₄ oder W. bei 230–290° auch Anthrachinondisulfonsäuren (II) (sowohl α,α' - wie β,β' -Verbb.) u. ihre Na-Salze, u. zwar äußerst verschiedenartig; je näher die 2 Sulfogruppen zur CO-Gruppe stehen, desto schwerer u. eindeutiger läßt sich eine Sulfogruppe hydrolysieren (analog dem Verh. in Kalkschmelzen). Beim 6std. Erhitzen in 80%ig. H₂SO₄ verhalten sich II prinzipiell wie andere aromat. Sulfonsäuren (nur bei schärferen. der Bldg. von II entsprechenden Bedingungen) unter Bldg. von Anthrachinon (III)

oder α - bzw. β -I. HgSO_4 -Zusatz erleichtert die Rk., ermöglicht sie zuweilen schon bei 190–200° u. gewöhnlichst (je nach Konz., Dauer u. Temp.) den Abbau von α - α' -II zu III, von α - β - u. β - β' -II zur β -Sulfonsäure. Der Abbau in W. erfolgt (wie bei I) zu *Oxyanthrachinonsulfonsäuren* u. *Dioxyanthrachinonen*. Die Hydrolyse der Na-Salze geht bes. in W. 2–2,5 mal langsamer als bei II, gleichartig nur in einigen Fällen bei Anwendung von ca. stöchiometrischen Mengen der Salze u. 0,5–0,25%ig. H_2SO_4 .

Versuche: Man erhitzt jeweils 0,925 g *Anthrachinondisulfonsäuren* (II) in 25 cm³ H_2SO_4 oder H_2O . — 2,6-Disulfonsäure gibt mit 80%ig. H_2SO_4 erst bei 260° β -*Anthrachinonsulfonsäure* (IV) u. *Anthrachinon* (III), bei 290° (6 Stdn.) bis 20% IV, mit 10%ig. HgSO_4 -Zusatz bis 40% IV u. 20% III. In W. entsteht bei 260° *Oxyanthrachinonsulfonsäure* (V), bei 290° (9 Stdn.) bis 45% V u. 20% IV. — 2,7-Disulfonsäure reagiert schwieriger: in 80%ig. H_2SO_4 (290°, 6 Stdn.) bis 10%, in 10%ig. HgSO_4 bis 20% IV, in W. (290°, 9 Stdn.) bis 30% V. — 1,6-Disulfonsäure: in 80%ig. H_2SO_4 (230°, 6 Stdn.) bis 60%, in Ggw. von 5% HgSO_4 bis 80% IV; in 50%ig. H_2SO_4 bis 20% IV u. 30% 1,6-V (50% unveränderte 1,6-II); in 0,5%ig. H_2SO_4 bis 80% V. In W. Beginn bei 230°, bei 260° in 3 Stdn. bis 80%, in 6 Stdn. bis 98% V. — 1,7-Disulfonsäure: schwieriger als zuvor, in W. bei 260° in 6 Stdn. bis 50% V, bei weiterem Erhitzen dazu bis 20% IV. — 1,8-Disulfonsäure: Hydrolyse in 10–80%ig. H_2SO_4 relativ gering, wenig α -*Anthrachinonsulfonsäure* (VI), *Oxyanthrachinon* (VII) u. III; bei höheren Konz. (260°, 6 Stdn.) etwas 1,8-*Dioxyanthrachinon* (VIII) u. 1,8-V. Eindeutiger u. quantitativer in 0,25%ig. H_2SO_4 (260°, 6 Stdn.): 98% reine 1,8-V, F. 253°. In 80%ig. H_2SO_4 + 10% HgSO_4 (vom II-Gewicht) (230°, 6 Stdn.) bis 80% III u. 15% VI. In W. bei 230° bis 35% 1,8-V u. 6,5% VI, bei 260° bis 75–80% 1,8-V; Hydrolyse schneller u. vollständiger bei längerer Dauer u. höherer Verdünnung (40 cm³ Wasserzusatz); bei 290° bis 48% VIII + α -VII. — 1,5-Disulfonsäure: in H_2SO_4 u. W. vielseitiger Abbau als bei anderen II, aber unter keinen Bedingungen eine eindeutige Hydrolyse durchführbar. In 0–80%ig. H_2SO_4 Ersatz einer oder beider Sulfongruppen durch H u. durch OH; in 50–80%ig. H_2SO_4 bis 20% 1,5-V u. je 40% VII u. III. In W. (260°, 6 Stdn.) bis 50% VI neben 1,5-V, 1,5-*Dioxyanthrachinon*, α -VII u. III. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 281–84. 11/7. 1948. Moskau, Chem.-technol. Mendelejew-Inst.) 391.2806

M. Stoll und A. Rouvé, *Synthese hydroaromatischer Epoxyde*. I. Mitt. (α -*Tetrahydrofurylmethyl*)-2[4]-*tetrahydrojonen*-2[2?]. Es sollen Epoxyde synthetisiert werden, deren hydroaromat. Rest einer wichtigen Klasse von Geruchsträgern, z. B. derjenigen der *Jonone*, angehört. α -*Jonon* (I) wurde verwendet, weil vielleicht der Geruch von *Sclareol* (VI) (RUZICKA u. JANOT, *Helv. chim. Acta* 14. [1931.] 647) von Spuren eines Epoxyds ähnlicher Struktur herrühren konnte. — Durch alk. Kondensation von I mit *Furfural* (II) entsteht

III u. hieraus durch katalyt. Red. der gesätt. Epoxyalkohol IV. Therm. Zers. seines Stearinsäureesters liefert leicht (α -*Tetrahydrofurylmethyl*)-2[4]-*tetrahydrojonen*-2[2?] (V) (die Lage der Doppelbindung wurde nicht bestimmt), farb- u. geruchloses Öl, dem VI seinen Geruch nicht verdanken kann.



Versuche: Kondensation von I u. II mit Na-Äthylat in absol. A. zu III, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Kp._{0,025} 160–164°. Nicht sehr einheitliches *Semicarbazon* $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$, teils kristallin, teils ölig. — Hydrierung von III in Ggw. von Ni zu IV, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, Kp._{0,01} 142–144°. — Veresterung von IV mit Stearinsäure in Ggw. von wenig Benzolsulfonsäure; Zers. des öligen Esters mit Al- u. Cu-Bronze bei 150–280° gibt V, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}$, Kp._{0,01} 108–111°. (*Helv. chim. Acta* 31. 849–52. 30/4. 1948. Genf, Firmenich & Co. [Successeurs de Chuit, Naef & Cie.] 320.2875

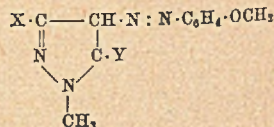
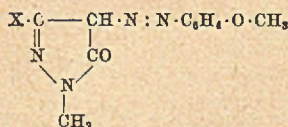
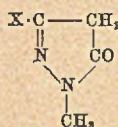
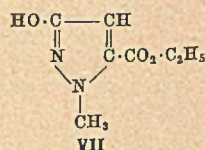
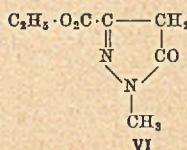
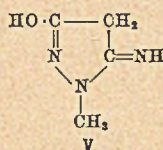
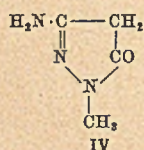
Howard D. Hartough und Alvin I. Kosak, *Die Acylierung von Thiophen und Furan unter Verwendung von BF_3 -Katalysatoren*. Man verwendet 0,03–0,075 Mol. BF_3 -Komplex mit Ae., Methanol oder Essigsäure pro Mol. Essigsäureanhydrid als Acylierungsmittel (Ausbeute 70%). Mit Acetylchlorid ist die Ausbeute gering, mit Benzoylchlorid beträgt sie ca. 22%. Mit 1 Mol. BF_3 bildet 2-*Acetylthiophen* (I) ein in der Seitenkette acyliertes *Triacetylthiophen*. — 2-*Acetylfuran* (II) in Methanol mit BF_3 in 46%ig. Ausbeute. —

I, Kp._s 87—88°. — 2-Benzoylthiophen, F. 56,5—57°. — „2-Triacetylthiophen“ aus 0,33 Mol. I, 1 Mol. Essigsäureanhydrid (95%ig) u. 0,84 Mol. BF₃-Ätherat bei 38—55°, F. 176—177°. Oxydation mit KMnO₄ zu Thiophen-2-carbonsäure, F. 127—128,5°. — II, F. 30—32°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 867. Febr. 1948. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Laborr., Res. & Development Dep.) 320 2910

Corwin Hansch und William A. Blondon, *Katalytische Synthese von Heterocyclen*. I. Mitt. *Katalytische Synthese von Thionaphthenen in der Dampfphase*. Unterss. über Ringschluß von o-Alkylthiophenolen zu Thionaphthenen unter H₂-Abspaltung u. Verwendung von verschied. Katalysatoren (Cr₂O₃ oder Mo-Sulfid auf Tonerde; Pt-Kohle usw.), unter denen sich Cr₂O₃ bes. bewährte. Als Nebenrk. tritt eine Hydrierung der Thiophenole zu KW-stoffen u. H₂S auf.

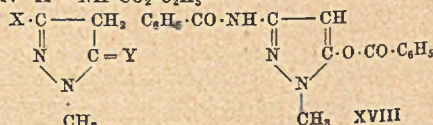
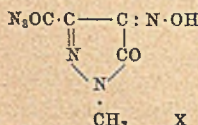
Versuche: o-Äthylthiophenol (durch Umsetzung von Äthylbenzol u. Chlorsulfonsäure zum entsprechenden Sulfonylchlorid u. Red. desselben mit Zn u. H₂SO₄), Kp.₇₃₀ 207 bis 209°, → Thionaphthen. — o-(n-Propyl)-thiophenol, Kp.₇₃₀ 219—221°, → 2-Methylthionaphthen (I), F. 51—52°. — o-Isopropylthiophenol, Kp.₇₃₀ 225—227°, → 3-Methylthionaphthen(?). — I auch durch Umsetzung von α-(o-Carboxyphenylmercapto)-propionsäure mit Na-Acetat in Essigsäureanhydrid unter CO₂-Abspaltung zu 2-Methyl-3-oxylthionaphthen u. Red. dieser Verb. mit Zn in Essigsäure. — UV-Absorptionsspektren. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1561—63. April 1948. Claremont, Calif., Pomona Coll., Chem. Dep.) 320.2920

Bruce Graham, H. D. Porter und A. Weissberger, *Untersuchung von Pyrazolverbindungen*. VIII. Mitt. *Synthese und Acylierung von Pyrazolonen, die sich von Hydrazin und Methylhydrazin ableiten*. (VII. vgl. WEISSBERGER, PORTER u. GREGORY, C. 1945. II. 646.) Aromat, Hydrazine u. die in der vorangehenden Arbeit (l. c.) als Malonsäuremonoimino-diäthylester, [C₂H₅O·C(:NH)·CH₂·CO₂·C₂H₅], formulierte, von GLICKMAN u. COPE (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 1017) als β-Amino-β-äthoxyacrylsäureäthylester [C₂H₅O·C(NH₂):CH·CO₂·C₂H₅] (I) erkannte Verb. bilden die entsprechenden β-Imino-β-[β-R-hydrazino]-propionsäureäthylester [R·NH·NH·C(:NH)·CH₂·CO₂·C₂H₅] II u./oder 1-R-3-Aminopyrazolon-(5) (III). Da II in 80—90%ig. Ausbeute entsteht, folgt, daß die =C(NH₂)·O·C₂H₅-Gruppe von I bevorzugt reagiert u. daß das β-N-Atom der aromat. Hydrazine bisher ist als das α-N-Atom. Letzterwähnte Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß aromat. Hydrazine ausschließlich in β-Stellung acyliert werden (FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 190. [1878.] 125). Dagegen werden aliphatic. Hydrazine zunächst an dem stärker bas. α-N-Atom acyliert (MICHAELIS u. HADANEK, Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1909.] 3286; SIDGWICK, „The Organic Chemistry of Nitrogen“, 2. Aufl., Oxford Press, New York, N. Y., 1937. 378) neben geringer Acylierung in β-Stellung (FOLPMERS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 34. [1915.] 34). Methylhydrazin gibt mit I zwei isomere Verb., V vom F. 180—182° (47%) u. IV vom F. 192—194° (6%). Beide

VIII X = CO·NH·NH₂XI X = CO₂·C₂H₅XIII X = CO·N₃XVI X = NH₂; Y = OIX X = CO·N₃XII X = CO·NH·NH₂

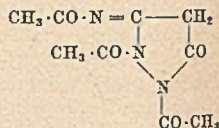
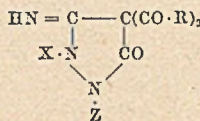
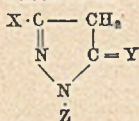
XIV X = N·CO

XVII X = OH; Y = NH

XV X = NH·CO₂·C₂H₅XX X = NH·CO·C₆H₅; Y = OXXI X = NH₂; Y = O; C₆H₅ statt CH₃XXIV X = NH·C₆H₅; Y = OXIX X = O·CO·C₆H₅; Y = N·C·OC₆H₅XXII X = OH; Y = N·CO·C₆H₅XXIII X = OH; Y = NH; C₆H₅ statt CH₃XXV X = OH; Y = N·C₆H₅

Isomeren bilden lösl. Farbstoffe im Oxydationsfilmstreifenfest u. bei der Kondensation mit p-Nitrodimethylanilin (WEISSBERGER u. PORTER, C. 1945, I. 773), wohingegen die mit V isomeren 1-aryl- oder 1-heterocycl. substituierten 3-Oxy-pyrazolon-(5)-imide keine Farbrk. geben. Da das höherschm. Isomere mit Nitrosodimethylanilin mehr Farbstoff liefert als die niedriger schm. Verb., wird es als *1-Methyl-3-aminopyrazolon-(5)* (IV) u. das niedriger schm. Prod. als *3-Oxy-1-methylpyrazolon-(5)-imid* (V) aufgefaßt. Das aus Methylhydrazin u. Oxalessigester erhaltene Prod. kuppelt im Filmstreifenfest, so daß ihm Struktur VI (u. nicht VII) zukommt. Bei Verss., aus dem Hydrazid VIII das Azid IX zu erhalten, gelang es nur, Spuren des Azids zu fassen, weil HNO₂ mit der 4-Stellung des Pyrazolringes reagiert (vgl. die Einw. von HNO₂ auf 3-Acetylhydrazinopyrazolon-(5), KUFFERATH, J. prakt. Chem. 65. [1901.] 336); mit überschüssiger HNO₂ entsteht in guter Ausbeute X. Das in 4-Stellung geschützte *1-Methyl-3-carbäthoxy-4-[4'-methoxybenzolazo]-pyrazolon-(5)* (XI) liefert über das Hydrazid XII das Azid XIII u. daraus durch CURTIUSschen Abbau über die Zwischenprodd. XIV u. XV *1-Methyl-3-amino-4-[4'-methoxybenzolazo]-pyrazolon-(5)* (XVI). Die eingangs erwähnten Umsetzungsprodd. von Methylhydrazin mit I wurden mit 4-Methoxybenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Das höher schm. Pyrazolderiv. (F. 192—194°) lieferte bei dieser Rk. einen roten Farbstoff (F. 172—174°), der in jeder Beziehung mit XVI ident. ist; das niedriger schm. Isomere (F. 180—182°) gibt einen hellgelben Farbstoff (F. 240—242°), ident. mit XVII. Durch Benzoylierung von IV u. V mit 2 Mol Benzoylchlorid in Pyridin erhält man die Dibenzoylderiv. XVIII u. XIX, die in verd. Na₂CO₃-Lsg. unlösl. sind u. mit alkoh. KOH bei Zimmertemp. eine C₆H₅-CO-Gruppe hydrolysieren. Die aus IV entstandene Monobenzoylverb. XX gibt auf dem Filmstreifen einen Magenta-Farbtön, das aus V erhaltene Deriv. XXI gibt in der Testlsg. einen sehr leicht lösl. blauen Farbstoff. Dieser Unterschied im Farbest, der bei den 1-Phenylderiv. XXII u. XXIII so ausgesprochen ist u. bei den 1-Methylderiv. IV u. V geringer ist, wird wieder verstärkt, wenn die 1-Methylpyrazolone eine C₆H₅-Gruppe am 3-Amino-N (XXIV) oder am 5-Amino-N (XXV) aufnehmen. Auch bei der Kondensation von α -Carbäthoxyacetothioacetanilid mit Methylhydrazin entstehen 2 Isomere: *1-Methyl-3-anilinopyrazolon-(5)* (XXIV) (Ausbeute 11%) u. *1-Methyl-3-oxypyrazolon-(5)-anil* (XXV) (Ausbeute 2%). — IV u. V bilden sich auch bei der Umsetzung von Methylhydrazin mit Cyanessigester in Abwesenheit von Alkalilauge in 29- bzw. 26%ig. Ausbeute. Hydrazin liefert unter gleichen Bedingungen nur *Cyanacetylhydrazid* (quantitativ) u. Phenylhydrazin nur *Cyanacetylphenylhydrazid* (10%). Aus den beiden letztgenannten Verb. werden in Ggw. von Alkalilauge *3-Aminopyrazolon-(5)* (XXVI) u. *1-Phenyl-3-oxypyrazolon-(5)-imid* (XXIII) erhalten. Phenylhydrazin gibt mit Cyanessigester in Ggw. von 2 Mol Na-Athylat *1-Phenyl-3-aminopyrazolon-(5)* (XXII), während die beiden anderen Hydrazine nur ungefärbte Prodd. entstehen lassen. Dieses unterschiedliche Verh. dürfte mit der hohen Basizität des Methylhydrazins zu erklären sein. Wahrscheinlich reagiert die CN-Gruppe mit dem reaktionsfähigeren α -N-Atom unter Bldg. von CH₂-N(NH₂)-C(NH)-CH₂-CO₂-C₂H₅, das sich sogleich zu V cyclisiert; IV wird vermutlich über das Zwischenprod. CH₂-N(NH₂)-CO-CH₂-CN entstehen. Beim Kochen von 3-Aminopyrazolon-(5) mit Acetanhydrid erhielten HEPNER u. FAJERSZTEJN (Bull. Soc. Chim. ind. 4. [1937.] 854) 2 isomere Triacetylderiv., denen sie auf Grund ihres Verh. gegen HNO₂ u. sd. W. die Formeln XXVII (R = CH₃) (*5-Oxo-3-imino-1.4.4-triacetylpyrazolidin*) u. XXVIII (R = CH₃) (*5-Oxo-3-imino-2.4.4-triacetylpyrazolidin*) zuerteilten. Von denselben Autoren wurde ein bei 183° schm. Tribenzoylderiv. (XXVII; R = C₆H₅) (*5-Oxo-3-imino-1.4.4-tribenzoylpyrazolidin*) beschrieben. Das von Vf. durch Cyclisierung von Cyanacetylhydrazid sowie durch Umsetzung von I mit Hydrazin erhaltene Prod. XXVI schm. bei 214—215° u. gibt 2 Triacetylderiv. vom F. 202 u. 130°. Beide Triacetylverb. geben bei milder Hydrolyse dasselbe Monoacetylderiv. vom F. 227°, das in 3%ig. Sodalsg. lösl. ist u. mit p-Nitrosodimethylanilin kuppelt. Aus dem höher schm. Triacetylderiv. entsteht beim Behandeln mit Piperidin eine Diacetylverb. vom F. 195°, die sich in 3%ig. Sodalsg. löst u. mit p-Nitrosodimethylanilin kuppelt. Das niedrigerschm. Isomere liefert mit Piperidin bei Zimmertemp. das Monoacetylderiv. vom F. 227°. — Die den beiden Triacetylderiv. von HEPNER u. FAJERSZTEJN (l. c.) zuerteilten Formeln XXVII u. XXVIII sind unhaltbar, weil die leichte Hydrolyse aller 3 Acetylgruppen es unwahrscheinlich macht, daß 2 derselben am Pyrazolring in 4-Stellung haften. Außerdem schließt die Kupplungsrk. des Monoacetylderiv. (F. 227°) u. des Diacetylderiv. (F. 195°) diese Möglichkeit ebenfalls aus. Die Formeln XXIX u. XXX kommen ebenfalls nicht in Frage, weil diese Verb. dann in verd. Sodalsg. lösl. sein u. mit p-Nitrosodimethylanilin Kupplungsprodd. liefern müßten. Somit bleiben für die beiden Triacetylverb. nur die Formeln XXXI u. XXXII (R = CH₃). Beide Isomeren liefern bei der Hydrolyse demzufolge *3-Acetaminopyrazolon-(5)* (XXXIII; R = CH₃). Die Diacetylverb. vom F. 195° wird als *3-Acetamino-1-acetylpyrazolon-(5)* (XXXV; R = CH₃) aufzufassen sein, weil die damit isomere Verb. XXXIV nicht mit

p-Nitrosodimethylanilin kuppelt (WEISSBERGER, PORTER, l. c.). Der Triacetylverb. vom F. 202° kommt demnach die Struktur des *1-Acetyl-3-acetamido-5-acetoxy*pyrazols (XXXI; R = CH₃) u. der isomeren Verb. vom F. 130° die des *1-Acetyl-3-acetoxy*pyrazolon-(5)-*acetyl*imids (XXXII) zu. In analoger Weise erteilen Vff. dem Tribenzoylderiv. vom F. 185° auf Grund seines Verh. bei der Hydrolyse u. der Löslichkeit des Monobenzoylderiv. vom F. 205° in Sodalsg. sowie der Möglichkeit zur Bldg. eines Kupplungsprod. die Struktur XXXII (R = C₆H₅), dem Monobenzoylderiv. Struktur XXXIII (R = C₆H₅) u. dem Dibenzoylderiv. Struktur XXXIV (R = C₆H₅) zu. Bei der Benzoylierung von 3-Aminopyrazolon-(5) in Pyridin erhält man ein Tribenzoylderiv. vom F. 161°, das beim Behandeln mit verd. NaOH zu XXXIII (R = C₆H₅) [*3-Benzamidopyrazolon-(5)*] hydrolysiert wird. Mit 1 Äquivalent Pyridin entsteht das in Na₂CO₃-Lsg. lösl. Dibenzoylderiv. XXXV (R = C₆H₅) [*1-Benzoyl-3-benzamidopyrazolon-(5)*]. Daraus folgt, daß die Tribenzoylverb. vom F. 161° als *1-Benzoyl-3-benzamido-5-benzoyloxy*pyrazol (XXXI; R = C₆H₅) anzusehen ist.



XXXVI X = NH₂; Y = O; Z = H

XXVII X = H; Z = CO · R

XXXIX

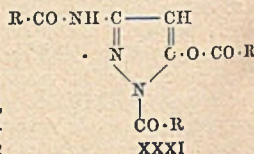
XXX X = N(CO · CH₃)₂; Y = O; Z = CO · CH₃
XXXII X = O · CO · R; Y = N · CO · R; Z = CO · R

XXVIII X = CO · R; Z = H

XXXIII X = NH · CO · R; Y = O; Z = H

XXXIV X = OH; Y = N · CO · R; Z = CO · R

XXXV X = NH · CO · R; Y = O; Z = CO · R

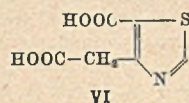
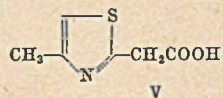
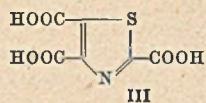
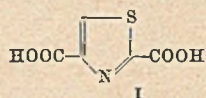


Versuche: *1-Methyl-3-aminopyrazolon-(5)* (IV), C₄H₇ON₃, aus äquimol. Mengen Methylhydrazin u. β-Amino-β-äthoxyacrylsäureäthylester (I) in absol. A., Nadeln, F. 192 bis 194° (im geschlossenen Röhrchen), 190° (bei langsamem Erhitzen im offenen Röhrchen); Ausbeute 6%. — *1-Methyl-3-oxypyrazolon-(5)-imid* (V), C₄H₇ON₃, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Prismen, F. 192—194°; Ausbeute 47%. Entsteht auch, ohne IV, aus Methylhydrazin u. Cyanessigester in W. in Form zollanger Prismen aus absol. A.; Ausbeute 29%. — *1-Methyl-3-carbäthoxy*pyrazolon-(5) (VI), C₇H₁₀O₃N₂, aus Methylhydrazin u. Oxallessigester in Bzl. (Ausbeute 41%) oder aus Methylhydrazinsulfat u. dem Na-Salz des Oxallessigesters in verd. A. (Ausbeute 68%), Nadeln aus W., F. 148—150°. — *1-Methylpyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-hydrazidhydrochlorid* (VIII), C₅H₈O₂N₄ + HCl, aus VI u. 42%ig. Hydrazinhydratlsg. u. nachfolgendem Versetzen mit konz. HCl, Krystalle aus W., F. 253—255°; Ausbeute 46%. — *1-Methylpyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-azid* (IX), C₅H₅O₂N₅, aus VIII u. NaNO₂ in W. bei 0°, hellgelbe Krystalle, verbrennt rasch bei 113°. — *1-Methyl-4-isonitrosopyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-azid* (X), C₅H₃O₃N₆, aus VIII u. NaNO₂ in W. unterhalb 0°, gelber Nd., explodiert bei 112°. — *1-Methyl-3-carbäthoxy-4-[4'-methoxybenzolato]-pyrazolon-(5)* (XI), C₁₄H₁₆O₄N₄, aus VI u. 4-Methoxybenzoldiazoniumchlorid in wss. Pyridin bei 0°, orangefarbene Krystalle aus A., F. 125—127°. — *1-Methyl-4-[4'-methoxybenzolato]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-hydrazid* (XII), C₁₂H₁₄O₃N₆, aus XI u. 42%ig. Hydrazinhydratlsg., roter Farbstoff, F. 212—214°; Ausbeute 60%. — *1-Methyl-4-[4'-methoxybenzolato]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-azid* (XIII), C₁₂H₁₁O₃N₇, aus XII, NaNO₂ u. konz. HCl in wss. Dioxan, explodiert bei 120°. — *1-Methyl-4-[4'-methoxybenzolato]-pyrazolon-(5)-isocyanat-(3)* (XIV), C₁₂H₁₁O₃N₅, aus XIII beim Kochen mit absol. A., Krystalle aus Dioxan, F. 253—255°. — *1-Methyl-3-carbäthoxyamino-4-[4'-methoxybenzolato]-pyrazolon-(5)* (XV), C₁₃H₁₇O₄N₅, aus XIV bei 20std. Kochen mit absol. A., hellorangerote Krystalle aus A., F. 181—182°. — *1-Methyl-3-amino-4-[4'-methoxybenzolato]-pyrazolon-(5)* (XVI), C₁₁H₁₃O₂N₅, aus XV beim Erwärmen mit 10%ig. NaOH auf dem Wasserbad oder aus IV beim Kuppeln mit Benzoldiazoniumchlorid in NaOH, mattrote Krystalle aus A., F. 172—174°. — *1-Methyl-3-oxo-4-[4'-methoxybenzolato]-pyrazolon-(5)-imid* (XVII), C₁₁H₁₃O₂N₅, aus V u. Benzoldiazoniumchlorid in wss. Pyridin bei 0°, hellgelbe Krystalle aus A., F. 240—242°. — *1-Methyl-3-benzamido-5-benzoyloxy*pyrazol (XVIII), C₁₈H₁₅O₃N₃, aus IV (0,010 Mol) u. Benzoylchlorid (0,021 Mol) in Pyridin auf dem Wasserbad, Krystallpulver aus A., F. 146—148°; Ausbeute 60%. — *1-Methyl-3-benzoyloxy*pyrazolon-(5)-*benzoyl*imid (XIX), C₁₈H₁₅O₃N₃, analog vorst. Verb., Pulver, F. 150—153°; Ausbeute 60%. — *1-Methyl-3-benzamidopyrazolon-(5)* (XX), C₁₁H₁₁O₂N₃, aus XVIII beim Behandeln mit wss.-alkoh. KOH, Krystalle aus A., F. 215° (Zers.); Ausbeute 65%. — *1-Methyl-3-oxypyrazolon-(5)-benzoylimid* (XXI), C₁₁H₁₁O₂N₃, aus XIX u. wss.-alkoh. NaOH, Krystalle aus A., F. 243—249°. — β-Cyanessigsäurephenylhydrazid, aus Cyanessigsäuremethylester

u. Phenylhydrazin in Dioxan auf dem Wasserbad; Ausbeute 10%. — *3-Aminopyrazolon-(5)* (XXVI), C₃H₅ON₃, aus Cyanacethydrizid beim Kochen mit NaOCH₃-Lsg. oder aus I u. Hydrazinhydrat in sd. A., elfenbeinfarbene Nadeln aus W., F. 214—215° (Zers.); Ausbeute 71%. — *1-Acetyl-3-acetamino-5-acetoxyppyrazol* (XXXI; R = CH₃), C₉H₁₁O₄N₃, aus XXVI u. Acetanhydrid auf dem Wasserbad, Flocken aus n-Propanol, F. 202—203°; Ausbeute 36%. Liefert bei der Hydrolyse XXXIII (R = CH₃); Ausbeute 60%. — *1-Acetyl-3-acetoxyppyrazol-5-acetylimid* (XXXII; R = CH₃), C₉H₁₁O₄N₃, als Nebenprod. bei der Darst. von XXXI (s. o.), Nadeln aus Cyclohexan + Bzl., F. 131—132° (9%). — *3-Acetaminopyrazolon-(5)* (XXXIII; R = CH₃), C₈H₇O₂N₃, aus vorst. Verb. bei der Einw. von NaOH unter Eiskühlung, Nadeln aus Methanol, F. 227—228° (Zers.); Ausbeute 75%. — *1-Acetyl-3-acetaminopyrazolon-(5)* (XXXV; R = CH₃), C₇H₉O₃N₃, durch tropfenweise Zugabe von Piperidin in Isopropylalkohol zu einer Lsg. von XXXI (R = CH₃) in Isopropylalkohol + Dioxan, Körner aus Dioxan, F. 193—195°; Ausbeute 86%. — *1-Benzoyl-3-benzoyloxyppyrazol-(5)-benzoylimid* (XXXII; R = C₆H₅), nach HEPNER u. FAJERSZTEJN (l. c.), Nadeln aus Isopropylalkohol, F. 185—186°; Ausbeute 25%. Liefert bei der Hydrolyse XXXIII (R = C₆H₅) (s. u.). — *1-Benzoyl-3-oxypyrazolon-(5)-benzoylimid* (XXXIV; R = C₆H₅), C₁₇H₁₃O₃N₃, bei tropfenweiser Zugabe von Piperidin + Dioxan zu einer Lsg. von XXXII (R = C₆H₅) in Dioxan auf dem Wasserbad, federartige Krystalle aus n-Propanol, F. 175—176°. — *1-Benzoyl-3-benzamido-5-benzoyloxyppyrazol* (XXXI; R = C₆H₅), C₂₄H₁₇O₄N₃, aus XXVI u. Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad, Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 161—163°; Ausbeute 57%. — *3-Benzamidopyrazolon-(5)* (XXXIII; R = C₆H₅), C₁₀H₉O₂N₃, aus XXXI (R = C₆H₅) bei der Einw. von wss.-alkoh. NaOH, Krystallpulver aus Methanol, F. 205—206°; Ausbeute 80%. — *1-Benzoyl-3-benzamidopyrazolon-(5)* (XXXV; R = C₆H₅), C₁₇H₁₃O₃N₃, aus XXXI (R = C₆H₅) beim Kochen mit Piperidin in Isopropylalkohol, Mikrokrystalle aus 95%ig. A., F. 171—172°; Ausbeute 43%. — *1-Methylpyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-amid*, C₅H₇O₂N₃, aus VI beim Aufbewahren mit 28%ig. NH₃OH, Nadeln aus W., sintert oberhalb 230°; wird leicht bromiert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 983—88. März 1949. Rochester 4, N. Y., Kodak Res. Labor.)

117.3079

H. Erlenmeyer, J. Junod, W. Guex und M. Erne, *Über Carbonsäuren des Thiazols*. (Über Thiazol-2.4.5- u. -4.5-carbonsäuren vgl. ERLÉNMEYER, C. 1948. II. 301; 1943. I. 1050; 1937. I. 4098.) Thiazol-2.4-dicarbonssäure (I) wurde aus Brombrenztraubensäureäthylester u. Thiooxaminsäureäthylester (II) über den I-Diäthylester nach dessen Verseifung mit alkoh. KOH erhalten. I geht beim Erwärmen auf 140° oder in HCl-Lsg. in Thiazol-4-carbonsäure (IV) über. — Die Kondensation von Chloroacessigsäurediäthylester mit II führt zu Thiazoltricarbonssäuretriäthylester (III-Triäthylester). Dieser liefert mit alkoh. KOH das III-Trikaliumsalz, das mit konz. HCl in das III-Monokaliumsalz, mit 60%ig. H₂SO₄ in freie III übergeht. Aus dem III-Triäthylester wurde mit NH₃ das III-Triamid, aus diesem mit P₂O₅ das III-Trinitril bereitet. Beim Erhitzen geht III stufenweise in Thiazol-4.5-dicarbonssäure u. IV über. — Ferner wird die Darst. der 4-Methylthiazol-2-essigsäure (V) u. die Thiazol-4-essigsäure-5-carbonsäure (VI) beschrieben. V wird durch Kondensation von Chloraceton mit dem Thioamid des Malonsäuremonoäthylesters (VII) über den V-Äthylester gewonnen. Der dazu benötigte VII entsteht durch Erhitzen von Cyanessigester mit H₂S u. etwas KOH (als Katalysator) unter Druck. Beim Erhitzen über den F. oder über 70° in wss. Lsg. liefert V 2.4-Dimethylthiazol, mit NH₃ das V-Amid, mit N₂H₄·H₂O das V-Hydrazid, mit (C₂H₅)₂NH unter Druck das V-Diäthylamid. — VI-Diäthylester entsteht aus Chloracetontricarbonssäurediäthylester mit Thioformamid in Äther. Mit kalter methanol. KOH geht der VI-Diäthylester in 5-Carbomethoxythiazol-4-essigsäure über, die beim Erhitzen CO₂ abspaltet unter Bldg. von 4-Methylthiazol-5-carbonsäuremethyl ester. Mit heißer alkoh. KOH liefert der Diäthylester VI, die durch Erhitzen zu Thiazol-4-essigsäure decarboxyliert wird.

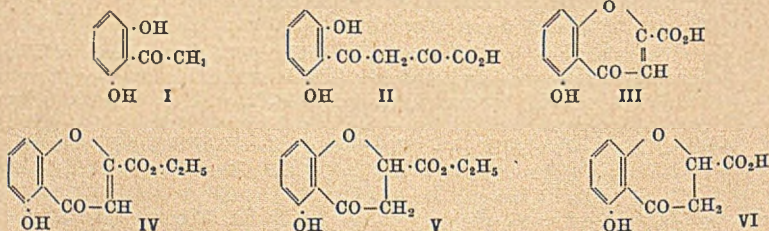


Versuche (Ausbeuten in Klammern): Thiazol-2.4-dicarbonssäurediäthylester, C₉H₁₁O₄NS, aus Brombrenztraubensäureäthylester (M. AEBERLI, Dissertation, Basel 1948) u. Thiooxaminsäureäthylester (II), bis zum Ende der HBr-Entw. u. dann noch 1 Stde. auf dem Wasserbad, nach Abtrennung des S u. wiederholter Vakuumdest., Kp₁ 149—150°, Krystalle aus Ae. + PAe., F. 43—44° (47%). — Dikaliumsalz der Thiazol-2.4-dicarbonssäure (I), C₈H₆ON₂SK₂, durch Eindampfen von I mit wss. alkoh. KOH, Blättchen aus W. + A., dann wss. Methanol (60%). — Monokaliumsalz, aus vorst. in W. mit Eisessig durch Ausfällen mit Alkohol. — I, C₅H₃O₄NS, aus vorst. oder zweitvorst. mit konz. HCl, CO₂-Abspaltung ohne

Schmelzen bei 140° zu *Thiazol-4-carbonsäure* (IV), Krystalle aus Amylalkohol, F. u. Misch-F. 194°. — *Monoammoniumsalz* der I, aus I mit wss. NH₃ in Eisessig. — *Thiazoltricarbonsäurediäthylester* (III-Triäthylester), C₁₂H₁₆O₆NS, aus II u. Chlorolessigsäurediäthylester, 95°, ½ Stde., nach viermaligem Destillieren, Kp._{0,01} 126—130°, dickes gelbes Öl (50,3%). — *III-Trikaliumsalz*, C₈O₆NSK₃, aus vorst. in A. mit KOH, 95°, Nadeln aus W. (75,8%). — *III-Monokaliumsalz*, C₈H₂O₆NSK, aus vorst. in W. mit 20%ig. HCl bei -18°, Braunfärbung oberhalb 200°, kein Schmelzpunkt. — *III*, aus zweitvorst. mit 60%ig. H₂SO₄, 0°, Krystalle aus A., F. 174° (Decarboxylierung zu Thiazol-4.5-dicarbonensäure, F. 175°), dann F. 193° (F. der IV); wird in warmer HCl zu Thiazol-4.5-dicarbonensäure, Krystalle aus W., F. 175°, decarboxyliert. — *Triamid*, C₈H₆O₃N₃S, aus dem Ester mit bei 0° NH₃-gesätt. A., 3 Stdn., 120°, gelbliche Blättchen aus viel Nitrobenzol, Zers. über 200° (88%). — *Trinitril*, C₆N₄S, aus vorst. durch Sublimation mit P₂O₅ bei 10⁻³ mm/200°, Krystalle aus Methanol, F. 127°, färbt sich am Licht blau. — *Malonsäuremonoäthylesterthioamid* (VII), C₅H₇O₂NS, aus einer bei -10° mit H₂S gesätt. Lsg. von K in A. mit Cyanessigeste, 1—2 Stdn., 60—70° u. dreimaliger Wiederholung des H₂S-Einleitens u. Erwärmens, Schuppen aus A. bei -15°, F. 78—79°, leicht lösl. in Ac., A., Bzl., schwer in Ligroin, spaltet mit W. H₂S ab. — *4-Methylthiazol-2-essigsäurediäthylester* (V-Äthylester), C₈H₁₁O₄NS, aus vorst. mit Chloraceton in A. + Ae. (1:1) bei maximal 60°, 1 Stde., vorteilhafter aus roher VII-Lsg., Neutralisation mit alkoh. HCl, nach Zufügen von Chloraceton 2 Stdn. 50—55°, gelbliches Öl, Kp.₁₂ 130—134°, Kp.₁₈ 130°. — *V*, aus vorst. mit alkoh. KOH, 1 Stde., nach Abscheidung als K-Salz mittels Ae. (F. 200°, Zers. aus diesem mit konz. HCl, Nadeln aus Ac., F. 90—91° (CO₂-Entw.) (70%). — *Amid*, C₆H₅ON₂S, aus dem Äthylester mit doppelter Menge 25%ig. wss. NH₃, Nadeln aus absol. A. oder Bzl., F. 130—132°. — *Hydrazid*, C₆H₅ON₂S, aus dem Äthylester durch Schütteln mit Hydrazinhydrat bis zur klaren Lsg., feine Nadeln aus Bzl., F. 99—100°. — *Diäthylamid*, C₁₀H₁₆ON₂S, aus *V* über das rohe, mit SOCl₂ bereitete Säurechlorid mit (C₂H₅)₂NH in Bzl., 1 Stde., 95°, gelbes Öl, Kp.₁₂ 170—180°, Ausbeute gering; *Pikrat*, F. 120—122°; ferner aus dem Äthylester mit Diäthylamin, 24 Stdn., 140°, Öl, Kp.₁₃ 176—178°, lösl. in W. u. Säuren; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. u. Misch-F. 120 bis 122°. — *Thiazol-4-essigsäure-5-carbonsäurediäthylester* (VI-Diäthylester), C₁₀H₁₃O₄NS, aus dem aus Acetondicarbonsäurediäthylester u. SO₂Cl₂ nach J. M. SPRAGUE (C. 1947. 1462) gewonnenen Chloracetondicarbonsäurediäthylester mit überschüssiger äther. Thioformamidlg. durch langsames Abdest. des Ae., dann ½ Stde. 95°, hellgelbes Öl, Kp.₁₁ 171° (35,3%). — *5-Carbomethoxythiazol-4-essigsäure*, C₇H₇O₄NS, aus vorst. durch Erwärmen mit methanol. KOH über das ausfallende K-Salz (53%) nach dessen Behandlung mit konz. HCl in wss. Lsg., Krystalle aus Bzl., F. 147—148° (83%); spaltet bei 155—200° CO₂ ab unter Bldg. von *4-Methylthiazol-5-carbonsäuremethylester*, nach Sublimation bei 13 mm/150° Krystalle aus Ae., F. u. Misch-F. 74—75°. — *Thiazol-4-essigsäure-5-carbonsäure* (VI), C₈H₅O₄NS, aus dem Diäthylester durch Aufsd. in wss. alkoh. KOH, Krystalle aus W., F. 189—190° (83%); geht beim Erhitzen auf 190—195°, 20 Min., über in *Thiazol-4-essigsäure*, Krystalle aus Bzl., nach Sublimation bei 125°/14 mm F. u. Misch-F. 132 bis 134° (Helv. chim. Acta 31. 1342—49. 2/8. 1948. Basel, Univ., Anstalt für anorgan. Chem.)

197.3139

Charles I. Jarowski, William J. Moran und Betty Jane Cramer, *Versuchte Synthese von β-2.6-Dioxybenzoyl- und β-2.4.6-Trioxybenzoylacrylsäuren*. Um den Einfl. von o-ständigen OH-Gruppen auf die bakterio-stat. Wrkg. von β-Aroylacrylsäuren festzustellen, wurde versucht, die in der Überschrift genannten Säuren zu synthetisieren. Statt der gewünschten Säuren wurden 2-Carboxychromanone erhalten. Bei der Kondensation von I mit Oxalsäurediäthylester in Ggw. von Na-Äthylat entsteht II, das beim Kochen mit Essigsäure + konz. HCl III liefert. Letztgenannte Verb. wurde verestert u. danach zu V reduziert. Durch Erhitzen von V mit 10%ig. NaOH entstand VI. Bei der Umsetzung von Phloroglucin mit Maleinsäureanhydrid in Ggw. von AlCl₃ erhält man 5.7-Dioxy-γ-chromanoncarbonsäure-(2). Die beiden erhaltenen Säuren sind im Gegensatz zu den stark gefärbten β-Aroylacrylsäuren fast farblos u. ohne Einfl. auf Bakterien.



Versuche: 5-Oxy-2-carboxy- γ -chromon (III), C₁₀H₆O₅, bei der Umsetzung von 2,6-Dioxyacetophenon mit Oxalsäurediäthylester in Ggw. von Na-Äthylat in Xylol + Ae. bei 20—25° u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden; das rote ölige Reaktionsprod. (II) wird 1 Stde. mit Essigsäure + konz. HCl gekocht, hellgelbe Krystalle aus 75%ig. Essigsäure, F. 264°; Ausbeute 46%. — 5-Oxy-2-carbäthoxy- γ -chromon (IV), C₁₂H₁₀O₅, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 148°; Ausbeute 76%. — 5-Oxy-2-carbäthoxy- γ -chromanon (V), C₁₂H₁₂O₅, aus IV bei der Red. mit H₂ in Ggw. von Ni-Katalysator unter 30 lbs Druck, gelbe Krystalle aus absol. A., F. 72—74°; Ausbeute 44%. — 5-Oxy-2-carboxy- γ -chromanon (VI), C₁₀H₆O₅, aus V beim Erhitzen mit 10%ig. NaOH auf 75°, graue Krystalle aus 95%ig. A., F. 101°; Ausbeute 54%. — 5-Oxy-2-carbomethoxy- γ -chromanon, C₁₁H₁₀O₅, aus VI u. Diazomethan in Ae., Krystalle aus Methanol, F. 78,5°; Ausbeute 63%. — 5,7-Dioxy-2-carboxy- γ -chromanon, C₁₀H₆O₆, durch Zugabe von AlCl₃ zu einer Mischung aus Phloroglucin, Maleinsäureanhydrid u. Nitrobenzol bei 10—30°, fast farblose Krystalle aus W., F. 262,5° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 944—46. März 1949. Vick Chem. Comp., Res. Labor.) 117.3255

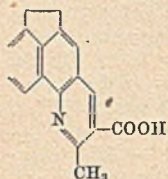
Lewis R. Fibel und Paul E. Spoerri, Die Synthese und Untersuchung von Pyridin- und Pyrazinanaloga von Salicylalen. Beschrieben wird die Darst. folgender heterocycl. Analoga der Salicylsäure: 2-Oxynicotinsäure, 3-Oxypicolinsäure, Chelidamsäure [4-Oxypyrindindicarbonsäure-(2.6)] u. 3-Oxypyrazinsäure. Ferner wurde 2-Mercaptonicotinsäure als Analogon der Thiosalicylsäure synthetisiert. 2-Oxynicotinsäure liefert weder ein Oxim, Phenylhydrazon, p-Nitro- noch 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Durch HOFMANNschen Abbau von Chinolinsäureimid mit NaOBr wurde 3-Aminopicolinsäure erhalten. Chelidamsäure gibt beim Verestern mit Methanol u. H₂SO₄ den Dimethylester in Form seines Monohydrats. Der von MEYER (Mh. Chem. 26. [1905.] 1311; 25. [1904.] 1193) durch Einw. von Diazomethan auf Chelidamsäure erhaltene Ester wird als *N*-Methylchelidamsäuredimethylester erkannt. Absorptionskurven der genannten Säuren u. ihrer Methylester in alkoh., salzsaurer u. alkal. Lsg. sind angegeben.

Versuche: 2-Oxynicotinsäure wurde auf folgendem Wege erhalten: Oxydation von 8-Oxychinolin zu Chinolinsäure mit rauchender HNO₃ u. Überführung in das Anhydrid mit Acetanhydrid. Bei der Einw. von NH₃ auf das Anhydrid in Methyläthylketon erhält man Chinolinsäure- α -monoamid, F. 176° (Zers.). Letztgenannte Verb. gibt beim HOFMANNschen Abbau 2-Aminonicotinsäure, die durch Diazotierung u. Verkochen der Diazonium-lsg. in 2-Oxynicotinsäure übergeht, Nadeln, F. 255°; Ausbeute 71%; Methylester, C₇H₇O₃N, Nadeln aus Bzl., F. 142—143°. — 2-Chlornicotinsäure, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit POCl₅ u. POCl₃ auf 135—140°, Krystalle aus W., F. 190—191°; Ausbeute 81%. — 2-Mercaptonicotinsäure, C₆H₅O₂NS, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit wss.-alkoh. NaSH auf 130—140°, hellgelbe Nadeln aus A., F. 260—261° (Zers.); Ausbeute 98%; Methylester, C₇H₇O₂NS, Krystalle, F. 204°. — 3-Aminopicolinsäure, aus Chinolinsäureimid beim Erhitzen mit NaOBr u. wss. NaOH auf dem Wasserbad neben 24,5% 2-Aminonicotinsäure, F. 210 bis 214°; Ausbeute 40%. — 3-Oxypicolinsäure, C₆H₅O₃N, aus vorst. Verb. durch Diazotieren u. Verkochen der Diazoniumsalz-lsg., Nadeln aus Methanol, F. 214—215° (Zers.). — Chelidamsäuremonohydrat, Prismen, F. 247—248° (Zers.); Dimethylestermonohydrat, C₈H₉O₅N + H₂O, Nadeln aus W., F. 165°. — *N*-Methylchelidamsäuredimethylester, C₁₀H₁₁O₅N, aus Chelidamsäure u. Diazomethan in Ae. unter Kühlung, Nadeln aus W., F. 128—129°. — *N*-Methylchelidamsäure, C₈H₉O₅N + H₂O, Krystalle aus W., F. 225 bis 228° (Zers.); wird beim Trocknen bei 136° wasserfrei. — 3-Oxypyrazinsäure, aus 3-Aminopyrazinsäure beim Diazotieren in schwefelsaurer Lsg. bei 10—17° u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden, gelbe Krystalle aus W., zers. sich bei 223—225°, ohne zu schm.; Methylester, C₆H₇O₃N₂, hellgelbe Krystalle, F. 148—149°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3908 bis 3911. Nov. 1948. Brooklyn, Polytechn. Inst., Dep. of Chem.) 117.3348

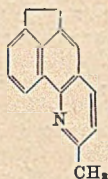
H. J. Barber, D. H. O. John und W. R. Wragg, Die Reduktion von 6-Methoxy-8-(4'-diäthylamino-1'-methylbutyliden)-aminochinolin. Die Red. dieser aus 6-Methoxy-8-aminochinolin (I) u. 1-Diäthylaminopentanon-(4) oder seinem Diäthylketal erhältlichen SCHIFFsehen Base zu Plasmochin (II) bereitet Schwierigkeiten, weil häufig der Pyridinring vor der Azomethinbindung hydriert wird. Die Rk. ist sehr empfindlich gegenüber geringfügigen Änderungen in den Ausgangsstoffen, Katalysatoren u. Reaktionsbedingungen u. führt trotz schnellen Ablaufs zur Bldg. von Nebenprodukten. Eine beträchtliche Verbesserung (80%ig. Ausbeute an II, bezogen auf I) u. reproduzierbare Resultate bringt die Verwendung eines ADAMS-Katalysators bei n. Temp. u. einem H₂-Druck von 450 lbs. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2282—83. Juni 1948. Dagenham, Essex, England, May & Baker Ltd., Res. Laborr.) 320.3395

W. J. P. Neish, Über die Reaktion zwischen 5-Aminoacenaphthen und Brenztraubensäure. Acenaphthen besitzt physiol. Aktivität, ist aber nicht carcinogen. Zur Prüfung der

krebsserregenden Wrkg. von 5-Aminoacenaphthen (I) hat Vf. die Rk. von I mit *Brenztraubensäure* (II) untersucht. Amine, die mit II leicht eine DOEBNERSche Rk. in vivo eingehen, sollten nach der Theorie des Vf. carcinogen sein; ein Beispiel dafür ist 2-Amino-fluoren. Auch bei I tritt Kondensation ein, die gebildete Cinchoninsäure III kann zu IV decarboxyliert werden. — I, aus Acenaphthen durch Nitrierung (\rightarrow 5-Nitroacenaphthen, gelbe Nadeln, F. 102 bis 104°) u. Red. der Nitroverb. mit alkal. Na-Hydrosulfit, nach MORGAN u. STANLEY (J. Soc. Chem. Ind. 43. [1924.] 343), cremefarbene Krystalle aus PAc., F. 106—108°; wird an der Luft rot, mit FeCl₃ grüne Färbung, beim Stehen dunkelblau. — 6-Methyl-(acenaphtheno-5'.4'.2.3-pyridin)-4-carbonsäure (III), C₁₇H₁₃O₂N, aus I u. II in A. beim Kochen am Rückfluß, orangebraun, F. 296° (Zers.); wird bei 292° schwarz,



III

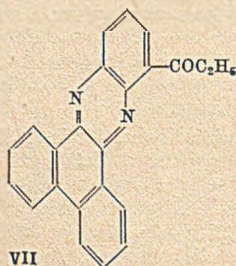


IV

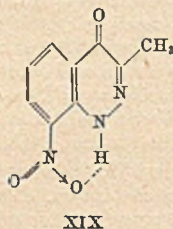
löst sich in HCl mit gelbgrüner Farbe, fluoresciert im sichtbaren Teil des Spektr. in A. blaugrün, im UV in A. purpurblau, in alkal. Lsg. blau. — 6-Methyl-(acenaphtheno-5'.4'.2.3-pyridin) (IV), C₁₇H₁₃N, aus III durch Erhitzen mit Soda, gelbe Krystalle aus A. mit W., F. 128—129°, fluoresciert in HCl-Lsg. blau. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 374—76. Juni 1948. Sheffield, Univ.) 218.3430

Robert W. Shortridge, 4-Phenyl-m-dioxan. (Vgl. auch A.P. 2 417 548; C 1948. II 447.) Die beste Ausbeute (88%) an 4-Phenyl-m-dioxan (I) gibt nach Unterss. des Vf. die PRINSK. Rk. von Styrol (II) mit 37%ig. wss. CH₂O-Lsg. u. H₂SO₄ am Rückfluß. Auch im homogenen Syst., beim Stehen von II mit CH₂O in Dioxanlsg. u. H₂SO₄, entsteht I zu 78%, daneben werden Polymere gebildet. — I, Kp.₁₁ 121—123°, Kp.₂ 95°, n_D²⁵ = 1,5288, D₄²⁵ = 1,101. (J. Amer. chem. Soc. 70. 873—74. Febr. 1948. Kansas City, Midwest Res. Inst.) 218.3460

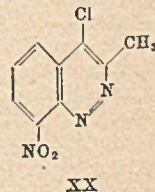
J. R. Keneford und J. C. E. Simpson, Cinnoline. XVI. Mitt. 4-Oxy-3-methylcinnoline. (XV. vgl. J. chem. Soc. [London] 1947. 1653; LEONARD u. BOYD, J. org. Chemistry 11. [1946.] 405, 419.) Die Nitrierung von Propiophenon liefert o- u. m-Nitropropiophenon (I u. II) (vgl. ELSON, GIBSON u. JOHNSON, J. chem. Soc. [London] 1930. 1128 u. LEONARD u. BOYD, l. c.), die mit Sn oder SnCl₂ in HCl zu o- u. m-Aminopropiophenon (III u. IV) red. werden können; dabei tritt eine Kernchlorierung als Nebenrk. auf. Die Nitrierung von o-Acetaminopropiophenon (vgl. auch J. chem. Soc. [London] 1947. 237) liefert 5- u. 3-Nitro-2-acetaminopropiophenon (V u. VI) (vgl. auch LEONARD u. BOYD, l. c.); V kann in II verwandelt werden, während die Verseifung u. Red. von VI ein Diamin liefert, das mit Phenanthrenchinon zu dem Phenazin VII kondensiert werden kann. Das aus IV erhaltliche m-Chlor- bzw. m-Brompropiophenon (VIII u. IX) liefert beim Nitrieren 5-Chlor- bzw. 5-Brom-2-nitropropiophenon (X u. XI); die Red. von X u. XI liefert 5-Chlor- u. 5-Brom-2-aminopropiophenon (XII u. XIII), von denen XIII mit der von LEONARD u. BOYD (l. c.) durch Bromieren von o-Acetaminopropiophenon erhaltenen Verb. ident. ist. Durch Diazotieren u. Ringschluß entstehen aus den genannten o-Aminen 4-Oxy- (XIV), 6-Chlor-4-oxy- (XV), 6-Brom-4-oxy (XVI), 6-Nitro-4-oxy- (XVII) u. 8-Nitro-4-oxy-3-methylcinnolin (XVIII). XVIII liefert kein Acetylderiv., was auf das Vorliegen einer starken H-Bindung im Sinne der Formulierung XIX zurückgeführt wird. Trotzdem kann XVIII mit POCl₃ u. PCl₅ in das 5-Chlorderiv. XX übergeführt werden, aus dem 8-Nitro-4-phenoxy-3-methylcinnolin (XXI) erhalten wird.



VII



XIX



XX

Versuche: I u. II durch Vereinigen einer Mischung von Propiophenon u. Eisessig mit HNO₃ (D. = 1,5) bei -10°—0°; II nach dem Eingießen in W., aus A., F. 101 bis 102°. Aus dem wss. Filtrat u. der alkoh. Mutterlauge von II, I u. eine nicht näher unters. Verb., C₉H₉O₂N₂, aus Bzl. prismat. Nadeln, F. 158—159°, dunkeln am Licht, nach einigen Tagen F. ca. 150°. — III, aus rohem I durch Red. mit Sn u. HCl (vgl. J. chem. Soc. [London] 1945. 646), Kp.₁₅₋₁₇ 142—146°, kryst. beim Abkühlen, Ausbeute 76%; Acetylverb., C₁₁H₁₃O₂N, aus Ae. + Ligroin. Prismen, F. 73—74°, neben 5-Chlor-2-

aminopropiophenon. IV aus II in Eisessig, mit $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. HCl als schwach gelbes Öl, Ausbeute 96%, oder mit Fe u. Essigsäure; *Acetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus Bzl. + Ligroin, F. 92—93°; *m-Acetylaminopropiophenon-semicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$, aus wss. A. Nadeln, F. 196—197°. — VIII, Kp.₁₄ 124°, F. 48—49° (vgl. ZENITZ u. HARTUNG, J. org. Chemistry 11. [1946.] 444.), Ausbeute 73%. Ferner 95% X, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NCl}$, aus A. prismat. Nadeln, F. 78—78,5°; 98% XII, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$, aus Ligroin schwach gelbe Blättchen, F. 80 bis 80,5°; *5-Chlor-2-benzamidopropiophenon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$, aus A. Nadeln, F. 125—126°; 70% IX, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OBr}$, aus IV durch Diazotieren in HBr u. Zers. mit CuBr (50—60°), Kp.₁₇ 138—140°, aus Ligroin, F. 41—42°. XI, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr}$, aus IX mit HNO_3 (D. = 1,5) bei -5° bis -3°, aus wss. A. Nadeln, F. 74,5—76°. XIII, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONBr}$, aus XI mit Fe u. Essigsäure, aus wss. A. gelbe Nadeln, F. 79—80°. — V u. VI, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, durch Nitrieren von *o*-Acetaminopropiophenon in konz. H_2SO_4 mit HNO_3 (D. = 1,48) u. Aufgießen auf Eis; 80% V, aus A. Nadeln, F. 145—145,5°; 19% VI aus der sauren Mutterlauge, aus A. prismat. Nadeln, F. 109—110°. *5-Nitro-2-aminopropiophenon*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, durch saure Verseifung von V, aus A. gelbe Nadeln, F. 129—130°; hieraus durch Diazotieren u. Red. mit HPO_3 II, F. 100—102°. *5-Nitro-2-benzamidopropiophenon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, aus Bzl. Nadeln, F. 185—186°. *5-Amino-2-benzamidopropiophenon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Letztgenannten mit Fe u. Essigsäure aus Bzl. grünelbe Nadeln. Hieraus mittels der Diazork. in geringer Ausbeute *5-Brom-2-benzamidopropiophenon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$, entsteht auch durch Benzoylieren von XIII, aus Ligroin gelbe Nadeln, F. 117—118°. *3-Nitro-2-aminopropiophenon*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, aus A. dunkelorange Nadeln, F. 90—91°. Das hieraus mit Fe u. Essigsäure erhaltene schlecht kristallisierende Diamin liefert mit Phenanthrenchinon in A. VII, $\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, aus Essigsäure Nadeln, F. 181—182°. — XIV, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2$, aus III durch Diazotieren in konz. HCl , Erwärmen auf 60°, Eindampfen der stark HCl -sauren Lsg. im Vakuum auf ein kleines Volumen u. Füllen mit Na-Acetat , aus 50%ig. A. Nadeln, F. 241—242°, Ausbeute 18%; *Acetylverb.* $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, aus A. prismat. Nadeln, F. 117—117,5°. *6-Chlor-4-oxy-3-methylcinnolin*, als Nebenprod. aus der Verunreinigung, F. 325—326°. — XVII, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, braune Blättchen, werden bei 340° dunkel, schm. nicht bei 360°, Ausbeute 65%; *Acetylverb.* $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, aus Bzl. Blättchen, F. 194—194,5°. XVIII, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, in Eisessig u. 85%ig. H_2SO_4 mit NaNO_2 bei 0°, später bei 65—70° u. Verdünnung mit W., aus Essigsäure gelbe Platten, F. 238—239°. — XV, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$, aus XII in 2n HCl mit NaNO_2 , später auf dem Wasserbad, aus Essigsäure Nadeln, F. 328—329°. XVI, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2\text{Br}$, analog aus XIII Nadeln, F. 331—332°. — *4-Chlor-3-methylcinnolin* (XXII), aus XIV mit $\text{POCl}_3 + \text{PCl}_5$ auf dem Wasserbad, Tetraeder, F. 99—100°. *8-Nitro-4-chlor-3-methylcinnolin* (XX), gelbe Prismen, F. 180 bis 181°. *6-Nitro-4-chlor-3-methylcinnolin*, gelbe Nadeln, F. 146—147°. *4-Phenoxy-3-methylcinnolin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, aus XXII in Ä. mit Phenol u. KOH , Verdampfen des Ä. u. Erwärmen auf 95°, aus Ligroin prismat. Nadeln, F. 78—79°. *6-Nitro-4-phenoxy-3-methylcinnolin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, gelbe Blättchen, F. 129—130°. XXI, aus XX mit Phenol u. Ammoncarbonat, aus Bzl. + Ligroin gelbe prismat. Nadeln, F. 137,5—138°. — *4-Anilino-3-methylcinnolin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$, aus XXII in sd. 50%ig. wss. Aceton mit Anilin, aus A. gelbe prismat. Nadeln, F. 217—218°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 354—58. März. Durham, Univ., u. Liverpool, School of Tropical Med., Warrington Joske Dep. of Chemotherapy.)

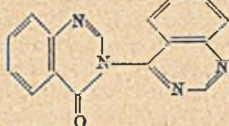
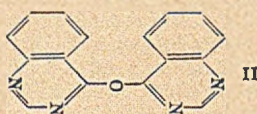
179.3493

J. R. Keneford, K. Schofield und J. C. E. Simpson, *Cinnoline*. XVII. Mitt. *Eine einfache Methode für die Darstellung von 4-Aminocinnolinen*. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Da 4-Chlorcinnoline mit Ammoniak nicht umgesetzt werden können, ohne daß Hydrolysen- oder Zersetzungsprod. in der Hauptkr. entstehen, wurde versucht, die aus diesen mit Phenol erhältlichen 4-Phenoxycinnoline (vgl. vorst. Ref.) einzusetzen. Die Darst. von 4-Aminochinaldin aus 4-Chlorchinaldin mit NH_3 u. Phenol bei 180° ist von BACKEBERG u. MARAIS (C. 1943. I. 625) beschrieben u. die Überführung von 4-Alkoxy- in 4-Aminochinolin mit Ammoniumsalzen u. NH_3 ist im DRP. 708 116 (C. 1942. II. 2088) geschützt. Die Umsetzung der 4-Phenoxycinnoline mit geschmolzenem Ammoniacet führt schnell zu den entsprechenden Aminocinnolinen, eine Meth., die auch in der Chinazolin- u. Chinolin-Reihe mit Erfolg angewendet werden kann.

Versuche: Aus *4-Chlorcinnolin* (I) u. alkoh. NH_3 bei 100° (120°) im Rohr u. Einengen der Lsg. entsteht ein Prod., $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3$, $\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$, aus A. kupferfarbene Nadeln, F. 238—239° u. unverändertes I aus dem Filtrat. — *4-Oxycinnolin*, aus *4-Phenoxycinnolin* (II) in sd. A., F. 212—216°. *4-Acetoxycinnolin* aus II in sd. Essigsäureanhydrid, aus A., F. 122—124°. — 65% *6-Nitro-4-phenoxycinnolin* (III), $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, aus *6-Nitro-4-oxycinnolin* durch Umsetzen mit $\text{POCl}_3 + \text{PCl}_5$ auf dem Wasserbad, Fällen des Chlorids mit Ligroin u. dessen Umsetzung mit Phenol u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, aus A. schwach gelbe Blättchen, aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 190—191°. 85% *4-Aminocinnolin*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$, aus II mit 6 Teilen Ammoniacet bei 160°, später bei 210—220° unter Entw. von Phenol, aus W. schwach-

gelbe Blättchen, F. 212—213°; *Hydrat*, F. 152—154°; *Acetylverb.*, C₁₀H₉ON₃, Nadeln aus A., F. 272—273°; 85% *6-Chlor-4-aminocinnolin*, C₈H₆N₂Cl, 1/2 H₂O aus A. gelbe Krystalle, F. 277—278°. 95% *7-Chlor-4-aminocinnolin*, C₈H₆N₂Cl, 1/2 H₂O, aus A. schwachgelbe Nadeln, F. 209—210°. 75% *6-Nitro-4-aminocinnolin*, C₈H₆O₂N₄, 1/2 H₂O, aus III, aus viel W. gelbe Nadeln, manchmal auch braune Prismen, F. 288—289° (Zers.); *Acetylverb.*, C₁₀H₈O₃N₄, aus Essigester ockerfarbene Prismen, F. 232—233°. 55% *6-Nitro-4-amino-3-methylcinnolin*, C₉H₈O₂N₄, aus A. rostfarbene Nadeln, zers. sich, ohne zu schm., bei 320°, neben *6-Nitro-4-oxy-3-methylcinnolin*. 45% *8-Nitro-4-amino-3-methylcinnolin*, C₉H₈O₂N₄, aus A. orange Nadeln, F. 283—285° (Zers.); *Acetylverb.*, C₁₁H₁₀O₃N₄, aus A. gelbe Platten, F. 177—178°, neben 55% *8-Nitro-4-oxy-3-methylcinnolin*. (J. chem. Soc. [London] 1948. 358—60. März.) 179.3493

Arthur J. Tomisek und Bert E. Christensen, *Chinazoline*. IV. Mitt. *Synthese und Hydrolyse von 3-(4'-Chinazolyl)-4-chinazolin*. Bei Vers., *4-Cyanochinazolin* durch Schmelze von *4-Chlorchinazolin* (I) mit AgCN oder CuCN herzustellen, wurden nur geringe Mengen eines faserigen, reinen Materials erhalten, das nach der Analyse ein Dichinazolyläther sein kann (vielleicht infolge der leichten Hydrolysierbarkeit von I zu Oxychinazolin entstanden). Das gleiche Prod. entstand bei der Umsetzung von *4-Oxychinazolin-Na* mit I in trockenem Dioxan. Es hat nach seinem chem. Verh. (bes. fast quantitative Spaltbarkeit mit verd. HCl zu einem einen Chinazolinring u. ein Spaltstück eines solchen Ringes enthaltenden *Prod.* C₁₈H₁₃ON₃, F. 244—245°) nicht die Konst. eines echten O-Äthers II, sondern die einer N-Verb. III, *3-(4'-Chinazolyl)-4-chinazolin*, F. 232,5°. Auch Alkylchinazolyläther können je nach den Reaktionsbedingungen in der O- oder N-Ätherform entstehen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 874—75. Febr. 1948. Corvallis, Ore., Oregon State Coll., Dep. of Chem.) 320.3510



Harold W. Barrett, Irving Goodman und Karl Dittmer, *Synthese von 5-Halogen-2-thiouracil- und 6-Methyl-5-halogen-2-thiouracilderivaten*. S-Alkyl- oder S-Benzyläther von 2-Thiouracil wurden direkt halogeniert u. in den entstehenden 5-Halogen-2-alkyl- bzw. -benzylthiouracilen die Thioäthergruppen mit wasserfreiem HJ in einer Spezialvorr. gespalten. Für die Chlorierung war ein FeCl₃-Katalysator nötig.

Versuche: 9 g 2-Methylthiouracil (I) wurden in überschüssigem, 5% Essigsäureanhydrid enthaltendem Eisessig gelöst, mit einer Spur FeCl₃ versetzt, mit einer 20%ig. Lsg. von Cl₂ in CCl₄ bei 50—60° behandelt, die Lsg. eingedampft, der Rückstand in wss. Pyridin aufgenommen, mit Eisessig gefällt u. aus A. umkrystallisiert. *5-Chlor-2-methylthiouracil*, F. 258—260°. — 2,2 g der Verb. wurden in 100 cm³ Eisessig-Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt u. tropfenweise mit einer Mischung von 3,5 cm³ 50%ig. HJ, 90 cm³ Eisessig u. 20 cm³ Essigsäureanhydrid versetzt. Der Nd. wurde in verd. NH₄OH bis zur Auflsg. erhitzt, die Lsg. angesäuert, der Nd. aus A. u. W. umkrystallisiert. *5-Chlor-2-thiouracil*, F. 264—270° (Zers.). — Aus 6-Methyl-2-äthylthiouracil *6-Methyl-5-chlor-2-äthylthiouracil*, F. 188—190°, dann *6-Methyl-5-chlor-2-thiouracil*, F. 265—270° (Zers.). — *6-Methyl-5-chlor-2-isopropylthiouracil*, F. 162—163°, aus *6-Methyl-2-isopropylthiouracil*, F. 155°. Die Isopropylgruppe läßt sich sehr schwer abspalten. — Aus I *5-Brom-2-methylthiouracil*, F. 255°, dann *5-Brom-2-thiouracil*, F. 270° (Zers.), diese Verb. auch aus 5-Brom-2-benzylthiouracil, F. 184° (Zers.). — Aus 6-Methyl-2-methylthiouracil *6-Methyl-5-brom-2-methylthiouracil*, F. 255—256° (Zers.), u. *6-Methyl-5-brom-2-thiouracil*, F. 268—272° (Zers.). — Aus 2-Benzylthiouracil *5-Jod-2-benzylthiouracil*, F. 178—180°, u. *5-Jod-2-thiouracil* (Zers. ab 190°). Beide Verbb. sind lichtempfindlich. — Aus 6-Methyl-2-benzylthiouracil *6-Methyl-5-jod-2-benzylthiouracil*, F. 180—181° (Zers.), u. *6-Methyl-5-jod-2-thiouracil* (Zers. ab 175°). — *Antithyroid. Wirkung*. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1753 bis 1756. Mai 1948. Boulder, Colo., Univ. of Colorado, Dep. of Chem.) 320.3527

C. E. Goulding jr. und C. B. Pollard, *Synthese von 2.3-Diketopiperazin*. 63 g fein gepulvertes Oxalsäurediamid, 60 g wasserfreies Äthylendiamin u. 2 cm³ konz. HCl werden 24 Stdn. in 250 cm³ wasserfreiem Dioxan unter Rückfluß erhitzt, die Lsg. im Vakuum eingedampft, Ausbeute ca. 50%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1967—68. Mai 1948. Gainesville, Fla., Univ. of Florida.) 320.3569

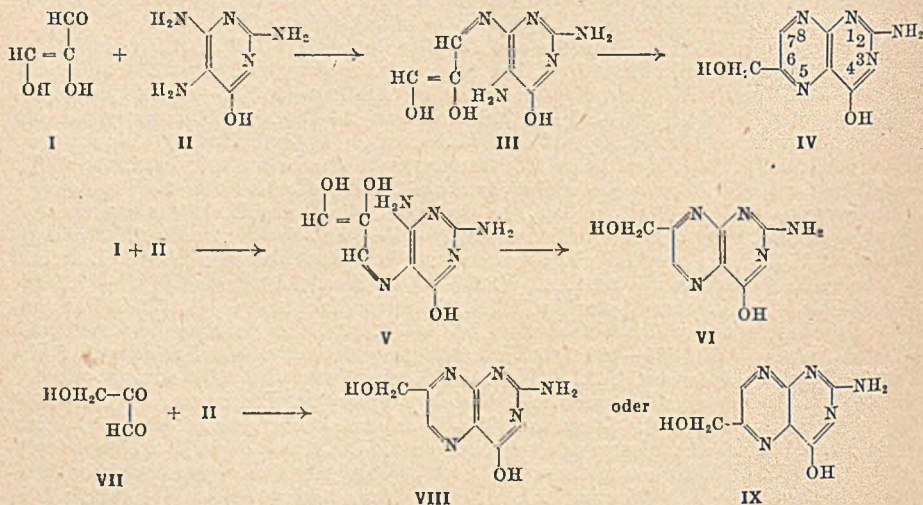
C. K. Cain, E. C. Taylor jr. und Louise J. Daniel, *Pteridine*. IV. Mitt. *Derivate von 2.4-Diamino-6.7-diphenylpteridin* (III. vgl. C. 1949. I. 1121.). Im Laufe früherer Unters. über Pteridine war gefunden worden, daß 2- u. 4-Aminopteridine starke Antifolsäurewrk. gegen verschied. Bakterien zeigen. Da indessen die untersuchten Verbb. in W. u. den

gebräuchlichen organ. Lösungsm. sehr wenig lösl. sind, wurde angestrebt, Aminopteridine zu gewinnen, die in W. oder A. lösl. sind. Von den bisher beschriebenen Pteridinen hat 2,4-Diaminophenanthro-(9.10-e)-pteridin die stärkste Wrkg. gegen *S. faecalis*. Dagegen zeigte die in wss. NaHCO₃-Lsg. ziemlich leicht lösl. 2,4-Diaminophenanthro-(9.10-e)-pteridinsulfonsäure-(8 oder 11) sehr geringe Antifolsäurewirkung. Die weiter unten beschriebenen Deriv. des 2,4-Diamino-6.7-diphenylpteridins lassen keine Regelmäßigkeit in bezug auf Löslichkeit in A. u. Antifolsäurewrkg. erkennen. Die Acetylierung der Aminogruppen ist nur von geringem Einfl. auf die Wirksamkeit, während durch Einführung eines Substituenten in die C₆H₅-Gruppe je nach der Stellung desselben im Benzolring eine mehr oder weniger starke Aktivitätsminderung erfolgt. Die Einführung verschied. die Wasserlöslichkeit bewirkender Gruppen sowie der Ersatz der 4-Aminogruppe durch eine 4-Methylaminogruppe haben ebenfalls eine Abnahme der Aktivität zur Folge. Von Interesse ist, daß der Ersatz der C₆H₅-Gruppe in 6- u. 7-Stellung des Pteridinkerns durch p-Aminophenylgruppen eine Reaktivität der NH₂-Gruppen in 2- u. 4-Stellung bewirkt. Die Acetylierung von 2,4-Diamino-6.7-bis-[p-aminophenyl]-pteridin unter milden Bedingungen liefert die Tetraacetylverb.; dagegen wird die 4-Aminogruppe des 2,4-Diamino-6.7-diphenylpteridins ziemlich schwer u. beide NH₂-Gruppen erst unter viel energischeren Bedingungen acetyliert. Die Annahme, daß dem Monoacetylderiv. des 2,4-Diamino-6.7-diphenylpteridins die Struktur eines 2-Amino-4-acetamino-6.7-diphenylpteridins zukommt, findet eine Stütze in der Ähnlichkeit des Absorptionsspektrums dieser Verb. mit dem des 2-Amino-4-methylamino-6.7-diphenylpteridins. Ausführliche Angaben über die Löslichkeit in W., A., 0,1 n HCl u. 0,1 n NaOH, über UV-Absorptionsspektren u. über den hemmenden Einfl. auf *S. faecalis* befinden sich im Original.

Versuche: 2-Amino-4-acetamino-6.7-diphenylpteridin, C₂₀H₁₆O₄N₄, aus 2,4-Diamino-6.7-diphenylpteridin bei 16std. Erhitzen mit Acetanhydrid, Kristalle aus verd. A., F. 140—150° unter Bldg. einer roten Schmelze; Ausbeute 55%. — 2,4-Diacetamino-6.7-diphenylpteridin, C₂₂H₁₈O₂N₄, beim Erhitzen von 2,4-Diamino-6.7-diphenylpteridin mit Acetanhydrid in konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad, hellgelbe Mikrokrystalle aus wss. Dimethylformamid, zers. sich beim Erhitzen langsam oberhalb 190°; Ausbeute 68%. — 4-Chlor-2-amino-6.7-diphenylpteridinhydrochlorid, beim Kochen von 2-Amino-4-oxy-6.7-diphenylpteridin mit POCl₃ u. PCl₅, hellgelbe M., wird beim Umkrystallisieren zum Ausgangsmaterial hydrolysiert; Ausbeute 81%. — 4-Amino-4-methylamino-6.7-diphenylpteridin, C₁₉H₁₆N₄, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit Methylamin in A. im Rohr auf 155°, hellgelbe Plättchen aus verd. A., F. 237—238° (Zers.); Ausbeute 27%. — 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-aminophenyl]-pteridin, C₁₈H₁₆N₈, beim Kochen von 2,4,5,6-Tetraminopyrimidinsulfat mit p,p'-Diaminobenzilsulfat in W., hellorangefarbene Prismen aus 50%ig. A., zers. sich bei 308—309° (korr.); Ausbeute quantitativ. — 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-acetaminophenyl]-pteridin, C₂₂H₂₀O₂N₈, beim Kochen von 2,4,5,6-Tetraminopyrimidin mit p,p'-Diacetaminobenzil in verd. A., Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 234—235° (korr.); Ausbeute 82%. — 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-oxymethylaminophenyl]-pteridin, durch Zugabe von 40%ig. Formaldehyd zu einer Lsg. von 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-aminophenyl]-pteridin in verd. HCl, hellorangefarbene M., ist bei 300° noch nicht geschmolzen; Ausbeute quantitativ. — 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-sulfimethylaminophenyl]-pteridin-Dinatriumsalz, orangefarbener Körper aus wss. Aceton, ist bei 300° noch nicht geschmolzen; Ausbeute 88%. — 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-sulfinomethylaminophenyl]-pteridin-Dinatriumsalz, beim Kochen von 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-aminophenyl]-pteridin mit Natriumformaldehydsulfoxylat in alkoh. NaOH, hellorangefarbener Körper, schm. nicht unterhalb 300°; Ausbeute 76%. — 2,4-Diacetamino-6.7-bis-[4'-acetaminophenyl]-pteridin, C₂₆H₂₄O₄N₈, beim Erhitzen von 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-aminophenyl]-pteridin mit Essigsäure u. Acetanhydrid auf 80°, Kristalle mit 1 H₂O aus W.; Ausbeute 56%. — 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-oxyphenyl]-pteridin, C₁₈H₁₄O₂N₈, aus 2,4-Diamino-6.7-bis-[4'-aminophenyl]-pteridin u. NaNO₂ in H₂SO₄ unter Eiskühlung u. nachfolgendem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 60°, später auf 100°; Ausbeute 71% oder beim 16std. Kochen von p,p'-Dioxybenzil mit 2,4,5,6-Tetraminopyrimidinbisulfat u. Methyläthylketon in wss.-alkoh. HCl, hellgelbe mikrokrystalline M. aus W.; Ausbeute 84%. — 2,4-Diamino-6.7-bis-[3'-nitrophenyl]-pteridin, C₁₈H₁₂O₄N₈, beim Kochen von 2,4,5,6-Tetraminopyrimidin u. 3,3'-Dinitrobenzil in A. u. Methyläthylketon, Kristalle aus Essigsäure, F. 307—308° (korr.); Ausbeute quantitativ. — 2,4-Diamino-6.7-bis-[3'-aminophenyl]-pteridin, C₁₈H₁₆N₈, aus vorst. Verb. bei der Red. mit H₂ in wss.-alkoh. HCl unter 2,5 Atm. Druck, orangegelber, mikrokrystalliner Körper aus verd. NH₄OH, zers. sich langsam beim Erhitzen über 180°; Ausbeute 65%. — 2,4-Diamino-6.7-bis-[3'-sulfinomethylaminophenyl]-pteridin-Dinatriumsalz, C₂₂H₁₈O₄N₈Na₂, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Natriumformaldehydsulfoxylat in absol. A., orangefarbene, hygroskop. M., nimmt an der Luft rasch 3 Mol. H₂O auf; Ausbeute 85%. — 2,4-Diaminophenanthro-(9.10-e)-pteridinsulfonsäure-(8 oder 11), C₁₈H₁₄

O₃N₂S, beim Kochen von 2.4.5.6-Tetraminopyrimidinbisulfid u. Phenanthrenchinsonsulfonsäure-(3) in verd. NaOH, hellgelbe Mikrokrystalle, ist bei 360° noch nicht geschmolzen, Ausbeute 88%. *Natriumsatz*, Krystalle. (J. Amer. chem. Soc. 71. 892—96. März 1949. Ithaca, New York, Baker Lab. of Chem. and the School of Nutrition at Cornell Univ.) 117.3571

H. J. Backer und A. C. Houtman, 2-Amino-4-oxy-7(6?)-oxymethylpteridin. Die Kondensation von *Glucoreducton* (I) mit 2.5.6-Triamino-4-oxypyrimidin (II) könnte über ein Zwischenprod. III zu 2-Amino-4-oxy-6-oxymethylpteridin (IV) führen, das dem Pteridin-Teil von Vitamin B₆ (hepat. Faktor L. casei), synthetisiert von R. B. ANGER u. Mitarb. (Science [New York] 103. [1946.] 667), entspricht. Die Kondensation von I mit II kann jedoch auch bei der 5-Aminogruppe anstatt bei der 6-Aminogruppe des Pyrimidins beginnen; in diesem Falle sollte ein zu III isomeres Zwischenprod. V u. ein isomeres Pterin VI entstehen. Tatsächlich entsteht aus I u. II ein wenig stabiles Zwischenprod. (III oder IV), das aber kein dicycl. Deriv. (IV oder VI) liefert. Da die 5-Aminogruppe von II im allg. mehr akt. ist als die 6-Aminogruppe, wird angenommen, daß das Prod. der Formel V oder dem entsprechenden internen Salz entspricht. Die Endiolfunktion zeigt sich in der Red. von Dichlorphenolindophenol, FEHLINGScher Lsg. u. AgNO₃ in der Kälte. — *Oxymethylglyoxal* (VII) kondensiert sich mit II zu einem Pterin (VIII oder IX). Da die Kondensation wahrscheinlich zwischen der prim. Aldehydgruppe von VII u. der 5-Aminogruppe von II beginnt, ist VIII wahrscheinlicher als IX. Das Prod. ist demnach 2-Amino-4-oxy-7(6?)-oxymethylpteridin (VIII).

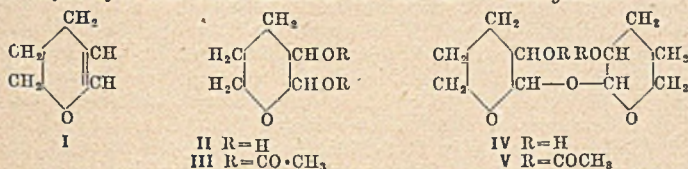


Versuche: 0,176 g I u. 0,282 g II werden in 200 cm³ 0,1 n NaOH gelöst u. die Lsg. nach Einleiten von CO₂ mehrere Std. sich selbst überlassen. Glänzende gelbe Rhomben von 5-(2'.3'-Dioxy-2'-propenylidenamino)-2.6-diamino-4-oxypyrimidin (V). — Eine Lsg. von 14,1 g II in 300 cm³ sd. W. wird mit einer Lsg. von 8,8 g VII in 100 cm³ W. vermengt, das Gemisch 10 Min. zum Sieden erhitzt, abgekühlt. VIII, umkrystallisierbar aus viel W.; in verd. HCl sowie in verd. Alkalien u. NH₄OH löslich. Zers. oberhalb 330°. Nimmt 1 Mol. Krystallwasser auf; bildet kein Pikrat. Mit Essigsäureanhydrid 2-Acetamido-4-oxy-7(6?)-acetoxymethylpteridin, F. 235°. Mit Benzoylchlorid in NaOH 2-Benzamido-4-oxy-7(6?)-oxymethylpteridin. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 260—64. Mai 1948. Groningen, Univ., Labor. für organ. Chem.) 320.3571

J. B. Niederl, H. W. Salzberg und J. J. Shatynski, *Symmetrische Morpholinalkylsulfate*. Aus äquimol. Mengen *N*-Alkylmorpholinen (I), die ihrerseits aus äquimol. Mengen Morpholin u. dem entsprechenden Alkylbromid in absol. A. in Ggw. von Kaliumcarbonat erhalten waren, u. Dialkylsulfaten wurden einige symm. *Morpholinalkylsulfate* (II) dargestellt, an deren Stickstoff eine lange Alkylkette substituiert war. Verb. der Formel O(CH₂·CH₂)₂NR mit R = *Dodecyl*, C₁₂H₂₅ON, F. 15°; R = *Tetradecyl*, C₁₄H₂₉ON, F. 17°; R = *Hexadecyl*, C₂₀H₄₁ON, F. 40° sowie R = *Octadecyl*, C₂₂H₄₅ON, F. 25°. — Verb. der Formel [O(CH₂·CH₂)₂NRR']SO₄R' mit R = *Dodecyl* u. R' = *Methyl(Hydrat)*, C₁₈H₄₁O₆NS, F. 47°; R = *Dodecyl* u. R' = *Athyl*, C₂₀H₄₃O₆NS, F. 43°; R = *Dodecyl* u. R' = *n-Butyl*, C₂₄H₅₁O₆NS, F. 41°; R = *Dodecyl* u. R' = *n-Hexyl*, C₂₈H₅₉O₆NS, F. 160°; R = *Dodecyl*

u. R' = *Hexadecyl*, C₄₈H₉₉O₅NS, F. 93°; R = *Tetradecyl* u. R' = *Methyl* (Hydrat), C₂₀H₄₅O₆NS, F. 57°; R = *Tetradecyl* u. R' = *Äthyl*, C₂₂H₄₇O₅NS, F. 50°; R = *Tetradecyl* u. R' = *n-Butyl*, C₂₆H₅₅O₅NS, F. 90°; R = *Tetradecyl* u. R' = *n-Hexyl*, C₃₀H₆₃O₅NS, F. 167°; R = *Tetradecyl* u. R' = *Hexadecyl*, C₅₀H₁₀₃O₅NS, F. 127°; R = *Hexadecyl* u. R' = *Methyl* (Hydrat), C₂₂H₄₀O₆NS, F. 68°; R = *Hexadecyl* u. R' = *Äthyl*, C₂₄H₅₁O₅NS, F. 64°; R = *Hexadecyl* u. R' = *n-Butyl*, C₂₈H₅₉O₅NS, F. 142°; R = *Hexadecyl* u. R' = *n-Hexyl*, C₃₂H₆₇O₅NS, F. 173°; R u. R' = *Hexadecyl*, C₅₂H₁₀₇O₅NS, F. 104°; R = *Octadecyl* u. R' = *Methyl* (Hydrat), C₂₄H₅₃O₆NS, F. 81° sowie R = *Octadecyl* u. R' = *Äthyl*, C₂₆H₅₅O₆NS, F. 75°. Gearbeitet wurde bei Anwendung von Dimethylsulfat in der Kälte, von Diäthylsulfat unter Erwärmen, von n-Dibutyl- u. n-Dihexylsulfat unter Erhitzen im Einschlußrohr u. von Dihexadecylsulfat unter längerem Kochen in Toluol. Die Reaktionsprod. aus Dimethylsulfat wurden aus W. als *Hydrate* (vgl. auch die Bruttoformeln), die der anderen Dialkylsulfate aus Essigester umkrystallisiert. Bei der Bcst. der *Phenolkoeffizienten* gegen *S. aureus* zeigte die N-Hexadecylmorpholinreihe die meiste Aktivität, wobei mit geringem Unterschied in der Reihe Methyl-, Äthyl-, n-Butyl- u. n-Hexyl- Werte von 500—600 erreicht wurden, die vom pH der Lsgg. abhängig waren. Gegen *E. typhosa* besaßen die N-Tetradecylverb. mit Werten über 200 die höhere Aktivität. Mit Hexylsulfatverb. wurde gleiche Aktivität sowohl gegen grampositive als auch gegen gramnegative Mikroorganismen erreicht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 618. Febr. 1948. New York, N. Y., New York. Univ.) 341.3602

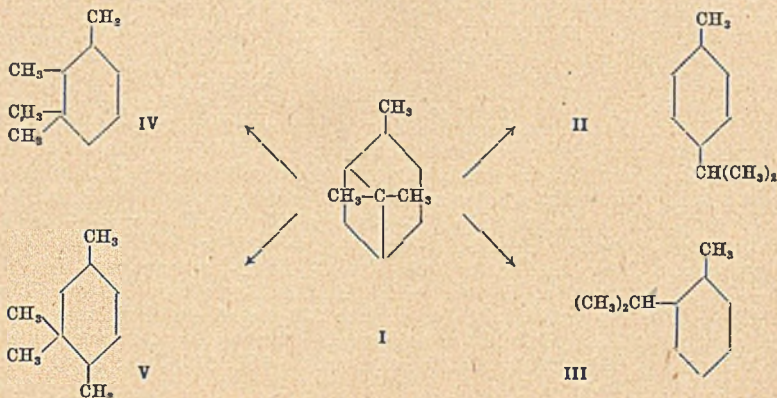
Charles D. Hurd und Charles D. Kelso, *Hydroxylierung des 2,3-Dihydropyran- und das Verhalten von Desoxyaldopentosen bei der „Bräunungs-Reaktion“*. 2,3-Dihydropyran (I) liefert bei der Oxydation mit H₂O₂ u. OsO₄ in tert. Butanol ein Gemisch von *Tetrahydropyran-2,3-diol* (II) (das als eine 2,3-Didesoxyentose aufgefaßt werden kann), einem reduzierenden u. einem nichtreduzierenden disaccharidartigen Anhydrid (III) desselben, sowie höhere Kondensationsprodukte. Die Trennung des Gemisches erfolgte über die Acetylderivate. — Bei der Einw. von I auf Glykoll in wss. Lsg. tritt in der Wärme nur eine leichte Verfärbung auf, während II eine noch intensivere Färbung gibt als Glucose. — 2,3-Diacetyltetrahydropyran (III), C₉H₁₄O₅, Sirup, Kp.₂₋₅ 108—120°. — 2,3-Dioxytetrahydropyran (II), C₅H₁₀O₃, aus III mit methanol. Ba(OCH₃)₂ bei 0° in 48 Stdn., Sirup, lösl. in W., Ac. u. den meisten organ. Lösungsm. außer Hexan. Red. BENEDICTS-Lsg. bei 90° sofort u. gibt mit Phenylhydrazin ein rotes Öl. 2,4-Dinitrophenylosazon von II, C₁₇H₁₈O₉N₈, aus II in sd. Methanol mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin u. konz. HCl, aus Aceton orangefarbene Kryställchen, F. 242°. — *Bis-3,5-dinitrobenzoat* von II, C₁₉H₁₄O₁₃N₄; aus Äthanol + Essigester 3:1; F. 174,5—175,5°. — 3,4-Didesoxyaldopentozyl-3,4-didesoxyaldopentosid (IV), C₁₀H₁₈O₅, aus Essigester Krystalle vom F. 141,5 bis 142°, lösl. in W., red. BENEDICTS-Reagens nicht, u. reagiert nicht mit Phenylhydrazin. Gibt bei der Hydrolyse mit verd. HCl bei 70—80° II. — *Acetyl*deriv. von IV (V), aus



Methanol, Krystalle vom F. 132—133°, die sich im Vakuum (1 mm) sublimieren lassen. — 3,5-Dinitrobenzoyl-Deriv. von IV, C₂₄H₂₀O₁₅N₄, aus Essigester + Acetanhydrid (3:1), F. 245—246°. — Die Gesamtausbeuten bei der Oxydation von I mit H₂O₂ u. OsO₄ betragen 28,6% III, 18,5% V, 13,5% einer Mischung von V mit dem Acetylderiv. eines reduzierenden dimeren Anhydrids von II u. 6,3% eines acetylierten höheren Kondensationsprodukts. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1484—86. April 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 167.896

V. N. Ipatieff, Herman Pines und Michael Savoy, *Untersuchungen in der Terpenreihe*. VII. Mitt. *Destruktive Hydrierung bicyclischer Dihydro-Terpen-Kohlenwasserstoffe*. (VI. vgl. C. 1948. I. 1122) Um neue Methoden zur Konstitutionsermittlung bicycl. Terpene zu entwickeln, wurde das Verh. von *Pinan*, *Camphan*, *Isocamphan* u. *Isobornylan* bei der Hochdruckhydrierung studiert: Verwendet wurde ein Ni-Kieselgur-Katalysator bei einem Ausgangsdruck von 100 at H₂. Beim *Pinan* erfolgt die Sprengung des Vierertringes schon bei 175°, u. zwar in 4 Richtungen. Beim *Camphan* findet die Ringsprengung dagegen erst bei 210—220° statt. *Pinan* (I) liefert 132 1-Methyl-4-isopropylcyclohexan (II), 5% 1-Methyl-2-isopropylcyclohexan (III), 65% 1.1.2.3-Tetramethylcyclohexan (IV) u. 1.1.2.5-Tetramethylcyclohexan (V) im Sinne des folgenden Schemas: Die Trennung von II + III von IV + V erfolgte durch selektive Dehydrierung mit 5%ig. platinisiertem Al₂O₃ bei 240°,

wobei II u. III zu *p*- bzw. *o*-Cymol aromatisiert werden, während IV u. V unangegriffen bleiben u. durch Extraktion mit fl. SO₂ entfernt werden. II wurde durch Oxydation zu Terephthalsäure u. als Sulfonamid identifiziert, III mittels Ultrarot-Spektrographie nach-



gewiesen u. bestimmt. IV u. V wurden mit platinisiertem Al₂O₃ bei 300° unter Abspaltung von H₂ u. CH₄ aromatisiert, die Zus. der Reaktionsprod. durch Ultrarot-Spektrographie u. 1.2.3-Trimethylbenzol als Tribrom- u. Trinitroderiv. identifiziert. — *Isocamphan* u. *Isobornylan* gaben bei der destruktiven Hydrierung KW-stoff-Gemische, die nicht zu aromat. KW-stoffen dehydriert werden konnten. Vff. nehmen daher an, daß diese Hydrierungsprod. nicht aus Alkylcyclohexanen, sondern aus Alkylcyclopentanen bestehen. Charakterist. Wellenlängen der UR-Spektren von 1.2.3-Trimethylbenzol 9,14, 9,31, 9,91, 10,13, 13,05, von 1.2.4-Trimethylbenzol 8,88, 8,70, 10,01, 12,41, von *p*-Cymol 9,45, 9,80, 12,23, von *o*-Cymol 9,20, 9,63, 13,19, 13,78 μ . (J. Amer. chem. Soc. 69. 1948—52. Aug. 1947. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 167.2140

Herman Pines, R. C. Olberg und V. N. Ipatieff, *Untersuchungen in der Terpenreihe*. VIII. Mitt. *Einfluß von Katalysator, Lösungsmittel und Temperatur auf die Dehydrierung von Pinan und p-Menthan*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Bei der Dehydrierung von *Pinan* bei erhöhter Temp., in Ggw. von Pt-Katalysatoren u. im Gemisch mit Verdünnungsmitteln erfolgt zunächst eine Aufspaltung des Vierrings. Diese kann einmal zur direkten Bldg. von *p*-Cymol (I) führen, der auf diesem Weg freiwerdende H₂ bewirkt andererseits Ringsprengung unter Bldg. von 1.1.2.5- u. 1.1.2.3-Tetramethylcyclohexan sowie von 1.2-Methylisopropylcyclohexan, die durch Dehydrierung u. Demethylierung schließlich in 1.2.4- u. 1.2.3-Trimethylbenzol (II bzw. III) bzw. *o*-Cymol (IV) übergehen. Vff. haben die Bedingungen untersucht, unter denen die Aufspaltung der einzelnen Bindungen im Vierring des *Pinan* am günstigsten vor sich gehen. Die Bldg. von I wird durch höhere Temp. (300°), niedrigere H₂-Konz. im Reaktionsgemisch u. neutrale Verdünnungsmittel (*n*-Pentan, Isopentan) begünstigt; ohne Verdünnungsmittel u. bei niederen Temp. entsteht vor allem IV, das bei 300° zum Teil zu *Naphthalin* u. 1-Methylindan (?) cyclisiert wird. H-Acceptoren sollten die Bldg. von I erleichtern, die als solche angewendeten *Pentene* besetzen bei 300° jedoch die Oberfläche des Katalysators vollkommen u. verhindern so die Rk., mit *Bzl.* tritt der erwartete Effekt ein. In Ggw. von H-Donormoll. (*Methylcyclohexan*) oder von H₂ treten vor allem die Tetramethylcyclohexane auf. — Von den angewendeten Katalysatoren sind platinisiertes Al₂O₃ u. platinisierte Holzkohle am aktivsten, während Pt auf Bimsstein die Rk. wegen seiner geringeren Adsorptionsfähigkeit weniger beschleunigt. Analoge Verss. bei *p*-*Menthan* zeigten ebenfalls die Vergiftung der Katalysatoren durch *Pentene* bei höherer Temp. u. die günstige Wrkg. von *Pentan* u. *Bzl.* als Verdünnungsmittel auf die Ausbeute an I. — I u. IV wurden durch fraktionierte Krystallisation ihrer Sulfonamidderiv. aus *Bzl.* getrennt, *p*-Cymolsulfonamid, C₁₀H₁₅O₂NS, leichter lösl. Platten, F. 115—116°, *o*-Cymolsulfonamid, C₁₀H₁₅O₂NS, schwerer lösl. Nadeln, F. 152,5—153,5°. — Charakterist. Wellenlängen der Infrarotspektren von I, II, III u. IV sind angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 533—37. Febr. 1948.) 218.2140

John J. Schneider und Harold L. Mason, *Untersuchungen über den intermediären Steroidstoffwechsel*. I. Mitt. *Isolierung von Δ^5 -Androstendiol-3 β .17 α und Δ^5 -Androstentriol-3 β .16 β .17 α nach Bebrütung von Dehydroisoandrosteron mit überlebenden Rattenleberschnitten*. Da *Dehydroisoandrosteron* (I) bei Nebennierenrindentumor in großen Mengen im Harn ausgeschieden wird, nehmen Vff. an, daß es ein Zwischenprod. des intermediären Steroidstoffwechsels ist. Sie haben deshalb I (als wasserlösl. Na-Salz des *Bernsteinsäurehalb-*

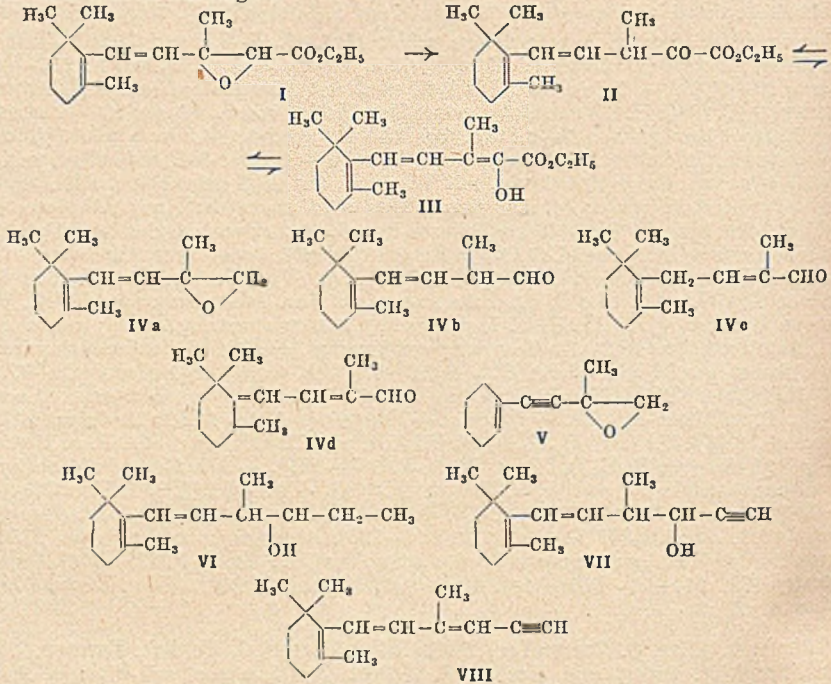
esters (Ia) mit Rattenleberschnitten bebrütet; Ia wird dabei rasch zu I verseift. Als Stoffwechselprodd. treten Δ^5 -Androstendiol-3 β .17 α (II) zu 43—60% u. Δ^5 -Androstentriol-3 β .16 β .17 α (III) zu 2,4—8,9% auf. Daneben wurde zu ca. 1% ein nicht identifiziertes, α , β -ungesätt. Keton vom F. 224—226° (IV) gebildet u. I zurückgewonnen; die Gesamt- ausbeute an kryst. Verbh. betrug 68—81% des eingesetzten I. — Als Kontrollen wurden einerseits Leberschnitte wie nach Bebrütung aufgearbeitet wobei keine Verbh. von Interesse isoliert wurden, andererseits Leberschnitte ohne Zusatz von Ia bebrütet u. aufgearbeitet; dabei wurden kleine Mengen eines α , β -ungesätt. Ketons nachgewiesen.

Versuche: *Dehydroisoandrosteronsuccinat* (Ia), C₂₂H₃₂O₅, aus *Dehydroisoandrosteron* (I) mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin, Krystalle aus CH₃OH, F. 255—259°, Ausbeute 88—93%. — Ia, in NaOH gelöst, wird mit Phosphatpuffer nach KRENS u. EGGLESTON (C. 1940. II. 87) versetzt u. unter Durchleiten von O₂ mit der 100—200fachen Menge Rattenleberschnitten 3—6 Stdn. bei 38—40° geschüttelt, dann mit 1% konz. HCl versetzt u. in kaltes Aceton gegossen, Gewebe + Protein-Nd. abfiltriert, mit sd. Aceton gewaschen, das Filtrat konz., mit W. verd., auf pH 9 gebracht u. mit Äthylenchlorid extrahiert (Extrakt A). Die wss. Phase wird angesäuert, mit Äthylenchlorid extrahiert, der Extrakt (enthält konjugierte Steroide u. unverändertes Ia) alkal. verseift u. das Unverseifbare nach GIRARD in Ketone u. Nichtketone getrennt; aus der Ketonfraktion wird I, aus der Nichtketonfraktion *Cholesterin* (V) isoliert. — Der Trockenrückstand von Extrakt A wird mit Pae. ausgezogen, in Lsg. gehen vorwiegend Fett, V u. Ester von V neben wenig II, III u. I, das nach GIRARD abgetrennt wird; der in Pae. unlösl. Anteil wird der GIRARD-Trennung unterworfen, die Nichtketonfraktion wird an Al₂O₃ chromatograph. adsorbiert; CCl₄ + 0,3—0,5% A. eluiert Δ^5 -Androstendiol-3 β .17 α (II), C₁₉H₃₀O₂, aus CH₃OH Nadeln, F. u. Misch-F. 176—179°, fällt mit Digitonin; *Diacetat*, C₂₃H₃₄O₄, F. u. Misch-F. 155°. — Pyridin + Essigsäure + Ae. 20:2:78 eluiert Δ^5 -Androstentriol-3 β .16 β .17 α (III), C₁₉H₃₀O₃ · 1/2 CH₃OH, aus CH₃OH Krystalle, F. u. Misch-F. 265—268°; *Triacetat*, C₂₅H₃₆O₆, F. u. Misch-F. 184—185°. — Die Ketonfraktion liefert nach chromatograph. Adsorption u. Elution mit CCl₄ + 0,1—0,2% A. I, F. u. Misch-F. 148—149°; *Benzoat*, F. 248—250° u. IV, das mit Digitonin nicht fällt u. dadurch abgetrennt wird, aus CH₃OH Krystalle, F. 224—226°, Absorptionsmaximum bei 238 m μ , gibt mit Dinitrophenylhydrazin einen roten amorphen Nd.; *Acetat*, F. 175—176°. (J. Biol. Chemistry 172. 771—82. Febr. 1948. Rochester, Minnesota, Mayo Foundation, Div. of Biochemistry.)

356.3950

Nicholas A. Milas, S. Warren Lee, Emile Sakal, Herbert C. Wohlers, Norman S. Mac Donald, Frank X. Grossi und Herbert F. Wright, *Synthese von mit Vitamin A verwandten Produkten*. IV. Mitt. *Die Anwendung der Darzens-Reaktion auf β -Jonon*. Wenn β -Jonon (IX) mit *Chloressigsäureäthylester* in wasserfreiem Ae. oder Toluol bei —30 bis —60° unter Verwendung von alkoholfreiem Na-Methylat oder -äthylat als Kondensationsmittel umgesetzt wird, entsteht der *Glycidester* I, der bei der Hydrolyse wahrscheinlich eine *Glycidsäure* von ähnlicher Struktur liefert. Je nach den Reaktionsbedingungen werden aus der Hydrolyse u. anschließenden Decarboxylierung (z. B. über Glas-, Cu-Pulver) Prodd. von etwas verschiedenen Eigg. erhalten. Die Decarboxylierungsmische lassen sich durch fraktionierende Dest. weitgehend zerlegen. I hat in gereinigtem Zustand ein akt. H-Atom, die kristalline Glycidsäure zwei (ZEREWITNOFF). Beide geben eine kräftige FeCl₃-Rk. u. weisen bei katalyt. Hydrierung ca. 3 Doppelbindungen auf, die nach den UV-Spektren mit der Ester- oder Carboxylgruppe konjugiert sind. Das rohe Reaktionsprod. kann also wohl durch die Formeln I, II u. III wiedergegeben werden, wobei der rohe Ester u. die sich von ihm ableitenden Säuren hauptsächlich I u. II, der reine Glycidester u. seine Säuren hauptsächlich III entsprechen. — Als einziges Ausgangsmaterial (A) für die Synth. von biol. akt. Vitamin-A-Substanzen wurde die aus der Fraktionierung des Decarboxylierungsprod. von roher Glycidsäure gewonnene Hauptfraktion verwendet. Sie kann, wie aus ihrem chem. Verhalten nachgewiesen wird, von den 4 möglichen Strukturen IVa—IVd nur die Struktur IVb aufweisen, also 1-(2'.6'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3-methylbuten-1-ol-(4), sein. Ozonolyse führt zu *Geronsäure*, was die Anwesenheit des VIII-Rings u. einer mit ihm konjugierten Doppelbindung beweist. Die Konjugation ergibt sich auch aus den UV-Spektren. — Das zu IVa strukturanaloge Epoxyd V wurde synthetisiert u. zeigte in mancher Hinsicht ähnliche Eigg. wie A. — Die Oxydation der von A sich ableitenden Carbinole mit OPPENAUER-Reagens (C. 1937. I. 3647) sollte die Natur der OH-Gruppen in diesen Carbinolen aufklären: sek. OH-Gruppen würden Ketone bilden, tert. unverändert bleiben. — Das ungesätt. *Carbinol* VI u. sein *Perhydroderiv.* bilden bei der Oxydation mit Al-tert. Butylat die Ketone in 79 bzw. 70%ig. Ausbeute. — Hat A die Struktur IVb, wird das *Acetylen-carbinol* VII auch ein sek. Carbinol sein u. leicht ein saures Phthalat bilden. Tatsächlich konnte nur

eine geringe Menge in das Phthalat umgewandelt werden, während die Hauptmenge unverändert blieb oder zum *Polyvinylacetylen* VIII dehydriert wurde. Nach der SAITZEV-Regel wird sich VIII jedoch gleicherweise bei der Dehydrierung von VII oder seinem sich von der Epoxyverb. IVa ableitenden Isomeren bilden. Wenngleich manche Eigg. des Acetylen-carbinols nicht mit denen eines sek. Carbinols zusammenstimmen, scheint die Formel IVb am besten für das Prod. A zu passen. Es ist möglich, daß IVb sich bei längerem Stehen in IVc umlagert.

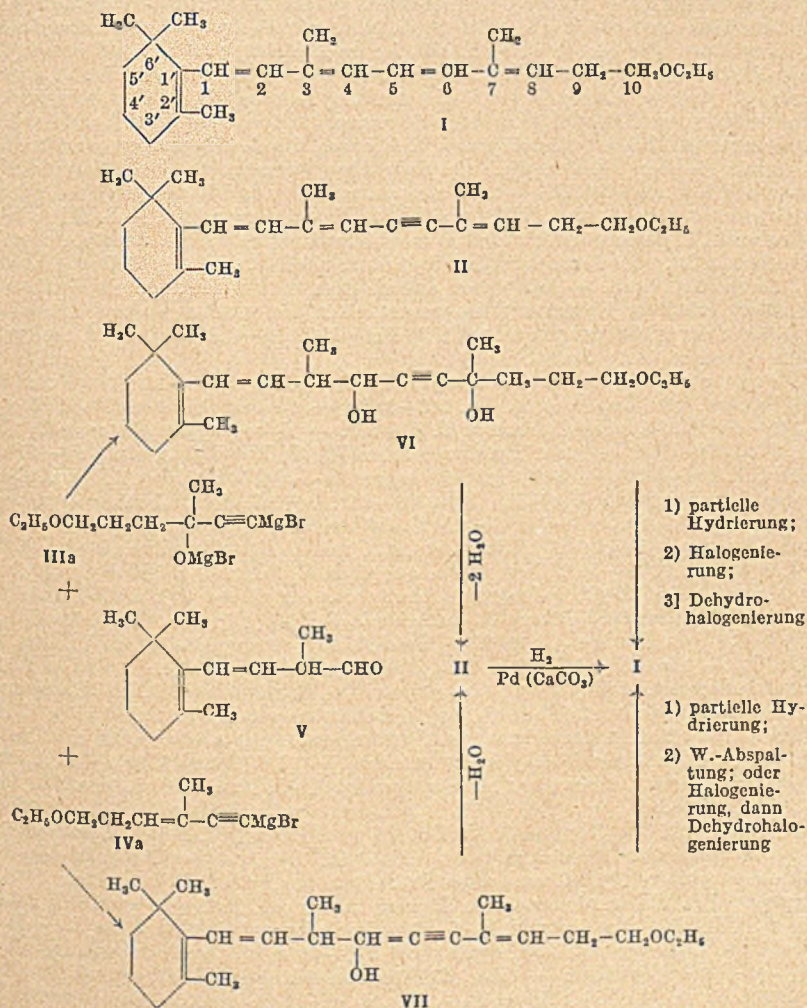


Versuche: 1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3-methyl-4-oxypentadien-1.3-säureäthylester-(5) (I, II, III) aus 1,5 Moll. *Chloressigsäureäthylester* u. 0,5 Mol IX bei -50 bis -60° in thiophenfreiem Toluol bei Ggw. von 1,05 Mol NaOCH₃ im N₂-Strom, Kp.₂ 154—156°. *Kryst. Ozysäure*, F. 150—150,2°, aus III ist ebenso wie die gleichzeitig anfallende fl. Säure stark enolisch. — Decarboxylierung der verschiedenen rohen oder reinen Prodd. u. Fraktionierung. Hauptfraktion, Kp.₁ 86—89° (IV). — Ozonisierung von IV zu *Geronsäure* (X). — VI (aus IV u. C₂H₅MgBr, dann Hydrolyse), 1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3-methylhexen-1-ol-(4), Kp. 66—68° (10⁻⁴—10⁻⁵ mm). — Ozonisierung von VI liefert gleichfalls X. — Red. von VI zum *Perhydroderiv.* (XI), Kp. 58—59° (10⁻⁴—10⁻⁵ mm), mit PtO u. RANEY-Ni. — Oxydation von XI mit Al-tert. Butylat zu einem *Keton*, Kp. 44—50 (10⁻⁴—10⁻⁵ mm); *Semicarbazon*, F. 165—166°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 111—114°. — 1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3-methyl-4-oxypentadien-1-in-(5) (VII), Kp. 69—72° (10⁻⁴ mm), aus IV (A) u. *Na-Acetylid*; *Ag-Deriv.*, explodiert beim Reiben; *Saures 3-Nitrophthalat*, F. 149,5—150°; *Bromid* (mit PBr₃ in Pyridin), Kp. 53—56° (10⁻⁴—10⁻⁵ mm), mit Acetyleneigg.; *Chlorid* (mit SOCl₂ in Pyridin bei 0°), unter mäßiger HCl-Abspaltung. — Ozonisierung von VII gibt X. — Hydrierung von VII zur *Perhydroverb.* (XII) Kp._{0,0001} 62—66°. — Oxydation von XII mit Al-tert. Butylat zu einem *Deriv.*, Kp._{0,0001} 38—42°, das kein festes *Semicarbazon*, *Phenylsemicarbazon* oder 2,4-Dinitrophenylhydrazon gibt. — XI u. XII scheinen nicht ident. zu sein. — 1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3-methylhexadien-1.3-in-(5), VIII, wird am besten durch Dehydrochlorierung des Chlorids von VII mit KOH gewonnen, Kp. 53—56° (10⁻⁴—10⁻⁵ mm); *Ag-Derivat.* (J. Amer. chem. Soc. 70. 1584—91. April 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

Nicholas A. Milas, S. Warren Lee, Conrad Schuerch jr., Richard O. Edgerton, John T. Plati, Frank X. Grossi, Zelma Weiss und Margaret A. Campbell, *Synthese von mit Vitamin A verwandten Produkten*. V. Mitt. Die Synthese von [1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3,7-dimethyldeca-1.3.5.7-tetraenyl]-10-äthyläther. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Synthese von [1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3,7-dimethyldeca-1.3.5.7-tetraenyl]-10-äthyläther

oder *Homovitamin-A-Äthyläther* (I) und [1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3.7-dimethyl-deca-1.3.7-trien-5-ynyl]-10-äthyläther oder 5-Dehydrohomovitamin-A-Äthyläther (II), wird beschrieben. — 5-Äthoxy-pentanon-(2), hergestellt durch das modifizierte Verf. von CLARKE u. GURIN (C. 1936, I. 1030) aus *Acetessigester* u. β -Äthoxyäthylbromid, wird in fl. NH₃ mit *Na-Acetylid* oder in tert. Butylalkohol mit *K₂Acetylid* in 3-Methyl-6-äthoxyhexa-1-in-3-ol (III) übergeführt u. dieses über Al-Phosphat zu 3-Methyl-6-äthoxyhexa-3-enin-(I) (IV) dehydriert. Für die Synth. von II läßt man III u. IV über ihre GRIGNARD-Verbb. IIIa u. IVa mit 1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3-methylbuten-1-ol-(4) (V) zum Glykol VI bzw. Carbinol VII reagieren u. wandelt beide Verbb. durch wenig Wasserabspaltung mit p-Toluolsulfonsäure in Toluol zu II um. — Wenn an VI 1 Mol. H₂ angelagert wird, entsteht ein Äthylenglykol (VIII); dieses wird mit Pyridinhydrobromid in überschüssigem Pyridin behandelt, zur Abspaltung von HBr mit alkoh. KOH umgesetzt u. das Prod. chromatographiert. Ob dieses Prod. mit I in jeder Hinsicht ident. ist, erscheint fraglich. — Bei der Anlagerung von 1 Mol. H₂ an VII entsteht über ein Carbinol IX ein Prod., das II gleicht. — Die 5. Doppelbindung liegt vielleicht in den erwähnten Verbb. in cis-Form, dagegen in natürlichen Carotinoiden u. in Vitamin A nur in trans-Form vor.

Versuche: β -Äthoxyäthylbromid, Kp. 125—127°. — 5-Äthoxy-pentanon-(2), Kp.₇₆₃ 170,5—171°; *Semicarbazon*, F. 86—87,5°. — 3-Methyl-6-äthoxyhexa-1-in-3-ol (Carbinol von IIIa), Kp.₁₅ 94—95°; *Ag-Derivat*. — 3-Methyl-6-äthoxyhexa-3-enin-(I) (Vinyl-acetylen von IVa), aus III durch Wasserabspaltung, Kp.₁₂ 55—55,5°.

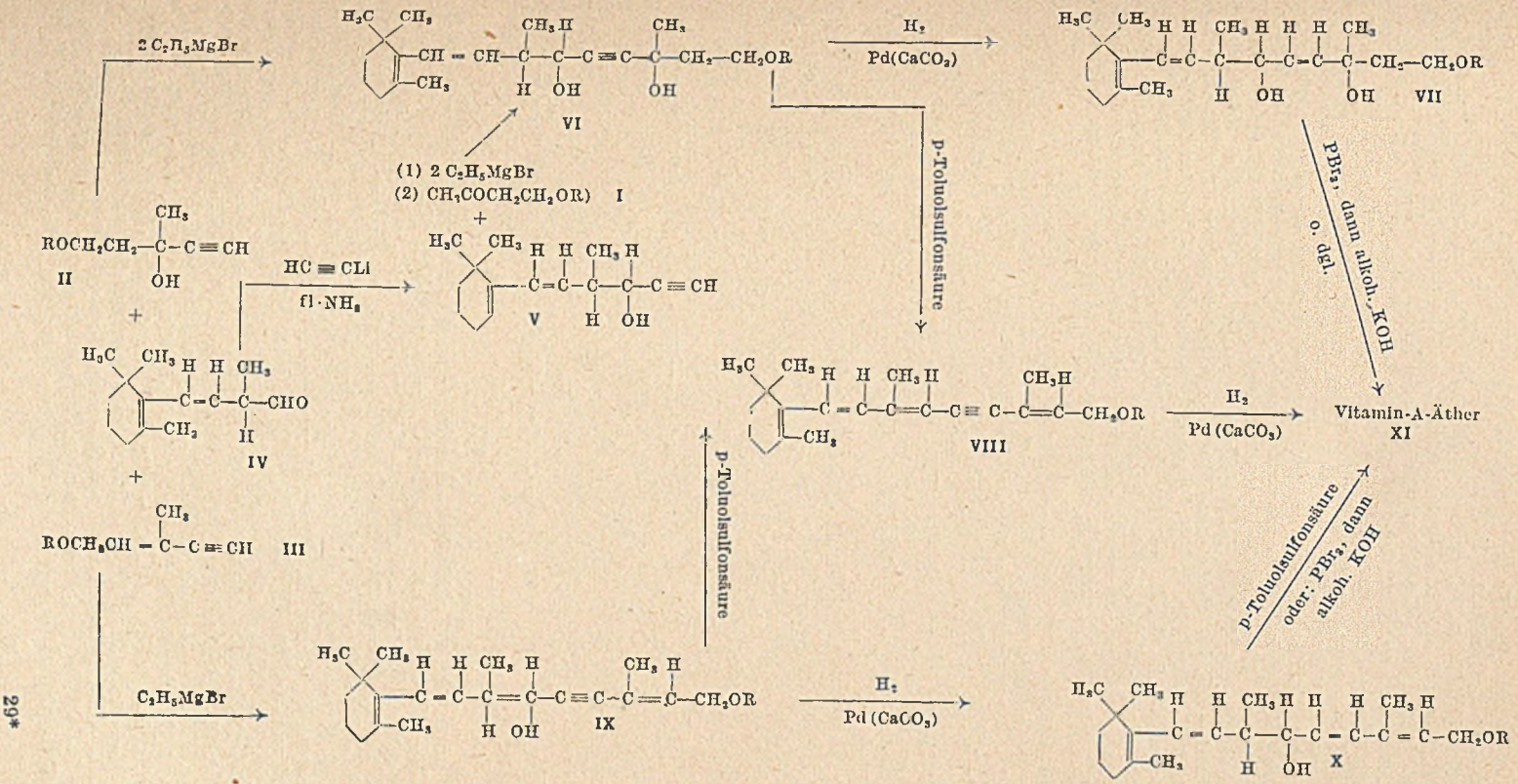


Trimethylcyclohexen-1'-yl]-3,7-dimethyl-4-oxodeca-1,7-dien-5-ynyl]-10-Äthyläther (VII), aus der GRIGNARD-Verb. von IV mit C_2H_5MgBr durch Rk. mit V, Hydrolyse u. Dest. des Reaktionsprodukts. — [1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3,7-dimethyl-4,7-dioxydeca-1-en-5-ynyl]-10-Äthyläther (VI), durch Umsetzung der Verb. aus C_2H_5MgBr u. III mit V. — II aus VII durch Wasserabspaltung. Reinigung durch Chromatographie u. Hochvakuumdest. ergibt ein orangefarbenes Öl, Kp. 100—104° (10⁻⁵ mm Hg). — Hydrierung von VII in Ggw. von Pd-Katalysator zu IX, das der Abspaltung von W. oder nach Anlagerung von Cl₂ (mittels SOCl₂) der Dehydrohalogenierung unterworfen wird. — II aus VI durch Wasserabspaltung. — Partielle Hydrierung von VI zu VIII, das halogeniert u. dann dehydrohalogeniert wird. — II erfährt bei partieller Hydrierung offenbar nur an der Acetylenbindung, nicht aber in 1,4-Stellung eine Addition von H₂. — UV-Absorptionsspektren. — Rohpräparate von I u. II zeigen *antixerophthalm.* (Vitamin-A-)Wirkung. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1591—96, April 1948.) 320.4000

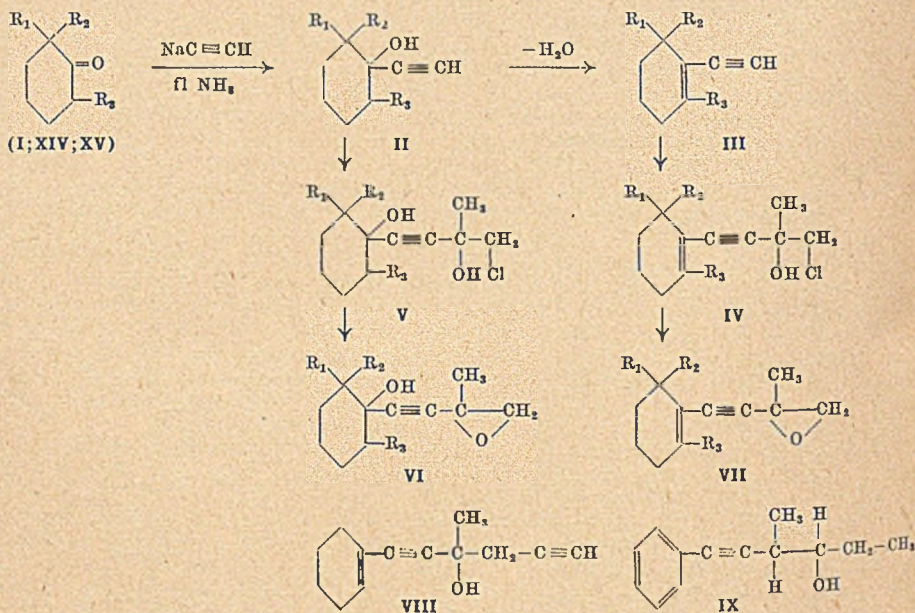
Nicholas A. Milas, Emile Sakal, John T. Plati, Joseph T. Rivers, Jean K. Gladding, Frank X. Grossi, Zelma Weiss, Margaret A. Campbell und Herbert F. Wright, *Synthese von Vitamin A verwandten Produkten*. VI. Mitt. *Die Synthese von biologisch aktiven Vitamin-A-Äthern.* (V. vgl. vorst. Ref.). Synth. von Methyl- u. Äthyläther (u. ihren entsprechenden 5-Dehydrovitamin-A-Deriv.) in reiner, ferner von Isopropyl- u. tert. Butyläther des Vitamins A in weniger reiner Form nach verschiedenen Verfahren. — 4-Alkoxybutanon-(2) (I) werden mit Li-Acetylid in fl. NH₃ zu 3-Methyl-5-alkoxy-penten-1-ol-(3) (II) kondensiert u. dieses bei 250—280° zu 3-Methyl-5-alkoxy-3-pentenin-(1) (III) dehydratisiert. Verwendung dieser 3 Verb. für folgende 3 Wege: 1. 1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3-methylbuten-1-ol-(4) (IV) wird in fl. NH₃ mit Li-Acetylid zum Acetylen-carbinol V u. dieses über die GRIGNARD-Rk. mit I zum Acetylen-glykol VI kondensiert (VI auch aus der GRIGNARD-Verb. von II u. aus IV). VI wird in einer kristallin. u. einer hochviskosen, fl. Form erhalten; da die Doppelbindung zwischen C₁ u. C₂ nur in trans-Form existieren kann, muß es sich hier um eine racem. u. eine meso-Form handeln. Partielle Hydrierung von VI führt zum Glykol VII. Hieraus durch Abspaltung von 2 Moll. W. der Vitamin-A-Äther XI, der, wie aus dem Absorptionsspekt. geschlossen, wahrscheinlich etwas Epoxyd enthält. — 2. Wasserabspaltung aus VI (mit p-Toluolsulfonsäure) zu 5-Dehydrovitamin-A-Äther (VIII) u. selektive Hydrierung zu XI. — 3. III u. IV geben das Carbinol IX, das entweder durch Wasserabspaltung in VIII u. dann durch selektive Hydrierung in XI, oder durch selektive Hydrierung in X u. dann durch Wasserabspaltung in XI übergeführt wird. — Das durch chem. Red. nach verschiedenen Verff. aus VIII (Äthyläther) erhaltene Prod. zeigt im wesentlichen das gleiche Absorptionsspekt. wie das katalyt. Hydrierungsprod. von VIII (Methyläther). — Biolog. Prüfungsergebnisse. (Hierzu nebenstehende Formelseite.)

Versuche: 4-Methoxybutanon-(2) (I; R = CH₃) aus Methylvinylketon u. Methanol in Ggw. von BF₃-Ätherat, Kp. 142—143°. — 4-Äthoxybutanon-(2) (I; R = C₂H₅), Kp.₁₆ 43—45°; 2,4-Diphenylhydrazon, F. 89—90°. — 4-Isopropoxybutanon-(2) (I; R = C₃H₇), Kp.₃₇ 72—75°. — 4-tert. Butyloxybutanon-(2) (I; R = C₄H₉), Kp.₁₅ 54—57°; Semicarbazon, F. 127—129°. — 3-Methyl-5-äthoxy-penten-1-ol-(3) (II; R = C₂H₅), Kp.₇ 67°. — 3-Methyl-5-methoxy-penten-1-ol-(3), Kp.₂₅ 80—81°. — 3-Methyl-5-äthoxy-3-pentenin-(1) (III; R = C₂H₅), Kp.₃₇ 68—70°. — 1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3,7-dimethyl-9-methoxy-1-nonenin-5-diol-(4,7) (VI; R = CH₃), aus C₂H₅MgBr, V u. I (R = CH₃). — VI (R = C₂H₅), F. 68—69°. Diese Verb. auch aus C₂H₅MgBr, II (R = C₂H₅) u. IV. — In analoger Weise VI (R = Isopropyl bzw. tert. Butyl). — 1-(2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-1'-yl)-3,7-dimethyl-9-äthoxy-1,7-nonadenin-5-ol-(4) (IX; R = C₂H₅) aus C₂H₅MgBr, III (R = C₂H₅) u. IV; Kp._{0,005} 156°. — Katalyt. Hydrierung von VI zu VII mit 1% Pd auf CaCO₃. — Die Äther VII (R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉) werden mit PCl₅, PBr₃ usw. in die Dihalogenide übergeführt u. aus diesen z. B. mit alkoh. KOH Halogenwasserstoff abgespalten. In einem Falle wurde bei Behandlung von VII oder X (R = C₂H₅) mit Pyridinhydrobromid in überschüssigem Pyridin, dann mit alkoh. KOH ein Prod. vom F. 28—30°, „Allovitamin-A-Äthyläther“ erhalten. — XI (Methyläther), Kp._{0,0001} 90—95° (bei der Ozonisierung Geronsäure als Spaltprodukt). (J. Amer. chem. Soc. 70, 1597 bis 1607, April 1948.) 320.4000

Nicholas A. Milas, Norman S. MacDonald und Donald M. Black, *Synthese von mit Vitamin A verwandten Produkten*. VIII. Mitt. *Die Synthese von 1-(Cyclohexen-1'-yl)-3-methyl-3-epoxybutin-(1) und verwandten Produkten.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Synth. von Epoxyden VI u. VII wurden mehrere Reihen untersucht. Zunächst wurde Cyclohexanon (I) in fl. NH₃ mit Na-Acetylid in 1-Äthylcyclohexanol-(1) (II; R₁ = R₂ = R₃ = H) übergeführt u. dieses mit Al-Phosphat bei 290—300° zu der Entin-Verb. III (R₁ = R₂ = R₃ = H) dehydratisiert. — Aus 2-Methylcyclohexanon (XIV) entsteht 2-Methyl-1-äthylcyclohexanol-(1), (II; R₁ = R₂ = H; R₃ = CH₃), das sich bei längerem Stehen



in eine fl. u. eine feste Form scheidet. Dohydrierung beider Formen liefert das gleiche 2-Methyl-1-äthylcyclohexen-(I) (III, $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$), das zu 6-Ketoheptan-carbonsäure (XVI) durch Ozonisierung abgebaut wird. Das feste Carbinol wird als cis- u. das fl. Carbinol als trans-Form angesehen. — Aus 2.6.6-Trimethylcyclohexanon (XV) entsteht 2.6.6-Trimethyl-1-äthylcyclohexanol-(I) (II; $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$). Obwohl auch hier 2 Paare von Enantiomorphen zu erwarten waren, wurde nur ein einheitliches, nicht zerlegbares Prod. gewonnen. Die Wasserabspaltung zum Enin (III; $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$) war schwierig (ster. Hinderung?). — Die Enine III oder die Carbinole II wurden dann über ihre GRIGNARD-Verbb. mit Chloraceton (X) zu den Chlorhydrinen IV oder V umgesetzt. Um den Vgl. des Cyclohexenrings mit dem Bzl.-Ring zu ermöglichen, wurde auch das Chlorhydrin XII aus Phenylacetylen (XI) u. X hergestellt u. dann das Epoxyd XIII gewonnen. Die Bldg. der Epoxyde (Abspaltung von HCl) erfolgte mittels KOH. Sie geben alle die Fuchsin-Rk. u. bilden in saurer Lsg. krystallin. 2.4-Dinitrophenylhydrazon. — Wird 1-[Cyclohexen-(1'-yl)-3-methyl-3-epoxybutin-(I) (VII; $R_1 = R_2 = R_3 = H$) mit Li-Acetylid in fl. NH_3 umgesetzt, so entsteht 1-[Cyclohexen-(1'-yl)-3-methyl-3-oxyhexadin-(1.5) (VIII). — Aus 3-Methyl-1-phenyl-3-epoxybutin-(I) (XIII) entsteht wahrscheinlich 3-Methyl-1-phenyl-1-hexin-4-ol (IX). — Es ergibt sich, daß Vitamin A oder seine Homologen, in denen die Methylgruppen des Cyclohexenrings abgeändert oder ganz weggelassen sind, unter Umgehung von β -Jonon synthetisiert werden können.



Versuche: 1-Äthylcyclohexanol-(I), aus I u. Na-Acetylid bei -50° in fl. NH_3 , $Kp_{15} 74-77^\circ$, $n_D^{20} = 1.4823$, F. $31-32^\circ$. — Aus XIV II ($R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$), 2 Formen vom F. $61-61,5^\circ$ bzw. $Kp_{17} 84^\circ$. — II ($R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$), $Kp_{20} 88-90^\circ$, $n_D^{26} = 1.4740$, $D_4^{25} = 0.9300$, Mol.-Ref. (M) = 50,25, aus XV. — 1-Äthylcyclohexen-(I) (III; $R_1 = R_2 = R_3 = H$), $Kp_{30} 52-53^\circ$, $Kp_{760} 137-138^\circ$, $n_D^{25} = 1.4934$, $D_4^{25} = 0.8843$, $M_D = 34,90$. — III ($R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$), $Kp_{30} 63,5-64^\circ$. — Von XVI das 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. $132,5^\circ$; Semicarbazon, F. $144-145^\circ$. — 2.6.6-Trimethyl-1-äthylcyclohexen-(I) (III; $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$), $Kp_{18} 56-57^\circ$. — II ($R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$) wird mit C_2H_5MgBr u. dann mit X zu V ($R_1 = R_2 = R_3 = H$), 1-(Cyclohexan-1'-yl)-3-methyl-3-oxy-4-chlorbutin-(I), F. $58-60^\circ$, umgesetzt. — Aus II ($R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$) u. C_2H_5MgBr , dann mit X das Chlorhydrin V ($R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$), F. $41-42^\circ$. — Aus III ($R_1 = R_2 = R_3 = H$) mit C_2H_5MgBr , dann mit X die Verb. IV ($R_1 = R_2 = R_3 = H$), 1-[Cyclohexen-(1'-yl)-3-methyl-4-chlor-1-butinol-(3)], $Kp_4 110-116^\circ$. — IV ($R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$), $Kp_4 115-130^\circ$. — XII, 3-Methyl-1-phenyl-4-chlor-1-butinol-(3), $Kp_{11} 94-96^\circ$, aus X u. XI, enthält geringe Mengen an Diphenyldiacetylen. — VI ($R_1 = R_2 = R_3 = H$), 1-[Cyclohexan-1'-yl]-3-methyl-3-epoxybutin-(I), durch Erhitzen von V ($R_1 = R_2 = R_3 = H$) mit gepulvertem KOH in Ae. unter N_2 , F. $47-48^\circ$; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. $160-164^\circ$. — VI ($R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$), F. $81-82^\circ$, aus dem ent-

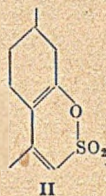
sprechenden Chlorhydrin; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 185—187°. — VII (R₁ = R₂ = R₃ = H), 1-(Cyclohexen-1'-yl)-3-methyl-3-epoxybutin-(I), Kp.₁ 64—64,5°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 157—158°. — VII (R₁ = R₂ = H; R₃ = CH₃), Kp.₁ 64—66°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 158—159°. — VIII, Kp.₁ 65—67°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 96—97°. — VIII, F. 63—67°, unbeständige Verb., die mit alkoh.-ammoniakal. AgNO₃-Lsg. einen weißgelben Nd. bildet. — Aus XIII mit C₂H₅MgBr in Ae. IX, Kp.₁ 90—94°. — Partielle Hydrierung von IX in A. + Eisessig u. bei Anwesenheit eines PtO-Katalysators führt zu 3-Methyl-1-phenylhexanol-(4), Kp.₁ 90—92°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1829—34. Mai 1948.)

320.4000

Oliver H. Emerson, *Die Bitterstoffe der Citrusfrucht*, I. Mitt.: *Isolierung von Nomilin, einem neuen Bitterstoff aus den Samen von Orangen und Zitronen*. Vf. konnte aus Orangen- u. Zitronensamen außer Limonin (I) noch 2 weitere Bitterstoffe isolieren. Der eine von diesen, *Nomilin* (II), ist wie I ein Dilacton, enthält eine Hydroxylgruppe u. wird durch verd. Alkali unter Abspaltung von Essigsäure in eine Lactonsäure, *Nomilinsäure* (III), umgewandelt. II ist in A. + CH₂Cl₂ u. Isopropanol leichter lösl. als I u. bildet bei der therm. Zers. mit KOH kein Aceton. Oxime von I u. II konnten durch Rk. mit Hydroxylaminhydrochlorid u. Pyridin in A. erhalten werden, II-Oxim konnte jedoch nicht gereinigt werden. Absorptionsspektren von I u. II sind angegeben. — Der andere neu aufgefundene *Bitterstoff* (C₉H₁₂O₄)_n, Nadeln aus Methanol, F. 315°, ist nur in sehr geringer Menge in den Samen vorhanden, er wurde nicht näher untersucht. — Durch Extraktionsvers. mit Orangensaft konnte Vf. die Bldg. von I aus Salzen oder Glykosiden der entsprechenden Lactonsäure oder Dicarbonsäure nach dem Auspressen wahrscheinlich machen. — I, C₂₆H₃₀O₈, Nadeln aus CH₂Cl₂ + A., F._{vak} 301,5—302,5°, [α]_D²² = -121° (Aceton), bildet mit CH₂Cl₂ einen Komplex; *Oxim*, C₂₆H₃₁O₈N, aus verd. A. 266—270° Zersetzung. — II, C₂₈H₃₄O₉, Nadeln aus Methanol, beginnende Zers. bei 273—275°, F. 279 bis 279°, [α]_D²³ = -95,7° (Aceton). — III, C₂₆H₃₂O₈, aus Aceton + W., F._{vak} 208—209°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 545—49. Febr. 1948. Albany, Calif., Agricult. Res. Administration.)

218.4050

Paul Z. Bedoukian, *Vorkommen von Menthofuran im Pfefferminzöl (aus Mentha piperita vulgaris S.)*. In den Blüten der Pfefferminzpflanze findet sich ein rechtsdrehendes Öl, das nach Unterss. von WIENHAUS u. DEWEIN (Z. angew. Chem. 47. [1934.] 415) 4.5.6.7-Tetrahydro-3.5-cumaran (Menthofuran) (I) darstellt. Vf. hat jetzt die Konst. von I erneut bewiesen durch Feststellung der Identität der Maleinsäureaddukte von I u. synthet. Menthofuran (vgl. TREIBS, C. 1937. I. 1950). — I wird an der Luft purpurrot, die Farbe verschwindet bei Filtration des Öls mit MgCO₃-Pulver. Bei Zusatz von Br₂ zur CCl₄-Lsg. von I entsteht ähnlich wie bei Azulenen eine bläuviolette Färbung. Aus Pfefferminzblütenöl konnte I nicht opt. rein erhalten werden. — *Pulegenolsulfonsäureester* (II), aus Pulegon mit Acetanhydrid u. H₂SO₄, aus Methanol, F. 86°. I, aus II u. ZnO bei Erhitzen im Bad auf 280—290°, Kp. 205—206°, [α] = +92°, n_D²⁰ = 1,4855, D₂₅²⁵ = 0,966; *Maleinsäureanhydridaddukt*, aus I in Bzl. mit Maleinsäureanhydrid bei Zimmer-temp., F. 133—133,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 621—22. Febr. 1948. Croton-on-Hudson, N. Y., Comp. Parento, Inc.)



II

218.4050

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₂. Enzymologie. Gärung.

Severo Ochoa, *Biosynthese von Tricarbonsäuren durch Fixieren von Kohlendioxyd*. I. Mitt. *Die Darstellung und Eigenschaften von Oxalbernsteinsäure*. (Vgl. J. biol. Chemistry 159. [1945.] 245) *Oxalbernsteinsäure* (I) wird erhalten durch Hydrolyse ihres Triäthylesters mit konz. HCl bei Zimmertemp., Entfernen des unverseiften Anteils mit Ae. u. Isolieren als Ba-Salz. Die I ist in wss. Lsg. weniger stabil als *Oxalessigsäure*; sie wird leicht zu α-Ketoglutaräure (+CO₂) decarboxyliert. Bei pH 5,1 u. 25° sind die Konstanten der Decarboxylierung als Rk. 1. Ordnung für Oxalacetat: 1,4 · 10⁻³, für Na-Salz von I 1,17 · 10⁻². — Die Decarboxylierung ist deutlich beschleunigt durch Zn⁺⁺, Fe⁺⁺, Cu⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ u. Anilin. (J. biol. Chemistry 174. 115—22. Mai 1948. New York, Univ. Coll. of Med.)

256.4210

Severo Ochoa und Erna Weisz-Tabori, *Biosynthese von Tricarbonsäuren durch Fixieren von Kohlendioxyd*. II. Mitt. *Oxalbernsteinsäurecarboxylase*. (I. vgl. vorst. Ref.) Obwohl Oxalbernsteinsäure (I) instabil ist u. spontan leicht decarboxyliert wird, wird diese Rk. merklich katalysiert durch eine *Oxalbernsteinsäurecarboxylase* (II). Diese findet sich im Extrakt von gewaschenem u. mit Aceton getrocknetem Schweineherz, Taubenbrust-

muskel, Schweineniere u. anderen tier. Organen. II ist thermolabil. Für ihre Wrkg. ist Ggw. von Mn⁺⁺ erforderlich. II wirkt spezif., Oxalessigsäure wird von ihr nicht angegriffen. — Die Decarboxylierung von I wird stark gehemmt durch *Isocitronensäure* in competitiver Weise. — Citronensäure, Oxalessigsäure, Brenztraubensäure hemmen nicht; cis-Aconitsäure hemmt geringfügig. — *Oxalessigsäure-Carboxylase* (aus *Micrococcus lysodeicticus*) wirkt nicht auf I. — Die enzymat. Decarboxylierung der Oxalessigsäure wird durch Apfelsäure stark gehemmt. (J. biol. Chemistry 174. 123—32. Mai 1948.) 256.4210

Severo Ochoa, *Biosynthesen von Tricarbonensäuren durch Fixieren von Kohlendioxyd*. III. Mitt. *Enzymatischer Mechanismus*. (II. vgl. vorst. Ref.). Rohe Lsgg. der *Isocitronensäuredehydrogenase* (I) aus Schweineherz katalysieren in Ggw. von *Triphosphopyridinnucleotid* (II) u. Mn⁺⁺ die reversible Umwandlung von d-Isocitronensäure zu α-Ketoglutaräure + CO₂. Diese Rk. erfolgt in 2 Stufen: 1) d-Isocitronensäure + II_{ox.} ⇌ Oxalbernstensäure + II_{red.} u. 2) Oxalbernstensäure ⇌ α-Ketoglutaräure + CO₂. Nur die Stufe 2) benötigt Mn⁺⁺. Offenbar werden die beiden Stufen von zwei verschiedenen Enzymen (I bzw. Oxalbernstensäurecarboxylase) katalysiert, deren endgültiger Nachw. aber noch nicht erfolgt ist. Die Gleichgewichtskonstante der Gesamtrk.

$$K = \frac{(\text{d-Isocitrat}) (\text{II}_{\text{ox.}})}{(\alpha\text{-Ketoglutaräure}) (\text{H}_2\text{CO}_3) (\text{II}_{\text{red.}})}$$

beträgt $1,3 \cdot 10^{-4}$, was anzeigt, daß das Gleichgewicht sehr auf Seiten der Decarboxylierung liegt. — Das Gleichgewicht kann merklich nach der Seite der CO₂-Fixierung verschoben werden durch Kombination mit dem Dehydrogenasesyst. für Glucose-6-phosphat. In diesem Fall wird II gemäß der Rk. Glucose-6-phosphat + II_{ox.} → 6-Phosphogluconat + II_{red.} reduziert. Damit ergibt sich als Gesamtrk. die Dismutation: Glucose-6-phosphat + α-Ketoglutarat + CO₂ = 6-Phosphogluconat + d-Isocitrat. Das gebildete Isocitrat wurde als Ba-Salz isoliert u. mit Hilfe von Aconitase identifiziert. — Führt man die Dismutation in Ggw. von Aconitase aus, so wird das Gleichgewicht weiter in Richtung der CO₂-Fixierung verschoben, gemäß der Tatsache, daß das Gleichgewicht zwischen Isocitronensäure, cis-Aconitsäure u. Citronensäure, dessen Einstellung durch Aconitase katalysiert ist, auf Seiten der Citronensäure liegt. — Aus diesen Befunden scheint hervorzugehen, daß das Syst. Oxalbernstensäurecarboxylase + I + Aconitase eine Rolle in der biolog. Ausnutzung von CO₂ spielt. (J. biol. Chemistry 174. 133—57. Mai 1948.) 256.4210

Arthur Kornberg, Severo Ochoa und Alan H. Mehler, *Spektrophotometrische Studien über die Decarboxylierung von β-Ketosäuren*. (Vgl. vorst. Ref.). Die früher (vgl. drittvorst. Ref.) erwähnte Beschleunigung der spontanen Decarboxylierung von β-Ketosäuren durch Al⁺⁺⁺ wird untersucht an *Oxalbernstensäure* (I), *Oxalessigsäure* (II) u. *Acetessigsäure* (III). I u. II bilden rasch zerfallende, III dagegen einen stabilen Komplex mit Al⁺⁺⁺. Die Rk. erfolgt offenbar durch Komplexbldg. des Enols u. Zerfall dieses Komplexes zu α-Ketosäure + CO₂ + Kation. Die Bldg. der instabilen Komplexe von I u. II ist nachweisbar an charakterist. UV-Spektren mit Spitzen bei 252 bzw. 274mμ. — Auch mit Mn⁺⁺ u. Mg⁺⁺ erfolgen Spektraländerungen, welche auf Bldg. von Komplexen hinweisen. In Ggw. von I + Mn + Oxalbernstensäurecarboxylase beobachtet man einen starken Anstieg der Absorption bei 240 mμ (Bldg. des Komplexes aus I + Mn) u. raschen Abfall, welcher die Decarboxylierung anzeigt. — In Ggw. von Mn⁺⁺ + II + Oxalessigsäurecarboxylase erfolgt rasche Abnahme der Absorption bei 230 mμ (Anzeichen für Decarboxylierung). Bei 290 mμ geht dem Abfall ein kleiner vorübergehender Anstieg voraus; wenn etwa Komplexbldg. durch die Carboxylase verstärkt wird, wird offenbar die Decarboxylierung im gleichen Maße verstärkt. (J. biol. Chemistry 174. 159—72. Mai 1948. New York, Univ. College of Med.) 256.4210

C. Heymans und H. Casier, *Über die Regenerierung der Cholinesterasen des Blutes*. Blut wurde mittels Diisopropylfluorphosphonat von *Cholinesterase* (I) des Plasmas sowie der Blutzellen befreit u. dann einem ausgebluteten Hund transfundiert. Es traten keine sog. „cholinergischen Rkk.“ auf. Die I des Blutes wird rasch aus den Geweben ersetzt. (Experientia [Schweiz]. 4. 75. 15/2. 1948. Gent, Univ.) 256.4210

David Nachmansohn, Mortimer A. Rothenberg und Emily A. Feld, *Untersuchungen über Cholinesterase*. V. Mitt. *Kinetik der Hemmung des Enzyms*. (IV. vgl. J. biol. Chemistry 171. [1947]. 715) Für die Verss. diente ein sehr reines Enzympräp. (I), von welchem 1 mg je Stde. 60 mg Acetylcholin zu hydrolysieren vermochte. An diesem wurde die Hemmung durch *Diisopropylfluorphosphat* (II) im Vgl. mit der durch Alkaloide bewirkten Hemmung studiert. Unter den angewandten Bedingungen ($1,5 \cdot 10^{-6}$ mol. Konz. von II; Konz. von I ist $7 \cdot 10^{-8}$; 23° oder 10°) wurde die Hälfte von I in 150 Min. inakti-

virt. Dann nahm die Geschwindigkeit der Inaktivierung beträchtlich ab. Zwischen 23° u. 10° besteht nur ein sehr kleiner Unterschied in der Geschwindigkeit der Inaktivierung. Mit einer Inaktivierungszeit von 150 Min. (bei 10°) ergab sich folgendes: Die Inaktivierung steigt proportional der Menge von II; es scheint eine stöchiometr. Rk. vorzuliegen. Die Rk. von II hängt ab sowohl von der Konz. von I als auch von der von II. Je größer die Verdünnung von I ist, desto größerer Überschub von II wird benötigt. Wenn pE (= negativer Logarithmus der mol. Konz. von I) aufgetragen wird gegen das Verhältnis Konz. von II/Konz. von I, so erhält man eine gerade Linie. In der im allg. für manometr. Bestimmungen angewandten Konz. ist ein Überschub von mehr als 100000 Moll. II je Mol. I erforderlich. — Der grundsätzliche Unterschied in der Hemmung von I durch II gegenüber der mit Prostigmin oder Eserin ist die Irreversibilität der erstgenannten Hemmung. Weiter ist für II eine geringere Reaktionszeit als für die Alkaloide erforderlich, u. es wirkt II in wesentlich geringerer Konz. In höheren Konz. wird die Hemmung durch II fast vollständig, wogegen die Hemmung durch Alkaloide mehr einer asymptot. Kurve folgt. (J. biol. Chemistry 174, 247—56. Mai 1948. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) 256.4210

John R. Tobin jr., Delbert Bergenstahl und C. Harold Steffee, *Die Beziehung der Protein-Reserven zur Bildung von Hyaluronidase und Antihyaluronidase*. Es wurde die Fähigkeit von erwachsenen weißen Albinoratten zur Bldg. von Hyaluronidase (I) u. Antihyaluronidase (II) verglichen bei Tieren mit Eiweißmangel sowie solchen mit hochwertiger Eiweißdiät mit n. ernährten Tieren. Gemessen wurde I des Homogenates aus Testes mit der viscosimetr. Meth. nach HAAS (J. biol. Chemistry 163, [1946.] 63). Die Wrkg. der II wurde ermittelt an der Hemmung, welche Serum der Ratten auf I aus Rindern ausübt. Bei Eiweißmangel erfährt I einen erheblichen Rückgang, der aber durch Verfüttern einer hohen Eiweißdiät wieder ausgeglichen werden kann. In Tieren mit Eiweißmangel wird II niedriger gefunden als im Serum n. Vergleichstiere. Auch hier bewirkt hohe Eiweißdiät ein Ansteigen der II. (Arch. Biochemistry 16, 373—78. März 1948. Chicago, Univ.) 256.4210

E. J. Moynahan und D. Watson, *Das Fehlen eines Hemmungsvermögens für Hyaluronidase in vitro bei Antihistaminkörpern*. Hyaluronidase(I)-Präpp. werden aus Kaninchen- u. Rattenhodend erhalten u. die enzymat. Aktivität viscosimetr. bei 34° im Thermostat bestimmt. Die Fließzeiten einer Mischung von 18 cm³ Puffer-Substrat (4 [Vol.-Tle.] 0,12%ig. wss. Hyaluronsäure u. 1 Citronensäure-Phosphatpuffer, pH 7,0), 1 cm³ Puffer (oder Antihistaminkörper (II)) u. 1 cm³ Hodenextrakt werden 2; 10; 20 u. 30 Min. nach dem Zusammengeben gemessen. 0,003-, 0,033- u. 0,333%ig. Lsgg. von Antistin, Benadryl, Pyranisamin u. Pyribenzamin (pH 6,8—7,2) zeigten keine Anti-I-Aktivität. I konnte durch 3,8 Einheiten Heparin/cm³ Reaktionsgemisch in Abwesenheit von Chlorid vollständig inaktiviert werden. Die Spreitungswrkg. von I in der Haut wird durch II verringert. Dies kann auf deren Wrkg. auf Histaminspuren, die während der intradermalen Injektion von I frei werden, beruhen. (Nature [London] 163, 173. 29/1. 1949. London, Guy's Hospital Med. School, Dep. of Chem. Pathol. and Dep. of Dermatol.) 415.4210

J. M. Beiler und Gustav J. Martin, *Hemmung der Wirkung der Hyaluronidase durch Derivate von Hesperidin*. Nach früheren Befunden der Vff. (J. biol. Chemistry 171, [1947.] 507) wird die Wrkg. der Hyaluronidase (I) durch Vitamin-P-Verbb. gehemmt. Nach MEYER (Physiol. Rev. 27, [1947.] 345) hemmt Heparin nur dann, wenn es noch die Sulfogruppen enthält. Es wurde untersucht, wie Hesperidin (II) (als Vertreter der Vitamin-P-Verbb.) nach Sulfurierung, Acetylierung oder Phosphorylierung wirkt. Es ergab sich, daß die Deriv. noch stärker hemmen als II selbst. Salminsulfat, das für sich allein ohne Wrkg. auf I ist, verstärkt die hemmende Wrkg. von sulfuriertem oder phosphoryliertem II. — Suramin (= Germanin) ist ohne Wirkung. (J. biol. Chemistry 174, 31—35. Mai 1948. Philadelphia, National Drug Co.) 256.4210

David Glick und Dan H. Moore, *Hemmkörper für Hyaluronidase in elektrophoretisch getrennten Fraktionen aus menschlichem Serum*. Bei elektrophoret. Reinigung von Serum (Mensch) in Barbitursäurepuffer nach LANGWORTH bei pH 8,6 wandert der von verschiedenen Beobachtern, z. B. HAAS (J. biol. Chemistry 163, [1946.] 63) gefundene Hemmkörper der Hyaluronidase hauptsächlich mit der Albuminfraktion. — Barbitursäurepuffer wurde verwendet anstatt Phosphatpuffer, da HAAS eine Rk. des Hemmkörpers mit Phosphat beschrieben hat. (Arch. Biochemistry 19, 173—75. Okt. 1948. Minneapolis. Univ. of Minnesota, u. New York, Columbia Univ. Coll. of Physicians and Surgeons.) 256.4210

H. Neumann, *Einige neue Substrate zur Bestimmung der Phosphatase*. Vf. schlägt vor, als Substrat der Phosphatase an stelle der üblichen Glycerinphosphorsäure oder ähnlicher

Verbb. solche Verbb. zu verwenden, bei deren Hydrolyse fluoreszierende Prodd. entstehen u. die dann in sehr verd. Lsgg. gemessen werden können. Vornehmlich werden empfohlen der *Phosphorsäureester von Fluorescein*, *Eosin* u. *4-Methyl-7-oxycumarin*. Hergestellt durch Behandeln mit POCl_3 . Die Ester sollte fluoreszieren nicht. Die Phosphatase des Blutes kann so noch bei einer Konz. des Substrates von 10^{-5} g/Liter bestimmt werden. In lebenden Organismen kann die Rk. mit dem Fluoreszenzmikroskop verfolgt werden. (*Experientia* [Schweiz]. 4. 74—75. 15/2. 1948. Amsterdam, Univ.) 256.4210

Wayne Kielley und Otto Meyerhof, *Eine neue, durch Magnesium aktivierte Adenosintri-phosphatase aus dem Muskel*. Neben der bekannten *Adenosintri-phosphatase* (I), welche an die Myosinfraktion gebunden ist, findet sich im Muskel eine zweite sehr wirksame I, welche quantitativ von Myosin getrennt werden kann. Sie wurde wegen ihrer Instabilität bisher übersehen. Diese neue I wird am besten erhalten durch Extraktion von Muskel mit schwach alkal. KCl-Lsg. (0,5-mol.; pH 10,5; Carbonatpuffer), Verdünnung mit W., Fällen (nach vorherigem Zentrifugieren) mit 0,35 Vol. gesätt. Ammonsulfat. Die Fällung wird dann wiederholt, u. das Enzym wird noch weiter gereinigt durch Verdünnung mit Wasser. Schließlich löst man in 0,5 mol. KCl u. zentrifugiert bei $18000 \cdot \text{g}$ für $\frac{1}{2}$ —1 Stde. In dem Nd. findet sich Lipoid neben Protein. Optimale Wrkg. bei etwa pH 6,8—7, mit starkem Abfall nach beiden Seiten; bei pH 9,5 fast keine Wrkg. mehr. Ca hemmt stark. — Q_p (= $\text{mm}^3 \text{H}_2\text{PO}_4$ je mg Protein je Stde.) bei pH 7,5 u. Ggw. von 0,005 mol. Mg liegt gewöhnlich zwischen 7000 u. 10000. — Während bei Myosin-I durch *Actin* das pH -Optimum mehr nach dem Neutralpunkt verschoben wird u. einige Aktivierung durch Mg beobachtet wird, ist die neue Mg-I frei von Actin u. wird auch nicht durch Actin beeinflusst. Der Geh. des Muskels an den beiden Enzymen ist fast gleich. (*J. biol. Chemistry* 174. 387—88. Mai 1948. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) 256.4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Esmond E. Snell, Estelle Kitay und Walter S. McNutt, *Thymindesoxyribosid als wichtiger Wachstumsfaktor für Milchsäurebakterien*. Bei Kulturen von *Lactobacillus leichmannii* (313 u. 237) u. *Leuconostoc citrocorum* auf im übrigen ausreichendem synthet. Medium erfolgte ein Wachstum nur bei Zusatz von *Thymindesoxyribosid* (I) (untersucht wurden Zusätze von 2—100 γ /10 cm^3). I konnte nicht durch *Thymin* ersetzt werden. (*J. biol. Chemistry* 175. 473—74. Aug. 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem.) 273.4310

Lemuel D. Wright, Helen R. Skeggs und Jesse W. Huff, *Die Fähigkeit des Thymidins, Vitamin B₁₂ als Wachstumsfaktor für gewisse Milchsäurebakterien zu ersetzen*. (Vgl. vorst. Ref.). Bei *Lactobacillus lactis* konnte der Zusatz von Leberextrakt zum synthet. Medium durch *Thymin* (I) (0,2—0,4 γ je Röhrchen) ersetzt werden. *Thymin* war unwirksam. Vff. nehmen an, daß Vitamin B₁₂ als Coenzym bei der Umwandlung von *Thymin* in I tätig ist. Sie weisen auf die heilende Wrkg. von *Folinsäure* u. *Thymin* bei perniziöser Anaemie hin; beide dürften für die Bldg. von I wichtig sein. (*J. biol. Chemistry* 175. 475—76. Aug. 1948. Glenolden, Pa., Sharp & Dohme, Inc.) 273.4310

W. W. Meinke und Bryant R. Holland, *Threonin-Serin-Antagonismus bei einigen Milchsäurebakterien*. Steigende Mengen *d.l.-Threonin*-(I)-Zusätze zu einem Nährboden mit bestimmtem *d.l.-Serin*-(II)-Geh. verursachten Wachstumsverminderung. Mengenverhältnisse von I: II von ungefähr 150, 75, 1100: 1400 u. 2000: 4000 verhinderten das Wachstum von *Lactobacillus Delbrückii*, *L. casei*, *Leuconostoc mesenteroides* (III) u. *Streptococcus faecalis* (IV) vollständig. Umgekehrt wirkt auch II als Antagonist auf die Ausnutzung von I. Verhältnisse von II: I von 600, 200 u. 400: 600 hemmten das Wachstum von IV, III u. *Lactobacillus arabinosus* deutlich. (*J. biol. Chemistry* 173. 535—45. April 1948. Texas, Agricultural and Mechanical Coll., Engineering Exper. Station.) 362.4320

W. W. Ackermann und Helen Kirby, *Beweis für das natürliche Vorkommen von α -Amino- β , β -dimethyl- γ -oxybuttersäure (Pantonin)*. Säurehydrolyse der Zellen von *Escherichia coli* lieferte mindestens eine unbekannte Aminosäure. Nach den Resultaten der chromatograph. Filtrierpapiermeth. handelt es sich nicht um α -Aminobuttersäure, sondern wahrscheinlich um *Pantonin* (α -Amino- β , β -dimethyl- γ -oxybuttersäure). (*J. biol. Chemistry* 175. 483—84. Aug. 1948. Austin, Univ. of Texas, Biochem. Inst. and Clayton Foundation for Res.) 273.4330

Herschel K. Mitchell und Mary B. Houlahan, *Ein Zwischenprodukt der Biosynthese von Lysin in Neurospora*. α -Aminoadipinsäure (I) dürfte Vorstufe von Lysin bei *Neurospora* sein. Einer der lysinlosen Mutanten (Stamm 33933) von *Neurospora* kann I an Stelle von Lysin verwerten. 3 Mutanten von anderem genet. Typ (Stämme 4545, 15069 u.

37101) sind dazu nicht imstande. Da α -Ketoalpinsäure nicht, D-I jedoch verwertbar ist, ist anzunehmen, daß die α -NH₂-Gruppe von I in spezif. Weise am Stoffwechsel beteiligt ist. Mutant 33933 wird von Arginin in Ggw. von Lysin u. von Asparagin in Ggw. von I gehemmt. Dies befindet sich im Einklang mit Befunden von DOERMANN. (Dissertation, Stanford Univ. 1946). Es ist bemerkenswert, daß Arginin u. auch Asparagin u. Glutaminsäure die Verwertbarkeit von D-I hemmen. Die starke Wirksamkeit von Asparagin bei der Hemmung der Verwertbarkeit von L-I läßt vermuten, daß Amidblg. bei der Umwandlung von I in Lysin eine Rolle spielt. α -Ketoalpinsäure erweist sich in Ggw. von L-I ohne Einfl. auf das Wachstum von Neurospora (Mutant 33933). Auch Oxylysin u. α , α -Diaminopimelinsäure (II) scheinen für die Neurosporamutanten nicht verwertbar zu sein. II hemmt außerdem das Wachstum in Ggw. von Lysin. (J. biol. Chemistry 174. 883—87. Juli 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 248.4330

R. M. Rosenfeld, *Versuch zur Erforschung der antibiotischen Wirkung von Aktinomyzeten auf Tuberkulosebacillen*. Vf. arbeitet mit Aktinomyzeten aus verschied. Erdproben. Prüfungen mit 253 Stämmen an Staphylococcus albus u. Bacterium coli werden in Bouillon u. auf Agar vorgenommen. Bes. günstig für die Züchtung von Aktinomyzeten mit bakterioostat. Eigg. hat sich Erbsenagar gezeigt, wobei die Qualität der Erbsen für die Entw. der antibiot. Eigg. wichtig ist (eine gelbe Erbsensorte bes. gut). Von 45 gegen Staphylococcus u. Coli akt. Pilzen werden 42 auf ihre Wrkg. gegen säurefeste Saprophyten u. Geflügeltuberkulose untersucht, wobei sich im ersten Fall 12, im zweiten 14 Stämme wirksam zeigen, gegen beide nur 3. Von 26 gegenüber Staphylococcus u. Coli unwirksamen Stämmen sind nur 4 wirksam gegen die säurefesten Stäbchen. Die Auswertung der antibiot. Eigg. der Aktinomyzeten gegen Staphylokokken u. Coli kann zu einer Voraussetzung der meist auch gegen säurefeste Stäbchen wirksamen Stämme dienen. (Проблемы Туберкулеза [Probleme Tuberkul.] 1948. Nr. 4. 38—42. Juli/Aug.) 424.4340

Roberta Ma und Thomas D. Fontaine, *Antibiotische Wirkung von kristallisiertem Tomatin in vitro gegen Candida albicans. Antagonistischer Effekt von Rutin und Quercetin*. (Vgl. Arch. Biochemistry 15. [1947.] 89). Rohe Tomatin-(I)-Konzentrate aus Blättern von *Lycopersicon pimpinellifolium*, die auch *Rutin* (II) enthielten, zeigten gegen *Fusarium oxysporum* f. *lycopersici* im Zylinder-Plattentest (IRVING, FONTAINE u. DOOLITTLE, Science [New York] 102. [1945.] 9) antibiot. Wirkung. Dagegen hemmten Rohpräpp. von I das Wachstum von *Candida albicans* nicht, während kryst. I äußerst wirksam war. Die Aufhebung der Hemmung war durch die Ggw. von II u. *Quercetin* (III) in den rohen Konzentraten bedingt u. konnte auch bei kryst. I durch Zusatz von II oder III erhalten werden. III war dabei wirksamer als II, d. h. die *Flavonol*-komponente des II stellt den eigentlichen Antagonisten zu I dar. (Arch. Biochemistry 16. 399—402. März 1948. Beltsville, Md., Agricult. Res. Center, Bureau of Agricult. and Industr. Chem.) 273.4340

Hans Knothe und Willy Maassen, *Über eine Modifikation der Gramfärbung*. Als Ersatz der Carbolsäure als Vorbeize u. der LUGOLschen Lsg. als Hauptbeize haben Vff. *Bor-Gentianaviolett* (I) u. *Pikrinsäure* vorgeschlagen, wobei die grampositiven Bakterien blauviolett erscheinen u. die negativen leuchtend rot auftreten. I ist einige Wochen haltbar, ebenso die Pikrinsäure-Sublimat-Na-Acetat-Mischung. I besteht aus: 10,0 cm³ gesätt. alkoh. Gentianaviolett-Lsg., 1,5 g Borsäure ad 100 cm³ dest. Wasser. Die zweite Mischung setzt sich zusammen aus 1,0 (g) Pikrinsäure, 5,0 Sublimat, 0,4 Na-Acetat ad 100 cm³ dest. Wasser. (Klin. Wschr. 26. 657—58. 1/11. 1948. Kiel, Univ., Hyg. Inst.) 160.4360

Hubert Preuss, *Über die Anreicherung von Tuberkelbakterien mit Lysin*. „Lysin“ (Fa. DR. CH. BRUNNENGRÄBER, Lübeck) stellt ein neues, ausgezeichnetes Anreicherungsmittel für Tuberkelbakterien dar, das gegenüber dem „Antiformin“ mancherlei Vorteile besitzt. Dickertrige Sputumproben werden im Wasserbad von 60—80°, dünnfl. bei Zimmertemp. in wenigen Min. völlig homogenisiert. Das Lysinsediment eignet sich gut zur Unters. im Fluoreszenzmikroskop. Die positive Ausbeute konnte damit, bezogen auf die Gesamtzahl der Proben, um fast 5% gesteigert werden. Dagegen eignet sich das Sediment von Lysin ebensowenig wie das Antiforminsediment zur kulturellen Unters. auf Tuberkelbacillen. Das lästige „Wegschwimmen“ der Präpp. beim Färben und Entfärben läßt sich zuverlässig verhindern, wenn man die angestrichenen Lysinsedimente an der Luft trocknen läßt u. anschließend anstatt durch Erhitzen eine Min. mit Methanol fixiert. (Klin. Wschr. 27. 140—42. 15/2. 1949. Essen, Bakteriolog.-Serolog. Inst.) 160.4360

Gabriel Segretain, *Virus und Gewebekulturen des Tabaks und der Tomate*. Es werden Gewebekulturen von *Nicotiana tabacum* var. P 19 (I) u. *Lycopersicon esculentum* (II) gemacht. Es zeigt sich, daß dies in Ggw. von β -Indolylessigsäure bei I möglich ist, wenn dessen Konz. höher als $4 \cdot 10^{-4}$ liegt. Dies ist aber auch der Fall, wenn I mit Tabakmosaik-

Virus (TMV) befallen ist. β -Indolylessigsäure kann auch durch Naphthalinessigsäure ersetzt werden. II zeigt ein ähnliches, allerdings ungleichmäßigeres Verh. Werden nun die Gewebeskulturen von I u. II in der Nährlsg. mit TMV infiziert u. ihr Virusgeh. mit denen von Tabaksetzlingen verglichen, so zeigt sich kein Unterschied in der Aktivität. Das TMV vermehrt sich in den Gewebeskulturen von I u. II wie in den normal wachsenden Pflanzen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 594—95. 16/2. 1948.) 321.4374

Roy Markham, Kenneth M. Smith und Ralph W. G. Wyckoff, *Molekulare Anordnung in Tabaknekroseviruskristallen*. Elektronenmikroskop. Unterss. an Einkristallen von Tabaknekrosevirus ergaben kub. oder pseudokub. Symmetrie. Unter der Annahme einer dichtest gepackten Anordnung hätte die tetramolekulare Elementarzelle eine Kantenlänge von etwa 340 Å. (Nature [London] 161. 760—61. 15/5. 1948. Cambridge, Molteno-Inst., Plant Virus Res. Unit, und Bethesda, Maryland, National Inst. of Health.) 110.4374

A. G. Winter, *Untersuchungen über Cruciferen-viren*. Die von KAUFMANN näher beschriebenen Virose von Rübsen, Raps, Steckrüben u. die Virose des Blumenkohls (MÖRICKÉ u. WINTER) werden untersucht. Raps, Rübsen, chinesis. Kohl, *Nicotiana glutinosa* u. *N. Langsdorfii* werden vom Blumenkohlvirus (I) infiziert. Keine Symptome u. keine Infektion zeigt dagegen *Nicotiana tabacum* („Samsun“). Die Anfälligkeit von *Nicotiana glutinosa* u. *Nicotiana Langsdorfii* beweist, daß das von MÖRICKÉ u. WINTER beschriebene I nicht mit dem „cauliflower mosaic“ von TOMPKINS ident. ist. Wie bei I werden auch beim Rapsvirus (II) verschied. Herkünfte (Stamm Bonn, Stamm Kiel Kietzeberg) auf ihren Wirkkreis geprüft. Die Ergebnisse sind die gleichen wie bei I. Nach ausführlicher Beschreibung der Krankheitssymptome für I u. II werden Inaktivierungsverss. bei verschied. Temp. durchgeführt: I u. II zeigen hierbei ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Die quantitative Austestung wird mittels der Blatthälftenmeth. durchgeführt. Sie gelingt an *Nicotiana glutinosa*, noch besser an *Nicotiana rustica*: der mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt etwa 2—3,3%. Zur Testung von II eignet sich *Nicotiana rustica* ebenfalls am besten. Es werden noch Verss. zur Reindarst. von I beschrieben. Eine besondere Anreicherung konnte nicht erzielt werden, da die Arbeit lediglich bei Zimmertemp. durchgeführt werden konnte, bei der I nicht beständig zu sein scheint. — Tabelle sämtlicher Cruciferen-viren, mit Vergleich der Eigg., symptomat. Kennzeichen u. des Wirkungsbereiches. (Bot. oecoon. [Hamburg] 1. 19—37. Juli 1948. Bonn, Univ., Inst. für Pflanzenkrankheiten.) 321.4374

René J. Dubos, *Bacterial and Mycotic Infections of Man*. Philadelphia: J. B. Lippincott Co. 1948. (785 S. m. 101 Abb.) § 5.—

Günther Frahm, *Die neuesten Anschauungen über die baktericide Kraft des normalen Serums*. (33 gez. Bl.) 4^o (Maschinenschr. autogr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 6/12. 48.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Husein Saïd, *Wirkung von Phosphor auf die Hydrolyse und Aufnahme von Saccharose durch Pflanzenzellen*. (Vgl. Bull. Fac. Sci. Fouad I-Univ. 25. [1945.] 117) Taucht man abgeschrittene Blätter der Gerste in Saccharose (I)-Lsg., dann wird die I vor der Aufnahme durch die Pflanzenzellen hydrolysiert. Leiden die Blätter an P-Mangel, so sind Hydrolyse u. Aufnahme der I stark gehemmt. Durch Zusatz von neutralem Phosphat werden beide Vorgänge wieder auf n. Höhe gebracht. (Nature [London] 162. 496. 25/9. 1948. Kairo, Univ., Fac. of Science.) 273.4460

Max S. Dunn, Merrill N. Camien, S. Shankman und Harlette Block, *Aminosäuren in Lupinen- und Sojabohnensamen und -sprossen*. Durch mikrobiolog. Methoden wurden in Samen, Sämlingen u. Pflanzen von *Lupinus angustifolius* u. Sojabohnen (Illini M13) 12 Aminosäuren (Arginin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Valin) bestimmt. Obwohl Asparaginsäure in Sprossen weitgehend als Asparagin vorhanden ist, wurde letzteres zu Asparaginsäure hydrolysiert u. in dieser Form bestimmt. Zur Differenzierung dieser beiden Verb. gibt es bis jetzt kein mikrobiol. Verfahren. Die ausgeprägteste Veränderung in auf feuchtem Sand u. im Dunkeln gewachsenen Sämlingen bestand in einer Erhöhung des Asparaginsäure(Asparagin)-Geh. (von 13 auf 65% des Gesamtaminosäuregeh. in Lupinen) u. einer Abnahme aller anderen Aminosäuren mit Ausnahme von Histidin. Der Gesamtaminosäuregeh. von Pflanzen, die in Gartenerde unter natürlichen Bedingungen gewachsen sind, nimmt zu, obwohl die Veränderung an individuellen Aminosäuren gegenüber den anderen Aminosäuren geringer ist als jene, die im Dunkeln eintritt. Vff. sind der Meinung, daß während des Wachstums der Lupine u. der Sojabohne Asparaginsäure (Asparagin) aus anderen Aminosäuren, bes. Glutaminsäure, synthetisiert wird. (Arch. Biochemistry 18. 195—200. Juli 1948. Los Angeles, Univ., Chem. Labor.) 248.4460

S. G. Stephens, *Ein einfacher Apparat, um durch ein Seitzfilter gereinigte Bestandteile aseptisch in die Kulturmedia für Embryonen zu bringen.* Das SEITZfilter befindet sich auf einem Tropftrichter (Abb.), der seitlich ein Ansatz-Saugrohr mit einer Bakterienfalle trägt. Der untere Hahn des Tropftrichters führt in die sorgfältig mit Baumwolle abgedichteten Kulturgefäße. Die ganze App. kann vor Gebrauch sterilisiert werden. Die Vorr. ist z. B. für das Sterilhalten von Nährlsgg. für Pflanzen sehr geeignet. (Nature [London] 162. 932. 11/12. 1948. Texas, Coll. Station, Texas Agricult. Exp. Stat., Dep. of Agronomy.) 273.4470

N. P. Woskressenskaja und A. A. Nitschporowitsch, *Stickstoffernährung und Lichtadaptation der Pflanzen.* Für die Kultur der hochwertigen Gemüsesorten im hohen Norden ist es wichtig, das Problem der Belichtung befriedigend zu lösen. Vff. suchen Pflanzen zu wählen, die eine ausreichende Wachstumsfähigkeit auch bei wenig Licht zeigen. Der Gang der Photosynth. ist verschied. bei licht- u. bei schattenliebenden Pflanzen. Die Vermehrung des N im Nährboden fördert die Photosynth. auch bei geringer Lichtintensität. Die Anpassung an die geringeren Lichtintensitäten wird durch eine Reihe von Faktoren bestimmt, so durch Atmung, Pigmentkonz. u. Anatomie der Blätter. Die Vermehrung der N-Ernährung fordert die Photosynth. auch bei hohen Lichtintensitäten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1417—20. 11/6. 1948. Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiologie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 424.4470

Camille Bulard, *Umkehrung des Geotropismus durch Heteroauxin bei Thuya orientalis.* Körner von *Thuya orientalis* wurden 48 bzw. 72 Stdn. mit Lsgg. von Heteroauxin (I) 1, 10, 100, 200, 400 mg/Liter) behandelt u. dann teils im Dunkeln, teils im Licht gezüchtet. Bei den Dunkelpflanzen bewirkte schon die geringste Konz. von I eine Änderung des Geotropismus. Das Licht schwächte diese Wrkg. stark, so daß die Lichtpflanzen erst nach Behandlung mit 100—400 mg/Liter mehr oder weniger deutliche Umkehr des Geotropismus zeigten. Bei den höchsten Konz. an I wuchsen die Wurzeln in die Höhe u. die Hypokotyle in den Sand. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 443—44. 18/8. 1948.) 273.4480

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Alex. Comfort, *Über die Verteilung der Schalenporphyrine bei Mollusken.* Die Erscheinung der roten Fluoreszenz auf Grund des Vork. von Porphyrinen in den Schalen von Weichtieren war lange Jahre bekannt, aber eine genaue Verteilung ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Vf. prüfte einige tausend Arten von *Gastropoden* u. *Pelecypoden* mittels der Ultraviolet-Fluoroskopie. Der Porphyrinanteil bei den meisten Arten ist chromatograph. von anhängenden Farbkomponenten abtrennbar. (Nature [London] 162. 851—52. 27/11. 1948. London, Hosp. Med. Coll., Dep. of Physiol.) 160.4520

A. H. Gordon, *Das Vorkommen eines Phosphatesters einer Oxyaminosäure.* Bei der Dialyse des Muskelsaftes von Kalbembryonen wurde eine bisher unbekannte saure Verb. isoliert (vgl. auch OUTHOUSE (C. 1937. II. 3181). Nach den Unters. des Vf. handelt es sich um einen *Phosphatester von Oxylysin*, der wahrscheinlich Ähnlichkeit mit einer Substanz besitzt, die CHARGAFF u. Mitarbeiter (J. biol. Chemistry 175. [1948.] 67) in dem sauren Hydrolysat von Rinderhirnphosphatiden gefunden haben. (Nature [London] 162. 778. 13/11. 1948. Kopenhagen, Carlsberg-Stiftung, Biol. Inst.) 179.4520

Olle Snellman, Robert Jensen und Bengt Sylvé, *Eine neue Extraktionsmethode zur Herstellung von Heparin.* Spezielle Unters. machten eine milde Extraktionsmeth. für Heparin (I) notwendig. Es gelang, mit mol. K-Thiocyanatlsg. in 24 Stdn. 90% der Granularsubstanz der Mastzellen verschied. Gewebe (Haut, Leber) zu extrahieren. Das Salz wurde durch Dialyse entfernt, wobei ein Nd., ein Komplex aus I u. Proteinen, ausfiel. Er konnte mittels Trypsins gespalten u. fast das gesamte I gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 56,3 mg/kg. Ochsenleber. (Nature [London] 161. 639. 24/4. 1948. Uppsala, Univ., Dep. of Physic. Chemistry; Stockholm, Radiumhemmet, Dep. of Radiopathology.) 415.4520

Walter Brandt, *Unterschiede in der Wirkung von Steroiden auf Amphibienembryonen.* Neben ihrer Wrkg. auf die Geschlechtsorgane haben die *Steroide* einige charakterist. Effekte auf die Zellteilung. Eier vom Wassermolch, *Triton Taeniatus*, jeweils im gleichen Entwicklungsstadium (*4-Zellen-Stadium*, *Morula*, *Blastula* oder *Gastrula*), wurden bei 18° in künstliches Teichwasser gebracht, welches *Testosteron* (I), *Progesteron* (II) oder *Stiböströl* (III) in der Konz. 1:100 000 enthielt. Die Entw. wurde während 30 Stadien mkr. verfolgt. I beeinflusste die n. Entw. nicht. In Ggw. von II erfolgte Übergang vom *4-Zellen-Stadium* zur *Gastrula*; dann starben die Embryonen. Die Entw. der *Morula* war verzögert. Einige Individuen erreichten das *Neurulastadium* oder durchliefen es u. starben dann. II verhindert also die vollständige Entwicklung. III hemmte auf jeder

Stufe die Weiterentwicklung. Die Embryonen gingen jeweils nach 2 oder 3 Tagen ein. (Nature [London] 163. 174. 29/1. 1949. Birmingham, Med. School, Dep. of Anatomy.)

415.4559

R. Braude, *Anregung des Wachstums von Schweinen durch jodiertes Casein und Stilb-östrol*. Die früheren Vers. des Vf., das Wachstum von Schweinen durch schilddrüsenakt. Substanzen u. durch synthet. Östrogene anzuregen, wurden nunmehr durch solche ergänzt, bei welchen beide Stoffgruppen gleichzeitig verabreicht wurden. Junge kastrierte, männliche Tiere im Alter von 10—12 Wochen bekamen täglich zusätzlich *jodiertes Casein* u. *Stilböstrol*. Sie zeigten besseres Wachstum als die Kontrollen u. bessere Nahrungsvwertung. Die durchschnittliche Gewichtszunahme betrug 184,9 lb. gegenüber 167,9 der n. ernährten Tiere. Ungünstige Nebenwrkgg. waren nicht festzustellen. (Nature [London] 161. 856. 25/5. 1948. Reading, Univ., National-Inst. for Res. in Dairying.)

415.4559

G. B. West, *Injektionen von Adrenalin und Noradrenalin und weitere Untersuchungen über Lebersympathin*. Die Blutdruckmessungen wurden an der Carotis von Spinalkatzen, Katzen in Chloralose- oder Urethan(I)-Anästhesie u. Kaninchen, die unter der Einw. von I oder Pentobarbiton standen, durchgeführt. Die pressor. Wrkg. von *l-Adrenalin* (II) war bei Zuführung durch die Pfortader geringer als bei der durch die Jugularvene, wenn sich auch das Verhältnis für gleich wirksame Dosen mit steigendem Blutdruck verringerte; *d,l-Noradrenalin* (III) war bei der Zuführung durch die Pfortader ebenfalls weniger wirksam als durch die Jugularvene, jedoch blieb das Verhältnis konstant. Bei Einführung in den Pfortaderkreislauf wurde III durch gleichzeitige Gaben von *Guanidin* (IV) oder *Cocain* (V) nicht verstärkt, wie dies bei äquivalenten Konz. von II der Fall war. Dies spricht dafür, daß III nicht so rasch aus dem Blutstrom während der Leberpassage entfernt wird. Die Wrkg. intraarterieller u. intrajugularer Injektionen von II u. III wurde durch gleichzeitige u. gleichartige Zuführung von IV nicht verstärkt, jedoch durch V gesteigert. Bei Reizung der hepat. Nerven u. bei intraportalen III-Injektionen wurden gleichartige Effekte beobachtet. IV u. V verstärkten in geeigneten intraportalen Dosen die *Lebersympathin*(VI)-Wrkg. nicht. Nach hohen intraportalen Gaben von *Dihydroergotamin* riefen Reizung der hepat. Nerven u. kleine intraportale Dosen III depressor. Wrkg. hervor, während entsprechende Konz. von II ohne Wrkg. blieben. Bei Injektion von II in die das caudale Ende der Milz versorgende Arterie sank der Blutdruck ab, vielleicht infolge Freisetzung von *Histamin*. III bewirkte dagegen einen Druckanstieg. Ephedrin verstärkte stets die Wrkgg. von II u. III, unabhängig von der Art der Zuführung. Nach Ansicht v. EULERS kommt die Bezeichnung VI vielleicht einer Mischung von II u. III wechselnder Zus. zu. Die Beobachtungen mit IV u. V weisen nachdrücklich auf die große Ähnlichkeit zwischen VI u. III hin. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 3. 189—97. Sept. 1948. London, Univ., Coll. of the Pharmaceut. Soc., Pharmacol. Labor.)

415.4561

Robert Chambers, *Über die Zirkulation des Blutes unter normalen Bedingungen und bei traumatischem Schock*. Dem Kreislauf des Blutes dient als selbständiges Körperorgan das Gefäßsystem, u. dieses besitzt drei bemerkenswerte Merkmale: ein kontinuierlich strömendes Syst. in den Kanälen von Arterien u. Venen, die Notwendigkeit der Unterstützung des Netzwerkes der wahren Capillaren mit Blut u. das besondere Zirkulationsorgan, den Pfortaderkreislauf, der das Blut der Darmgefäße zu den chem. Werkstätten der Leber führt, um es dort durch die Lebervene der unteren Hohlvene zuzuführen. Im traumat. Schock ist die erste Sorge der Natur, das Blut aus dem somat.-muskulären Syst. so abzuleiten, daß das red. zirkulierende Blut tatsächlich zirkulieren kann. Das Studium des Kreislaufs während des Schocks hat gezeigt, daß die Reaktivität der Muskelkomponenten wiederhergestellt werden muß. (Nature [London] 162. 835—37. 27/11. 1948. New York, Univ., Dep. of Biol.)

160.4572

Joseph Venceslas Grott, *Untersuchungen über die Blutungszeit nach Verabreichung von Glucose*. Vf. prüfte die Änderung der Blutungszeit nach Verabreichung von 50 g Glucose (I). Bei einer Reihe von Patienten stellte sich eine wesentliche Verkürzung der Blutungszeit nach I ein, während in 10 Fällen eine Verlängerung auftrat, die bei 7 Fällen sehr ausgeprägt war. Die allerdings sehr unterschiedlichen Ergebnisse der Verss. lassen einen Einfl. von I auf die Blutungszeit erkennen, eine Tatsache, die bis dahin noch nicht beobachtet wurde. Über die Wirkungsweise ist man sich nicht im klaren, wenn auch vielleicht gewisse Parallelen zwischen der Blutgerinnung u. der vom Vf. beobachteten Erscheinung der Änderung der Blutungszeiten bestehen. (Schweiz. med. Wschr. 79. 79—82. 29/1. 1949. Lodz, Univ., I. Clinique Med.)

160.4572

Klaus Betke und Rudi Thurau, *Bluteiweißkörper und Blutregeneration*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1949. I. 810 ref. Arbeit. (Klin. Wschr. 26. 663. 1/11. 1948. Erlangen, Univ., Kinderklinik.)

160.4572

Thilde Eilers, Der latente Erythrocytenumsatz. Da der Organismus nur abbauen kann, was er besitzt, muß in diesen Fällen der Neubau höher sein, als den Reticulocyten(I)-Zahlen entspricht. Rechner. Unterss. ergaben, daß bei Linksverschiebung der I im peripheren Blut ein Abbau der Erythrocyten (II) schon im I-Stadium erfolgen kann. Dieser Befund ergab mit der Tatsache, daß der Prozentsatz der ausgeschiedenen Abbaustoffe nicht konstant ist, daß in manchen Fällen neben dem durch I-Zahl u. Urobilinausscheidung nachweisbaren Neubau u. Abbau von II ein versteckter Umsatz bestehen muß. Es war demnach wahrscheinlich, daß die I bald nach der Bldg, also vor der Ausreifung zu fertigen II, wieder zerfallen. Vf. konnte diese zerfallenden I auffinden. Die II-Membran muß geschädigt sein, so daß sie kationenpermeabel wird u. osmot. Schwellung eintritt, die Hämolyse zur Folge hat, da die n. II u. I nicht verändert werden. (Klin. Wschr. 27. 29—30. 1/1. 1949. Freiburg/Br., Univ., Med. Klinik.) 160.4572

R. G. Sinclair, unter Mitarbeit von Henry Tsuyuki und Eve Minovitch, Der Lecithin-, Cephalin- und Sphingomyelingehalt von Serum. I. Mitt. Vff. isolierten u. analysierten (N-, P- u. Cholingeh.) die acetonunlös. Lipode aus ziemlich großen Mengen von Menschen-, Hunde-, Schweine- u. Truthahnerum u. aus 4 Proben von menschl. Plasma. Diese wurden dann zur Entfernung von Nichtlipoiden dialysiert, mit Aceton umgefällt u. nachmals analysiert. Das Cholin/P-Verhältnis für die gereinigten acetonunlös. Lipode zeigt an, daß *Cephalin* (I) etwa 20% der Phospholipode im Truthahnerum u. um 3—8% der Phospholipode im menschlichen Plasma u. im Serum von Rind, Hund u. Schwein ausmacht.

Der Sphingomyelinanteil beträgt auf Grund des N/P-Verhältnisses in den gereinigten Phospholipoiden 15—32%. Die rohen acetonunlös. Lipode enthielten 21—40% diffundierbare, nichtlipoidartige Verunreinigungen, die reich an N waren u. scheinbar in allen Fällen etwas Cholin einschlossen. Der kleine I-Anteil kann nicht als eine festgelegte Konstante für Plasmaphospholipode angesehen werden. Vff. glauben, daß die Ungleichheit des relativen Verhältnisses von Lecithin u. I im Plasma u. in der Leber ein interessantes u. wichtiges Problem darstelle. (J. biol. Chemistry 174. 343—53. Mai 1948. Kingston, Kanada, Univ., Dep. of Biochem.) 248.4572

R. G. Sinclair, unter Mitarbeit von Henry Tsuyuki und Eve Minovitch, Der Lecithin-, Cephalin- und Sphingomyelingehalt von Serum. II. Mitt. Errechnet auf Grund des Aminosäurestoff- und nicht diffundierbaren Phosphorgehaltes nach verschiedener Hydrolyse der acetonunlöslichen Lipode. (I. vgl. vorst. Ref.). Nach einer Reinigung durch Dialyse werden die acetonunlös. Lipode von menschlichem Plasma u. von Rinder-, Hunde-, Schweine- u. Truthahnerum mit n-KOH hydrolysiert. Auf Grund des wasserlös. NH₂-N wurde festgestellt, daß *Cephalin* (I) etwa 3—8% der Gesamtphospholipode in menschlichem Plasma u. Schweineserum, von jenen des Truthahnerums aber um 20% ausmacht. I wurde in Rinder- oder Hundeserum nicht gefunden. Nach der Hydrolyse erfolgte Zerlegung der P-haltigen Verbb. in diffundierbare u. nichtdiffundierbare Fraktionen. Letztere, der Sphingomyelin(II)-Geh., betrug 15—32% des Gesamt-P. Diese II-Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den aus dem N/P-Verhältnis der gemischten acetonunlös. Lipode errechneten. Die für die Hydrolyse ausgewählten Bedingungen (34 Stdn. bei 37° in n-KOH) verursachten augenscheinlich keine Aufspaltung der Amidbindung oder der Phosphorsäureesterbindung im II. Jedoch wurde die Cholinphosphorsäureesterbindung angegriffen. Die Hydrolysendauer spielt bei der Best. von Lecithin, I u. II in Gemischen eine wesentliche Rolle. (J. biol. Chemistry 174. 355—60. Mai 1948.) 248.4572

Traugott Baumgärtel, Zur fermentativen Reduktion der Gallenfarbstoffe: Biliverdin und Bilirubin. Da die Lebergalle von Urobilinogen (I) frei ist, während die Blasengalle fast immer I enthält, kann dieses I nur im Verlauf der physiol. Stauung der Galle innerhalb der extrahepat. Gallenwege, bes. der Gallenblase, durch Red. des Gallen-Bilirubins (II) entstehen. Für diese Schlußfolgerung war es von prinzipieller Bedeutung, daß Vf. in der Normalgalle neben II und I auch *Mesobilirubin*, das Zwischenprod. der Red. des II zu I, feststellen konnte. Die zufällige Beobachtung des Vf., daß keimfreie Schweinegalle bei längerem Stehen eine deutliche Aufhellung infolge von II-Red. aufweist, die bei zuvor erhitzter Galle ausblieb, legte den Gedanken nahe, daß es sich hierbei um einen fermentativen Vorgang handelt. Diese fermentative Red. von II über das Zwischenprod. zu I läßt sich in allen Phasen ihres Verlaufes in vitro verfolgen. (Klin. Wschr. 27. 27—28. 1/1. 1949. München.) 160.4578

R. F. Krause und Harold B. Pierce, Die Umwandlung von Carotin in Vitamin A außerhalb der Leber. Zur Entscheidung der Frage, ob diese Umwandlung im wesentlichen in der Leber erfolgt oder an anderen Stellen des Organismus, wurden vergleichende Fütterungsverss. bei n. Ratten u. bei solchen mit Unterbindung des Leberkreislaufes durchgeführt.

Es wurde festgestellt, daß nach Zufuhr von 20000 I.E. *Carotin* bei beiden Tiergruppen eine gleichartige Steigerung des *Vitamin-A*-Spiegels im Blut nach 6—8 Stdn. eintrat. Bei keinem der Tiere war nach dieser Zufuhr *Carotin* im Blutserum nachweisbar. Die Umwandlung von *Carotin* in *Vitamin A* ist demnach im Rattenorganismus ohne Beteiligung der Leber möglich. (Arch. Biochemistry 19. 145—48. Okt. 1948. Burlington, Univ. of Vermont, Coll. Med., Dep. Biochem.) 219.4587

L. A. Elson und P. C. Koller, *Die Wirkung von Vitamin B auf die Testikel der Maus*. Nachdem bei derartigen B-Mangeltieren eine verminderte Wirksamkeit der Succinoxidase der Leber infolge Verarmung dieses Enzym-Syst. an Cytochrom c nachgewiesen worden war, wurde nun bei diesen Versuchstieren eine starke Veränderung der Spermatogenese u. Sperma-Differenzierung festgestellt, die beschrieben wird. *Aneurin* scheint der Faktor des B-Komplexes zu sein, der hauptsächlich diese Wrkgg. ausübt. Ein zeitweiliger Ernährungsmangel kann demnach zu Wrkgg. führen, die offenbar mit den sogenannten spontanen Veränderungen in der [genet. Struktur von Zellen ident. sind. (Biochemic. J. 43. Proc. XXX. 1948. London, Royal Cancer Hosp., Chester Beatty Res. Inst.) 219.4587

Arthur E. Teeri, *Thiamin und die Bromcyanreaktion*. Bei Anwesenheit in relativ hoher Konz. u. Anwendung erhöhter Temp erzeugt *Thiamin* (I) mit *Bromcyan* einen Farbstoff, der die quantitative Best. von *Nicotinsäure* stören kann, da er bei den gleichen Wellenlängen absorbiert. Für den quantitativen Nachweis von I ist die Meth. nicht geeignet, da die erforderliche Konz. an I zu hoch liegt. (J. biol. Chemistry 173. 503—05. April 1948. Durham, Univ. of New Hampshire, Agricult. Exp. Stat.) 273.4587

Marian E. Swendseid, R. A. Brown, O. D. Bird und R. A. Heinrich, *Vergleichende Studie über Heilung der Sulfasuxidin-Leukopenie der Ratte durch Pteroylglutaminsäure und ihr Hexaglutaminsäure-Konjugat. Einfluß des Konjugase-Hemmstoffes*. Bei der Sulfasuxidin-Leukopenie der Ratte wird durch Gaben von kryst. *Pteroylglutaminsäure-Hexakonjugat* (I) die Leukocyten- u. Granulocytenproduktion gesteigert. Das Konjugat ist dabei oral verabreicht ebenso, injiziert aber etwas weniger wirksam als das freie *Vitamin* (II). Die Anwesenheit von *Konjugase-Hemmstoff* bleibt hierbei ohne Einfluß. Die Ausscheidung von II im Harn nach Verabreichung von I oder II ist höher, als wenn gleichzeitig *Konjugase-Hemmstoff* gegeben wird. (Arch. Biochemistry 16. 367—71. März 1948. Detroit, Mich., Parke, Davis & Comp.) 329.4587

William Shive, Joanne Macow Ravel und Robert E. Eakin, *Eine Beziehung zwischen Thymidin und Vitamin B₁₂*. Aus Stoffwechselferss. von *Lactobacillus lactis Dorner* (I) mit *Vitamin B₁₂* (II) wird geschlossen, daß *Thymidin* (III) das II ersetzen kann. In Konz. von 1—3 γ in 10 cm³ dem Kulturmedium zugesetzt, bewirkt III die Hälfte des maximalen Wachstums von I, während *Thymidin* in Konz. bis 100 γ in 10 cm³ unwirksam ist. Offenbar bewirkt II eine Biosynth. von III. In einem Medium aus Na-Acetat-Puffer, „Tween 80“ u. geklärtem Tomatensaft wird das Wachstum von I durch Zugabe von sterilem belüfteten dest. W. u. noch mehr durch *Vitamin C* anergot. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2614—15. Juli 1948. Austin, Texas, Univ. u. Clayton Foundat. for Res.) 278.4587

E. Lester Smith und L. F. J. Parker, *Reinigung des Antiperniciosa-Faktors*. Konzentrate von Ochsenleberextrakten wurden nach proteolyt. Spaltung an Tierkohle chromatographiert u. mit heißem 65%ig. Methanol eluiert; weitere Reinigung durch Verteilungs-chromatographie an feuchtem Silicagel mit wasserhaltigem n-Butanol als Lösungsm.; auch n- u. iso-Propanol mit 10—20% W. gaben vorzügliche Trennungen. Neben gelben u. braunen Farbstoffen wurde ein rotes Pigment (I) festgestellt, das klin. wirksam war. Wiederholung der Verteilungschromatographie u. fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat ermöglichte die Abtrennung von Begleitstoffen aus I. An Stelle von Silicagel konnte Stärke bei der Verteilungschromatographie verwendet werden. Nach Einschaltung einer Trypsinbehandlung war es möglich, den Farbstoff durch Chromatographie an Kieselgel oder Kohle beträchtlich anzureichern. Aus wss. Aceton wurde schließlich I in Form roter Nadeln erhalten, die vermutlich in einer Dosis von 8 g wirksam sind. Wahrscheinlich ist I mit dem *Vitamin B₁₂* von RICKES u. Mitarbeitern (vgl. C. 1948. II. 1317) identisch. (Biochemic. J. 43. Proc. VIII bis IX. 1948. Greenford, Middlesex, Glaxo Labor. Ltd., Research Division.) 415.4587

W. K. Schwarze und Ernst Günther, *Vergleichende Untersuchungen zur Vitamin-C-Bestimmung in Pflanzenmaterial*. Die Nachprüfung verschied. Einwände gegen das von Vff. als Standardmeth. vorgeschlagene Verf. zur *Vitamin C*-Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol erhärtet die relativ große Spezifität der Ergebnisse, welche durch das Extraktionsverf. (C. 1948. I. 385) mit dem Gemisch (I) 1%ig. HCl + 2%ig. Metaphosphorsäure u. die Ausschaltung anderer red. Substanzen als Ascorbinsäure (II) durch Cu-Be-

handlung erzielt wird. Bei Vgl. verschied. Extraktionsmittel (8%ig. Trichloressigsäure, 4%ig. Sulfosalicylsäure, 2%ig. Metaphosphorsäure und I) zeigt sich, daß I stets die höchsten Werte liefert. Beim Vgl. mit der Methylenbläumeth. zeigt sich, daß der gefundene Vitamingeh. weit mehr vom verwendeten Extraktionsverf. als von der Meth. selbst abhängt u. daß die Methylenbläumeth. ebenso wie die photometr. Meth. von FUJITA u. EBIHARA (C. 1938. II. 2782) keinerlei Vorteile bietet. Der Säurezusatz bei der Extraktion ist nicht allein zur Entweißung, sondern auch vielmehr zur Vernichtung der Oxydasen notwendig, der HCl-Zusatz aber bes. zur Freilegung gebundener II. Durch Dämpfen wss. Auszüge gelingt Oxydasenzerstörung in gleicher Weise wie durch Extraktion mit I. 1%ig. Trichloressigsäure oder Sulfosalicylsäure genügen nicht zur Stilllegung der Oxydasen, erst 2%ig. Lsgg. vermögen dies. Noch höhere Konz. scheinen manchmal zu Verlusten von II zu führen. Verss. mit II-Oxydasen u. polarograph. Bestimmungen erbringen Bestätigungen. — Zur Ausschaltung von Fremd-Redd. wird die Cu-Behandlung erneut überprüft. Pb-Acetat (DEWJATIN u. DOROSCHENKO, Biochem. Z. 280. [1935.] 118) ist dazu ganz ungeeignet, die Oxydasenanwendung mit Unsicherheit behaftet. Die Ermittlung von Dehydroascorbinsäure wird für überflüssig erachtet, da sie in frischen Pflanzen kaum vorhanden u. die Behandlung mit Hg-Acetat/H₂S neue, oft große u. unkontrollierbare Fehlerquellen einführt. Das Vorhandensein von red. Stoffen ist in frischem Pflanzenmaterial zweifelhaft u. begrenzt, viel schwerwiegender als Irrtumsquellen sind die subjektiven Fehler, welche bei der Titration zur Erkennung des Farbumschlags unvermeidlich in Kauf genommen werden müssen. Die Meth. wird mit allen Einzelheiten beschrieben. (Biochem. Z. 319. 139—54. 1949. Leipzig, Anstalt für Vitaminforschung u. Vitaminprüfung.) 329.4587

Michael Somogyi, *Untersuchungen über die arterio-venösen Unterschiede im Blutzucker. I. Mitt. Die Einwirkung der alimentären Hyperglykämie auf das Verhältnis der Glucose-Assimilation außerhalb der Leber.* Bei Best. der Unterschiede zwischen den Glucosekonz. des arteriellen (Capillaren) u. venösen Blutes (A—V) gesunder Personen im postabsorptiven Zustand u. bei alimentärer Hyperglykämie wurde gefunden, daß die Glucose (I)-Werte im arteriellen Blut immer höher sind als im venösen. Eine Umkehrung dieser Werte wurde nicht festgestellt, d. h. die Differenz A—V ist immer positiv. Der durchschnittliche Wert im postabsorptiven Stadium ist 4,8 mg/%. Das Maximum an A—V, das 1 Stde. nach Verabreichung von 100 g I eintritt, war 33,5 mg/%; der höchste Wert lag bei 58 mg/%. Das Anwachsen von A—V. ist eine Funktion des hyperglykäm. Spiegels, d. h. je höher der hyperglykäm. Wert, je größer wird A—V. (J. biol. Chemistry 174. 189 bis 200. Mai 1948. St. Louis, Jewish Hosp.) 160.4596

Werner W. Krause, *Der Liquorzuckerstoffwechsel bei Meningitiden.* Vorläufige Mitt. Bei der *Meningitis tuberculosa* soll nach bisheriger Ansicht eine erhöhte Permeabilität herrschen. Trotzdem fand Vf., je weiter die Krankheit fortschreitet, um so niedrigere Liquorzuckerwerte, ohne daß man die Bakterien oder die Zellen als Ursache dieser Verminderung des Zuckers annehmen kann. Zur Klärung dieser Frage hat Vf. an Stelle der langwierigen peroralen Belastung intravenös mit Traubenzucker belastet, u. zwar in g dosiert, entsprechend 1% des Sollumsatzes. Aus einer Reihe von Belastungen bei *tuberkulösen Meningitiden* ergab sich prakt. keine Änderung der Liquorzuckerwerte. Bei *Typhus abdominalis*, der bei den Kranken heftige meningit. Reizungen mit stark erhöhtem Liquordruck ergab, zeigte sich bei einem Anstieg der Blutzuckerkurve gleichfalls ein Anstieg der Liquorzuckerkurve. (Klin. Wschr. 27. 26—27. 1/1. 1949. Berlin, Städt. Virchow-Krankenhaus.) 160.4596

Heinz Leferenz, *Über den Einfluß der Bernsteinsäure auf den Blutmilchsäurespiegel nach Arbeitsleistung.* Im Rahmen der Unterss. von KUTSCHER u. Mitarbeitern über den Einfl. der C₂-Dicarbonsäuren auf den Kohlenhydratstoffwechsel werden an 3 verschied. Versuchspersonen mehrere genau dosierte Arbeitsverss. durchgeführt, wobei durch ausreichende zeitliche Intervalle Trainingseffekte ausgeschlossen wurden. Nach einigen Leerverss. erhielten die Versuchspersonen 6 Stdn. vor der Arbeitsleistung 2 g *Bernsteinsäure* (I). Es zeigte sich, daß regelmäßig der Anstieg der Blutmilchsäure (II) infolge der Arbeit nach Einnahme von I geringer war als im Vers. ohne I. In den nachfolgenden Leerverss. erreichte II allmählich nach 14 Tagen ihre ursprüngliche Höhe. (Biochem. Z. 319. 184—95. 1949. Heidelberg, Univ., Physiol. Inst.) 329.4596

Rolf Emmrich, *Über das Vorkommen von Bernsteinsäure im Harn Leberkranker.* In einigen Fällen von Leberparenchymschäden gelang der Nachw. größerer Mengen von Bernsteinsäure (I) im Harn, in einem Falle von *Lungenphthise* mit tuberkulöser Leber sogar mit einer Ausbeute von 0,75 g I im 4-Tage-Harn. Dagegen wurde in einem Falle von *Lebercirrhose* keine I nachgewiesen. Von Stoffwechselgesunden werden am Tage

2,5 bis ca. 12 mg I ausgeschieden. (Klin. Wschr. 26. 659—60. 1/11. 1948. Halle/S., Univ., Med. Poliklinik.) 160.4596

Könrad Bloch und W. Kramer, *Die Wirkung von Pyruvat und Insulin auf die Bildung von Fettsäuren in vitro*. In Leberschnitten der Ratte wird das Isotop ¹⁴C aus Acetat leicht in Cholesterin eingebaut, in sehr geringem Maße aber in höhermol. Fettsäuren. Zum Studium der obwaltenden Verhältnisse bei der Fettsäure-Synth. in vitro werden Leberschnitte unter physiol. Bedingungen in einem Bicarbonat-Puffer nach KREBS gehalten, dem Natriumacetat mit dem Isotop ¹⁴C sowie Glucose, Pyruvat, Oxalacetat, Fumarat, Malat u. Succinat hinzugefügt sind. Der Einbau von ¹⁴C wird vervielfacht durch Pyruvat, etwas weniger durch Oxalacetat oder Glucose. Dicarbonsäuren sind ohne Wirkung. Insulin (sowohl kryst. Zu-Insulin wie amorphes Präp.) allein hemmt die Aufnahme von ¹⁴C, ist ohne Effekt bei Ggw. von Glucose, steigert aber zusätzlich den begünstigenden Einfl. von Pyruvat. Es wird auf die Bedeutung des Insulins für die Umwandlung von Kohlenhydrat in Fett hingewiesen u. die Vermutung ausgesprochen, daß eine der Wrkkg. des Insulins generell im Umsatz der Brenztraubensäure u. speziell in ihrer Heranziehung zur Fettsäure-Synth. besteht. (J. biol. Chemistry 173. 811—12. April 1948. Chicago, Univ., Dep. of Biochem., u. Inst. of Radiobiology and Biophysics.) 204.4596

George Bosworth Brown, Mary L. Petermann und Sidney S. Furst, *Einführung von Adenin in Pentose- und Desoxyribonucleinsäuren*. Nach Verfütterung von gekennzeichnetem (mit ¹⁵N) Adenin an männliche Ratten (täglich 27 mg pro kg Körpergewicht über 10 Tage) wurden die *Pentosenucleinsäure* (I) u. *Desoxyribonucleinsäure* (II) abgetrennt. Die Analyse der aus jeder Nucleinsäurefraktion isolierten Purine Adenin u. Guanin zeigte, daß in der I-Fraktion 15,9% des Adenins u. 9,1% des Guanins aus dem Nahrungsadenin stammten. Auf Grund der kleinen Isotopenkonz. betrug der Austausch der Purine in der II-Fraktion nur 3,5% des Austausches in der I-Fraktion. Das Verhältnis des Purinaustausches von I zu dem von II beträgt daher 29 : 1. In den ruhenden Kernen erfolgt somit nur ein äußerst langsamer Austausch der Nucleinsäurepurine. Vff. weisen schließlich noch auf die großen Unterschiede in der Geschwindigkeit des Austausches der Purine u. des P in den Nucleinsäuren hin. (J. biol. Chemistry 174. 1043—44. Juli 1948. New York, Sloan-Kettering-Inst. for Cancer Res.) 248.4596

- M. Albeaux-Fernet, *Les Hormones en Thérapeutique*. Paris: Amédée Legrand & Cie. 1948. (258 S.) fr. 750.—
 K. Løngenhager, *Weitere Fortschritte in der Blutgerinnungslehre*. Stuttgart: Georg Thieme. 1949. (251 S. m. 50 Abb.) DM 19,50.
 P. Niehans, *20 Jahre Überpflanzung innersekretorischer Drüsen (August 1927—1947). Rückblick und neue Wege*. Bern: Hans Huber. 1948. (75 S.).
 S. Leonard Simpson, *Major Endocrine Disorders*. 2nd ed. New York: Oxford Univ. Press; London: Amen House. 1948. (552 S. m. 89 Abb.) \$ 14.—
 Louis J. Soffer, *Diseases of the Adrenals*. 2nd ed. Philadelphia: Lea & Febiger. 1948. (320 S. m. 48 Abb.) \$ 8,50.
 H. Studel, *Methoden der Stoffwechseluntersuchung*. Leipzig: J. A. Barth. 1948. (41 S.) DM 3,—.

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Khalil G. Wakim, J. F. Herrick, Gordon M. Martin und Frank H. Krusen, *Therapeutische Möglichkeiten der Mikrowellen*. Verss. an Hunden u. Menschen mit einem kleinen Mikrowellenstrahler (luftgekühlte Magnetroneöhre; 2,45 Millionen kHz; $\lambda = 12$ cm). Bestrahlt wurden Oberschenkel u. Extremitäten (Unters. der Blutzirkulation), ferner Haut, Unterhautgewebe u. Muskel. Die Wellen verursachten lokale Erwärmung, die sich in einzelnen Fällen therapeut. vorteilhaft auswirkten. Die bisherigen klin. Erfahrungen reichen für eine abschließende Beurteilung der Mikrowellentherapie noch nicht aus. Nicht angezeigt erscheint die Mikrowellenbestrahlung bei geschwächtem Kreislauf, bei Geweben mit hohem Flüssigkeitsgeh., bei Stellen mit Neigung zu Hämorrhagien u. bei Ggw. von Metallimplantationen. (J. Amer. med. Assoc. 139. 989—93. 9/4. 1949. Rochester, Minn., Mayo Clinic u. Mayo Foundation.) 149.4604

Walter Keiderling, *Über den gegenwärtigen Stand der Eisenherapie*. Zusammenfassende Darst. (vgl. auch C. 1949. I. 1132). (Pharmazie 3. 58—64. Febr. 1948. Freiburg i. Br. Univ., Med. Klinik.) 120.4606

J. D. P. Graham, *Die Wirkung von Arzneimitteln auf die Beweglichkeit isolierter Streifen des menschlichen Magenmuskels*. Streifen der Längsmuskulatur der vorderen u. hinteren Magenwand werden bei Gastrektomien wegen Duodenalgeschwüre gesunden Teilen des Magens entnommen, sofort in frische, eiskalte TYRODE-Lsg. (I) gebracht, nach Entfernung der Mucosa in ein Organbad (belüftete I, 37,5°) übergeführt u. die Bewegungen

registriert. Die spontane Bewegung schloß Perioden relativer Ruhe, solche mit langsamen Schwankungen des Tonus u. solche mit akt. Kontraktion ein. Perioden von tetan. Spasmus konnten durch Arzneistoffe hervorgerufen werden. *Acetylcholin*, *Carbaminoylcholin*, *Eserin*, *Ba* u. *Histamin* regten den Muskel an, während *Adrenalin*, *Ephedrin* u. *Amphetamin* seine Tätigkeit hemmten. *Atropin* (II), *Pavatin* (*Diäthylaminoäthylfluorencarboxylat*), *Benadryl* u. *Neoantergan* hemmten die spontanen u. die durch Arzneimittel hervorgerufenen Kontraktionen. Kleine Dosen II (Konz. 10⁻⁷) übten gelegentlich eine motor. Wrkg. auf die Muskelstreifen aus. *Morphin* (Konz. 10⁻⁷—10⁻⁵) hatte auf den ruhenden oder sich kontrahierenden Muskel keinen Einfl., dagegen steigerte es (Konz. 10⁻⁴—10⁻⁶) den Tonus während der Phase der Änderung der Tonuswellen. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 95—102. Febr. 1949. Glasgow, Univ., Dep. of Materia Medica.) 415.4608

G. L. Brown und J. A. B. Gray, *Einige Wirkungen nicotinähnlicher Substanzen und ihre Beziehung zu sensorischen Nervenendigungen*. Die arterielle Injektion von *Nicotin* (I) ($\frac{1}{10000}$ *I-Tartrat*) u. *Acetylcholin* (II) ($\frac{1}{10000}$) in die Haut oder das Mesenterium von Katzen u. Hunden ruft in den Nerven, welche das injizierte Gebiet versorgen, eine zentripetale Auslsg. von Impulsen hervor. Die Rk. wird durch *Atropin* (1—2 mg als *Sulfat*/Tier) nicht verhindert u. durch *Acetyl- β -methylcholin* ($\frac{1}{10000}$ — $\frac{1}{1000}$) oder *Histamin* ($\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{1000}$) nicht ausgelöst. *Carbaminoylcholin* (III) hatte in der Konz. 1:1000 eine Wrkg., die nicht von der durch I oder II ($\frac{1}{10000}$) hervorgerufenen zu unterscheiden war. Eine Lsg. $\frac{1}{10000}$ III war wirkungslos. Große Dosen von I u. von II, nach *Eserin*, heben die Empfindlichkeit der Präparationen für spätere Dosen, jedoch nicht für mechan. Reize, auf. Wahrscheinlich entstehen die Impulse durch direkte chem. Reizung eines Teils der sensor. Nervenendigungen, obgleich sie von einzelnen PACINischen Körperchen nicht erhalten werden konnten. (J. Physiology 107. 306—17. Juni 1948. London, Hampstead, National Inst. for Med. Res.) 415.4608

Warner W. Carlson und L. H. Cretcher, *Oxyäthylmorphin. Oxyäthylmorphin*, C₁₈H₂₃O₄N. F. 190°, [α]_D = -124,8° (CH₃OH), wird aus *Morphin* u. Äthylencarbonat dargestellt. Es erweist sich bei weißen Mäusen (subcutan injiziert) als $\frac{1}{5}$ so tox. u. $\frac{1}{15}$ so analget. wirksam wie *Morphin* u. ruft keine STRAUB-Rk. hervor. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2284. Juni 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst., Dep. of Res. in Pure Chem.) 169.4614

Hans Moldenshardt, *Erfahrungen mit Pavium „forte“, einem neuen schmerzstillenden und krampflösenden Mittel*. Es wurde eine den Opiaten ähnliche Zubereitung aus einheim. Mohnkapseln (*Pavium „forte“*) mit dem für Opiate üblichen Morphingeh. (1%) auf ihre klin. Brauchbarkeit untersucht. Die Prüfung dieses „*Opiatoids*“ erstreckte sich auf Verträglichkeit, Grad der schmerzstillenden Wrkg., erforderliche Dosierung, Suchtgefahr u. Abgrenzung des Indicationsgebietes. Es zeigte sich, daß *Pavium „forte“* in Form von Tropfen, Zäpfchen u. Ampullen beim Gebrauch in der inneren Medizin im wesentlichen das gleiche Indicationsgebiet wie die Opiate aufweist, daß aber eine stärkere spasmolyt. Wrkg. deutlich feststellbar war. Bes. eindrucksvoll war die Wrkg. der intravenösen Injektion bei schweren Nierenstein- u. Gallensteinkoliken u. arteriellen Embolien der Extremitäten (Präp. „*Yspavin*“ der YSATFABRIK, Wernigerode). (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 157—59. 15/2. 1949. Wernigerode/Harz, Kreiskrankenhaus.) 160.4614

Kreibich, *Über unsere Erfahrungen mit der Penicillin-Therapie bei geburtshilflichen und gynäkologischen Erkrankungen*. Die lokale *Penicillin* (I)-Puderbehandlung einer virulenten I-empfindlichen Scheidenflora hat sich nach Unters. des Vf. als prophylakt. Maßnahme vor intrauterinen Radiumeinlagen u. vor vaginalen Operationen unter besonderer Berücksichtigung der Schwangerschaftsunterbrechungen bestens bewährt. Bei der Behandlung der unspezif. *Kolpitis* sowie bei der Behandlung *dehiscenter Dammnähte*, eiternder *Laparotomie*wunden u. bei *Mastitiden* hat der I-Puder sich gut bewährt. Die Beeinflussbarkeit der *Trichomonadenkolpitis* ist wechselnd. 3 Fälle von Sepsis post abortum u. 2 Fälle von Puerperalsepsis wurden mit Gesamtdosen von 600 000—1 050 000 OE. I geheilt. Bei einer Patientin mit *Pelveoperitonitis* u. *paralyt. Ileus* erwies sich die Gesamtmenge von 800 000 OE. I als zu gering. 3 Wochen nach der Entlassung Auftreten von Recidiven, das durch eine Spontanperforation eines DOUGLAS-Abszesses in das Rectum zur Ausheilung kam. Ein Fall von mannskopfgroßem entzündlichem *Adnextumor* wurde nach einer Gesamtmenge von 1 050 000 OE. I in Kombination mit 36 g *Supronal* in 3 Wochen geheilt. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 147—52. 15/2. 1949. Zwickau/Sa., Heinrich-Braun-Krankenhaus, Frauenklinik.) 160.4619

Theodore E. Woodward, William T. Raby, Williford Eppes, William A. Holbrook und John A. Hightower, *Aureomycin bei der Behandlung experimenteller und menschlicher Tularämie*. Mäuse (20 g schwer) wurden intraperitoneal mit *Bacterium tularense* infiziert u.

erhielten in verschied. Gruppen 1,0 mg *Aureomycin* (I), 0,75 g *Streptomycin* (II) u. 0,75 mg *Chloromycetin* (III) intramuskulär 3—4 mal täglich. Die Reihenfolge der Wirksamkeit war I > II > III. — 3 Fälle vermutlicher Tularämie. Fall 1 erhielt als Gesamtdosis 15,25 g I oral, 800 mg I intramuskulär, Fall 2 erhielt 32 g I oral, Fall 3 erhielt 2 g I oral. Alle 3 Fälle wurden völlig geheilt. Orale u. intramuskuläre Anwendung sind gleich gut wirksam. Die guten Heilerfolge u. das Ausbleiben tox. Komplikationen rechtfertigen eine gründliche klin. Prüfung von I im Vgl. mit II. (J. Amer. med. Assoc. 139. 830—32. 28/3. 1949. Baltimore, Md., Univ., School of Med.) 149.4619

N. P. Nechoroschew, *Die Schwefelwasserstofftherapie der experimentellen Schockzustände und Kollapse*. Besprechung der einschlägigen Arbeiten der in- u. ausländ. Literatur im Hinblick auf die therapeut. Möglichkeiten u. Nutzenanwendungen. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 25. 451—66. Mai/Juni 1948. Pjatigorsk.) 454.4628

Jürgen Plotz, *Die Bedeutung der Aminosäuren für die Entstehung und Behandlung der Nachkriegsamenorrhöe*. Vf. behandelte eine Reihe Frauen, die an Amenorrhöe litten, mit Aminosäuregemischen unter teilweisem Zusatz von *Methionin* (MERCK). Es wurde ein Säurehydrolysat aus Muskelprotein (ohne Tryptophan u. Methionin) in Tablettenform („*Aminopur*“ der Firma UVOCAL, Hamburg; 1 Tablette = 0,75 g Gemisch) verabreicht. Die durchschnittliche Behandlungsdauer bis zum Eintritt der Blutung beträgt 31 Tage. Die Wirkungsweise der Aminosäuren ist noch nicht als endgültig geklärt anzusehen. Sie können für die Bldg. der gonadotropen Hormone des Hypophysenvorderlappens von Bedeutung sein. Man muß aber auch an einen unmittelbaren Einfl. der Aminosäuren auf den zentralen Mechanismus des Zwischenhirn-Hypophysensyst. denken. Endlich wäre noch eine Einw. auf dem Wege über das vegetative Nervensyst. möglich. (Klin. Wschr. 27. 32. 1/1. 1949. Hamburg, Univ., Frauenklinik.) 160.4628

D. K. Netschinennyi und O. A. Amelina, *Versuche der Anwendung von Novoplasmin (LP.) bei Hämosporidiose der Schafe*. *Novoplasmin* (I) ist ein spezif. parasitotrop. Präp. für die Heilung der Schafhämosporidiose u. übertrifft in seiner therapeut. Wrkg. die in der tierärztlichen Praxis gebräuchlichen Mittel wie *Trypanblau*, *Trypaflavin* u. a.; der therapeut. Effekt steigt von 80,8 auf 91,7%. I wird subcutan eingeführt; nach 24—48 Std. beginnen die Parasiten aus dem Blut der erkrankten Schafe zu verschwinden. Bei 9% der behandelten Tiere wurden gewisse tox. Erscheinungen beobachtet. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 9. 15—17. Sept. 1948. Krim, Lehr- u. Forschungsstation für experimentelle Tiermedizin.) 336.4628

I. K. Jamkowa und I. O. Scharonin, *Über die Anwendung von Sowarsen bei kontagiöser Pleuropneumonie der Pferde*. 3-Amino-4-oxypyridylchlorarsenhydrochlorid (*Sowarsen*) (I) wurde mit Erfolg zur Heilung von kontagiöser Pleuropneumonie der Pferde verwandt. — 1,525 g I, in 50 ml W. gelöst, wurden in die *V. jugularis* injiziert, nachdem 20—30 Min. vorher Herzmittel, wie Campheröl oder Campherspiritus, eingeführt worden waren. In 100% der behandelten Fälle trat Heilung ein. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 6. 41—42. Juni 1948. Kolchos „Ulguljudshasch“, Kreis Pokrowsk, Gebiet Issyk-Kulsk. KirgisSSR.) 336.4628

I. S. Awessalomow und P. S. Butyrina, *Versuch der Behandlung von Pferde-Trypanosomose mit Sowarsen*. 2—4 malige intravenöse Injektionen einer 1%ig. *Sowarsen* (I)-Lsg., in Dosen von 0,002—0,004 g pro kg Körpergewicht in Intervallen von 4—5 Tagen durchgeführt, zeigen einen ausgeprägten therapeut. Effekt bei an Trypanosomose erkrankten Pferden. Bei Erhöhung der Gaben auf 0,006—0,008 g pro kg Körpergewicht treten schwere klin. Symptome auf, auch bei Gelangen von I unter die Haut bilden sich Geschwülste, die zu Nekrosen führen können, weswegen I rasch, innerhalb von 20—30 Sek., injiziert werden muß. Die günstigste Wrkg. zeigt I mit *Naganin* (II) kombiniert: 0,002 g I am 1. Behandlungstage, 0,015 g II am 4. Tage u. 0,002 g I pro kg Körpergewicht am 10. Tage injiziert, bewirken Heilung in 60% der Fälle. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 6. 16—19. Juni 1948. Omsk, Tiermedizin. wiss. Forschungsinst.) 336.4628

Leonard Greenburg, *Diagnose und Behandlung der gewerblichen Metallvergiftung*. Zusammenfassender Vortrag über die verschiedenen Arten der gewerblichen Metallvergiftung (As, Cd, Be, Hg, Mn, Cr, Se, Te, Tl) u. ihre Behandlung. (J. Amer. med. Assoc. 139. 815—18. 26/3. 1949. New York, State Dep. of Labor., Div. of Industrial Hygiene and Safety Standards.) 149.4650

William C. Wilentz, *Die Behandlung der Bleivergiftung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vortrag. — Krit. Betrachtung der Therapie der gewerblichen Pb-Vergiftung. Vf. befürwortet im subakuten (Rekonvaleszenz-) Stadium der Vergiftung gewöhnliche Diät, milde Abführmittel, Kalktabletten, Eisen-Vitamin B-Komplextherapie gegen die Anämie u. als

Tonicum, monatliche Erythrocytenkontrolle u. Hämoglobinbest., Entfernung des Patienten aus der bleivergifteten Umgebung. Für die chron. Vergiftungsphase wird empfohlen: Dauernde Entfernung aus der Pb-Atmosphäre, Frischlufttätigkeit, entsprechende Diät, multiple Vitamintherapie gegen Ermüdung, Unpäßlichkeit u. dgl., orale Kalkgaben. (J. Amer. med. Assoc. 139, 823—25. 26/3. 1949. Perth Amboy, N. J.) 149.4650

John H. Foulger, *Physiologische Wirkung technischer Lösungsmittel*. Zusammenfassender Vortrag: Behandelt werden die Verwendung techn. Lösungsmittel (aliphath. u. aromath. KW-stoffe, Chlor-KW-stoffe), die Art ihrer direkten u. indirekten physiol. Schädigung des menschlichen Organismus, bes. die bei ihrer Einatmung auftretenden Symptome u. Vorschläge zur Verringerung bzw. Beseitigung von Gesundheitsschäden. (J. Amer. med. Assoc. 139, 826—29, 26/3. 1949. Wilmington, Del., Haskell Labor. of Ind. Toxicol.) 149.4650

J. Kowarschik, *Physikalische Therapie*. Wien: Springer. 1948. (602 S. m. 316 Abb.).

Hermann Miesner, *Tierseuchen und ihre Bekämpfung*. 7. Aufl. Hannover: M. & H. Schaper. 1948. (306 S. m. 141 Abb. u. 6 Farbtaf.).

K. O. Möller, *Pharmakologie*. Basel: Benno Schwabe. 1947. (744 S.) sfr. 48.—.

K. Saller, *Diagnostik und Therapie*. Berlin-Tübingen-Saulgau: Karl F. Haug. 1947. (587 S. m. 63 Abb.) DM 18,80.

F. Pharmazie. Desinfektion.

René Lefaux, *Die Hochpolymeren auf den Gebieten der Pharmazie, Biochemie und Chirurgie*. Die Cellulose als Verbandmaterial (Wasserabsorption hydrophiler Baumwolle), die Proteine in Form der Seide, Nylon, Vinyon u. Acrylharze als Nähmaterial in der Chirurgie. (Prod. Pharmac. 3, 439—47. Okt. 1948.) 259.4794

Rudolf Klockmann und Barbara Schröder, *Zum Thema: Haltbarkeit übersättigter Calciumgluconatlösungen*. Im Anschluß an die in C. 1948. II. 236 von MEYER veröffentlichten Ausführungen über haltbare hochkonz. Ca-Gluconatlgsg. wurde der Einfl. des pH-Wertes u. des ein- u. mehrmaligen Sterilisierens der Ampullen auf die Stabilität übersätt. Ca-Gluconatlgsg. untersucht. Es ergab sich, daß die Haltbarkeit der Lsgg. bei einem pH-Wert von 7,5 größer als bei 9 ist, u. daß die Einstellung des Wertes vor u. nach dem Sterilisieren die Haltbarkeit ebenfalls verbessert, ferner, daß zweimaliges Sterilisieren im gleichen Sinne wirkt. Trotzdem ist dabei der %-Satz der auskristallisierenden Ampullen noch so hoch, daß der Zusatz von Löslichkeitserhöhenden Mitteln zu empfehlen ist. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87, 297—99. Okt. 1948.) 121.4806

Frank Howarth, *Ein radioaktives Lokalanästhetikum*. Die Lsg. eines radioakt. Bromids, z. B. KBr, wird durch überschüssiges AgNO₃ in AgBr übergeführt, getrocknet, bei 800° mit H₂ red. u. das entstandene Gemisch von H₂ u. HBr durch ein mit fl. Luft gekühlte Vorlage geleitet, welche das zur Herst. einer konz. HBr-Lsg. erforderliche H₂O enthält. HBr wird zur Darst. von Dibromprocain (I) nach MOREL u. ZEUTIER (Bull. Soc. Chim. ind. 45, [1929.] 435. 457) verwendet. Die berechnete Menge Procain wird zu HBr gegeben unter Zusatz von 0,5 cm³ H₂O₂ (100 Voll. O₂), wobei rasch I ausfällt. Da die Halbwertszeit von ⁸²Br nur 34 Stdn. beträgt, muß mit konz. Säure gearbeitet werden, damit die Rk. rasch abläuft. Das Verf. arbeitet schnell u. fast quantitativ u. ist für Bromide kleiner wie großer Aktivität brauchbar. Da die Synth. größerer Moll. mit einem oder mehreren akt. ¹⁴C-Atomen schwierig u. verlustreich ist, sind Methoden, die eine relativ einfache Markierung erlauben wie in diesem Falle mit Halogen, sehr nützlich u. wünschenswert. (Nature [London] 161, 857. 25/5. 1948. Manchester, Victoria Univ., Dep. of Pharmacol.) 415.4806

H. Kliewe, *Die Raumlustdesinfektion mit keimtötenden Nebeln*. Vf. bespricht eingehend krit. die verschied. Methoden der Raumluststerilisation durch Verwendung von Aerosolen oder durch Verdampfen keimtötender Mittel sowie die theoret. Grundlagen dieser Technik. Nur wenige der vorgeschlagenen Mittel sind brauchbar (*Hypochlorit, Resorcin, Propylenglykol, Glycerin*). Nach Vf. bewährte sich bes. ein entsprechend aus *Äthylenglykol, Resorcin* A. u. W. zusammengesetztes Mittel. Die Grenzen der Wirksamkeit des Verf. werden diskutiert. Es ist nicht nur für Krankenräume, Theater usw., sondern auch zur Desinfektion in Operationssälen geeignet, da sich gezeigt hat, daß Störungen der Wundheilung weniger auf infektiöses Nahtmaterial als auf Luftkeime zurückzuführen sind. (Med. Rdsch. 2, 1—5. Jan. 1948. Mainz, Univ., Hygien. Inst.) 120.4832

P. K. Bojarschinow, *Tabellen für die Herstellung von Chlorkalklösungen*. Es handelt sich um Chlorkalklgsg. für Desinfektionszwecke. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25, Nr. 5, 39—42. Mai 1948. Moskau, Städt. Veterinär-Abtlg., wiss. San.-Veterinär-Forschungslabor.) 240.4832

* Soc. des Usines chimiques Rhône-Poulenc, *Araliphatische Diamine*. Substituierte α,α' -p-Xyloldiamine können durch Behandlung eines α,α' -p-Xyloldiamins mit einem Alkylhalogenid oder durch Behandlung eines α -Halogenamino-p-xylols mit einem Alkylamin erhalten werden. Viele der erhaltenen Verbb. sind für pharmazcut. Zwecke brauchbar. — Man erhitzt 1 Mol. p-(C₂H₅)₂NCH₂C₆H₄CH₂Br · HBr u. 2 Moll. C₆H₅NHC₂H₅ 4 Stdn. unter Rückfluß in A., läßt erkalten, filtriert das C₆H₅NHC₂H₅ · HBr ab, entfernt den A. aus dem Filtrat durch Dest., extrahiert den Rückstand in Ggw. von NaOH mit Ae., wäscht den äther. Auszug, trocknet u. destilliert. Nach dem Fraktionieren des Rückstandes erhält man 1-(Diäthylaminomethyl)-4-[(phenyläthylamino)-methyl]-benzol, Kp.₅ 200°; Di-HCl-Salz, F. 213°. — In ähnlicher Weise kann erhalten werden: 6-Methoxy-8-[2,5-dimethyl-4-(diäthylaminomethyl)-benzylamino]-chinolin, Kp.₃ 270° (Di-HCl-Salz, F. 204°) oder 2-Methoxy-6-chlor-9-[4-(diäthylaminomethyl)-benzylamino]-acridin-2-HCl, F. 275° (Zers.). (E. P. 601 615, ausg. 10/5. 1948.)

813.4800

* Ward, Blenkinsop & Co., Ltd., übert. von: Alan A. Goldberg, *2,7-Dinitroacridon und seine Reduktionsprodukte*. 2,7-Dinitro-9-(10H)-acridon (I) kann leicht u. in ausgezeichneter Ausbeute durch Mononitrierung von 2-Nitro-9-(10H)-acridon (II) erhalten werden. — In Eisw. gekühlt, behandelt man bei Temp. unter 30° 240 (Teile) II in 1920 konz. H₂SO₄ tropfenweise mit rauchender HNO₃ [69 HNO₃ (D = 1,5) in 120 konz. H₂SO₄], läßt 30 Min. stehen, erhitzt 30 Min. auf 90°, gießt auf Eis, filtriert das Rohprod. ab, kocht mit einem Überschuß von 2,5%ig. Na₂CO₃-Lsg., filtriert, wäscht mit H₂O u. trocknet. Man erhält in prakt. reiner Form 238 I, F. 360°. I kann unmittelbar durch Behandlung mit SnCl₂ in heißer konz. HCl bei 80—90° zu dem entsprechenden 2,7-Diamino-9-(10H)-acridon (III), F. 350—352°, red. werden. Mit Na-Hg in neutraler oder schwach alkal. Lsg. wird III zum 2,7-Diaminoacridin (IV) reduziert. Das während der Rk. entstehende 2,7-Diaminoacridan wird dadurch zum IV reoxydiert, daß man bei 50—70° durch eine gerührte Suspension des Acridans in Ggw. eines Fe-Salzes einen O₂-Strom schießt. Durch Umkrystallisieren von IV aus verd. Pyridin erhält man ein reines Prod., goldbraune Blättchen, F. 354—356°. IV ist von beträchtlichem pharmazcut. Wert. (E. P. 602 331, ausg. 25/5. 1948.)

813.4800

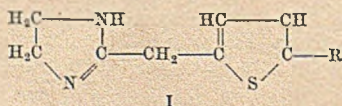
* Ward, Blenkinsop & Co., Ltd., übert. von: Alan A. Goldberg und Wm. Kelly, *Verbesserungen bei der Herstellung von 2,7-disubstituierten Acridonen und ihren Reduktionsprodukten*. 2,7-disubstituierte Acridone, wie 2,7-Diaminoacridon (I), können aus einer 3',4-disubstituierten Diphenylamin-2-carbonsäure, in der der 4-Substituent NH₂, Mono- oder Dialkylamino, Acylamino oder CO₂ u. der 3'-Substituent irgendeine dieser Gruppen außer der NO₂-Gruppe sein kann, durch Erhitzen mit verd. oder konz. H₂SO₄ hergestellt werden. Ist der 4-Substituent eine NO₂-Gruppe, so muß diese gegebenenfalls zuerst mit SnCl₂ u. überschüssiger HCl zur NH₂-Gruppe red. werden. I wird durch Erhitzen von 3'-Amino-4-acetamidodiphenylamin-2-carbonsäure mit H₂SO₄ erhalten. I kann zu dem entsprechenden pharmazcut. wertvollen 2,7-Diaminoacridin red. werden. I-HCl erhält man durch Rk. mit der theoret. Menge HCl in heißem W. u. Aussalzen mit NaCl oder NH₄Cl. — 2-Amino-7-nitroacridon erhält man durch Erhitzen von 3'-Amino- (oder 3-Acclamido)-4-nitrodiphenylamin-2-carbonsäure mit H₂SO₄. (E. P. 602 334, ausg. 25/5. 1948.)

813.4800

* Ward, Blenkinsop & Co., Ltd., Howards & Sons, Ltd., Alan A. Goldberg, Wm. Kelly und Harold S. Turner, *(Acridylamino)-pyrimidinderivate*. Erhitzt man ein meso-halogeniertes Acridin mit einem 5-Aminopyrimidin in Ggw. eines Phenols, so erhält man ein 5-(9-Acridylamino)-pyrimidinderiv., das bei niedriger Toxizität eine hohe antiplasmodiale Wirksamkeit besitzt. — Man erhitzt 57 (Teile) 2-Methoxy-6,9-dichloracridin in 500 geschmolzenem C₆H₅OH 30 Min. auf 100—110°, gibt 25 2,5-Diaminopyrimidin hinzu, rührt das Gemisch 2 Stdn. bei 105—110°, kühlt ab, gießt in 3000 Ae., verreibt den gelben Nd. mit kalter verd. Natronlauge, wäscht u. trocknet. Man erhält 60 5-(2-Methoxy-6-chlor-9-acridylamino)-2-aminopyrimidin, F. 290° (aus C₆H₅N umkryst. F. 294—296°). In ähnlicher Weise erhält man 5-(2-Methoxy-6-chlor-9-acridylamino)-pyrimidin. (E. P. 601 768, ausg. 12/5. 1948.)

813.4800

Monsanto Chemical Co., übert. von: Lucas P. Kyrides, St. Louis, Mo., V. St. A., *Herstellung von 2-(2'-Thenyl)-4,5-dihydroimidazolen* von der allg. Formel I, worin R = H oder CH₃ ist, oder von sauren Salzen davon aus einem Ester der 2-Thienyllessigsäure durch Erhitzen mit wasserfreiem Äthylendiamin (II) unter Rückfluß. — 57 (g) Methyl-2-thienylacetat u. 110 II werden 12 Stdn. unter Abdestillieren von CH₃ · OH in einer Kolonne unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das 2-(2'-Thenyl)-4,5-dihydroimidazol (III) abdest.



Kp., 165—170°. Es hinterbleibt ein Rückstand, dem 56 (g) Methyl-2-thienylacetat u. 140 II zugesetzt werden, worauf das Gemisch 12 Stdn. unter Rückfluß u. unter Abdest. von $\text{CH}_3\text{-OH}$ erhitzt wird. Man erhält dabei III. — 62 (g) *Methyl-(5-methyl-2-thienyl)-acetat* u. 110 g II geben das 2-(5'-Methyl-2'-thienyl)-4,5-dihydroimidazol. — Für die Umsetzung kommen als weitere Ester der 2-Thienylessigsäure u. der 5-Methyl-2-thienylessigsäure z. B. in Betracht der Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Octyl- u. Dodecylester, ferner der Benzylester, Cyclopropyl-, Cyclobutyl- oder Cyclohexylester, sowie der Phenylester. — Die sauren Salze der neuen Imidazole, welche ebenfalls therapeut. Verwendung finden, werden z. B. hergestellt als Hydrochloride, Sulfate, saure Sulfate, Salicylate, Benzoate, Phosphate oder Acetate. (A. P. 2 457 047 vom 13/2. 1946, ausg. 21/12. 1948.) 808.4806

* **Merck & Co., Inc.**, übert. von: **Robert K. Finn**, *Penicillinextraktion*. Zur Vermeidung einer Emulsionsbildg. wird bei der Extraktion einer wss. gesäuerten Aufschlammung mit Amylacetat 0,05% Aerosol OT oder ein anderes Netzmittel zugesetzt. (E. P. 606 940 ausg. 23/8. 1948.) 823.4807

* **Wyeth-Inc.**, *Herstellung von Penicillin-Ammonium*. Wss. Lsgg. von *Penicillin-Ca* werden mit PO_4 gepuffert u. mit *Ammonsulfat* gesättigt. Der entstehende Nd. wird in Aceton gelöst u. mit wasserfreiem Ae. ausgefällt. Die Kryst. schmolzen bei 103—106°, die Schmelze erstarrte bei 106°, u. die feste Masse schmolz erneut bei 137—142°. (E. P. 597 825, ausg. 4/2. 1948.) 805.4807

* **Hoffmann-LaRoche, Inc.**, *Reinigung von Penicillin*. Die ungereinigte Lsg. eines Erdalkali- oder Mg-Salzes von Penicillin wird zunächst einer chromatograph. Behandlung unterworfen, um ihre Aktivität auf 1000 Oxford-Einheiten/mg zu bringen. Sie kann weiter gesteigert werden, wenn man außer der chromatograph. Säule von Al_2O_3 eine solche von Mg-Silicat benutzt. Unreine Lsgg. von Penicillin-Na werden abgekühlt, auf einen pH-Wert von 3 mit H_3PO_4 eingestellt, mit Butylacetat extrahiert u. durch eine Säule von Mg-Trisilicat u. Diatomeenerde mit einem N-Druck von 5—8 lbs gepreßt. Aus dem oberen Drittel der Säule kann dann ein Penicillin-Ba mit 1000 Oxford-Einheiten in mg gewonnen werden, das man durch nochmalige chromatograph. Behandlung in einer Al_2O_3 -Säule auf eine Aktivität von 1400 Einheiten im mg bringen kann. (E. P. 599 626, ausg. 17/3. 1948.) 805.4807

* **Glaxo Laboratories Ltd.**, **Ernest L. Smith**, **Austin E. Bide**, **Wm. Graham** und **Peter A. Wilkinson**, *Reinigung von Penicillinsalzen*. Das rohe Na- oder Ca-Salz wird zunächst in das bas. Salz des 1-Äthyl- oder 1-Propylpiperidins übergeführt u. daraus das reine kryst. Na-Salz hergestellt. (E. P. 604 563, ausg. 6/7. 1948.) 823.4808

* **Glaxo Laboratories Ltd.**, **Ernest L. Smith** und **Austin E. Bide**, *Reinigung von Penicillinsalzen*. Rohes Ca-Penicillin wird in das Cyclohexylamin- oder Isopropylaminsalz übergeführt, das durch Umsetzung das reine kryst. Na-Salz gibt. (E. P. 606 482, ausg. 13/8. 1948.) 823.4807

* **Merck & Co., Inc.**, *Reinigung von antibiotischen Stoffen wie Streptomycin oder Streptothricin*. Das Kohleadsorbat von wss. Lsgg. dieser Stoffe wird cluiert mit 0,2 n HCOOH oder $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ oder 0,5 n NaOH in 50%ig. Methanol zur Entfernung des antibiot. Formiats. Die grauen amorphen Salze sind in W. löslich. (E. P. 607 186, ausg. 26/8. 1948.) 823.4807

Austin Smith, The Drugs You Use. New York: Revere Pub. Co. 1948. (243 S.) § 3.—.

G. Analyse. Laboratorium.

Clifford Frondel, *Turmalin-Druckmesser*. Zum Messen von Explosionsdrucken in Luft oder W. werden seit einigen Jahren mit Erfolg große Eiskristalle von *Turmalin* verwendet. Der Turmalin spricht piezoelekt. auf hydrostat. Druck an u. wird wegen dieser Eig. u. seiner hohen mechan. Festigkeit u. chem. Stabilität dem Quarz u. verschied. wasserlös. Substanzen wie $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ u. Rochellesalz vorgezogen. Zur Verwendung kommt der Turmalin in bis zu einigen in. im Druckmesser messenden dünnen Scheiben, die senkrecht zur c-Achse geschnitten sind. Die verschied. Vorkk. von Turmalin werden besprochen. Am geeignetsten zu dem vorliegenden Zweck erwiesen sich die Turmaline aus Madagaskar u. Brasilien u. von diesen bes. die mit geringem Fe u. hohem Alkali-gehalt. (Amer. Mineralogist 33. 1—17. Jan./Febr. 1948. Cambridge, Mass.) 110.5016

Karl Joachim Euler, *Über die Rohrmethode zur Messung der Strahlungskonstanten glühender Heizleiter*. Zur Ermittlung der Strahlungskonstanten glühender Heizleiter ist

es bisher üblich gewesen, die Oberflächentemp. mit dem Pyrometer zu messen, die wahre Temp. durch Anmessung des Bodens einer in den Heizleiter eingebrachten Bohrung. Da bei kleinen Bohrungen oder bei Heizbändern diese Meth. versagt, verwandte Vf. ein diffus gut reflektierendes Rohr, das er über den Heizleiter schob. Die durch Konvektionsstörung u. Aufheizung entstehenden Fehler wurden durch Anwendung zweier verschied. reflektierender Zylinder kompensiert. Als gutes Reflexionsmaterial erwies sich ZnO. Bei übergeshobenem Rohr strahlt der Heizleiter in erster Näherung als schwarzer Körper, u. die Temperaturverhältnisse können durch einfache Rechnungen ermittelt werden. Auch das Reflexionsvermögen im Sichtbaren u. Ultraroten läßt sich bei Verwendung geweißter Zylinder bestimmen. (Z. angew. Physik 1. 252—56. 20/1. 1940.) 287.5016

W. Toeldte, *Ein neuartiger Luftkühler für das chemische Laboratorium*. Beschreibung einer App., die gestattet, im Labor. das Kochen von Fl. am Rückflußkühler über längere Zeiten ohne Beaufsichtigung der App. vorzunehmen. Das Wesentlichste ist ein 1 m langer Luftkühler, der die Kühlung mit W. wegen der eine Gefahrenquelle bildenden Gummischlauchverb. vermeidet. Es bedarf einer Temperaturdifferenz von 25° zwischen Siedetemp. u. Kühllufttemperatur. Die Verdampfungsverluste sind gering. — Zeichnungen. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 126—28. Juni 1948. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) 355.5039

E. Wiedemann, *Methodik und Anwendungen der Elektrophorese*. Zusammenfassende Arbeit über den Anwendungsbereich der *Elektrophorese* zur Messung u. Trennung in Wissenschaft u. Praxis mit 84 Literaturzitaten. Die vom Vf. gebaute u. bei der Firma SANDOZ in Verwendung stehende App. u. ihre Arbeitsweise (Abb., Skizzen, Diagramme). Das TOEPLERSche Schlierenverfahren in drei Varianten zur Beobachtung u. Registrierung der Vorgänge in der Zelle. (Chimia [Zürich] 2. 25—35. 13/2. 1948. Basel, „Sandoz“, Chem.-pharmazeut. Labor.) 259.5052

Marguerite Héros, *Die Spektralanalyse. Die Emission*. Das Prinzip der qualitativen u. quantitativen Emissionsspektralanalyse; die modernen Theorien, verwendeten App. (Theorie u. Praxis) u. Methoden. Die Anwendung in der Metallurgie, Schmuckindustrie, Metallspurensuche, Toxikologie, Biologie usw. (Chim. analytique 30. 268—72, Dez. 1948. 31. 11—16. Jan. 1949.) 259.5063

H. Kaiser, *Über Schwärzungstransformationen*. Der durch die Schwärzungskurve gebene Zusammenhang von Schwärzung u. belichtender Lichtmenge ist für jede Platte anders. Eine allg. gültige Formel für die Kurve existiert nicht. Durch Einführung des transformierten Wertes $W = \log \left(\frac{A_0}{A} - 1 \right)$ an Stelle der Schwärzung $S = \log \frac{A_0}{A}$ (A_0 = Ausschlag eines linear anzeigenden Schwärzungsmessers für die klare, A = Ausschlag für die geschwärzte Schicht) erreicht man eine bessere, jedoch noch nicht vollkommene Streckung der Kurve. Aus der „Richttransformation“, deren Wesen u. Best. auseinandergesetzt wird, ergibt sich eine geradlinige Kurve für die photograph. Wrkg. Arbeiten mit Größen, die eine gekrümmte Kennlinie ergeben, führen zu Fehlern bei der Intensitätsbest., die je nach Schwärzungsbereich verschied. Größe haben. Die Ergebnisse der Unters. sind in Netztafeln anschaulich zusammengefaßt. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 159—90. Mai 1948. [Orig.: dtsh.]) 407.5063

P. Urech, *Entwicklung der Spektralphotometrie*, Überblick über die Eigg. u. Vorteile folgender Photometer: PULFERRICH, LANGE, SPEKKER, KORTUM u. LUMETRON mit Skizzen u. Tabellen. (Chimia [Zürich] 2. 52—55. 15/3. 1948. Aluminium-Industrie A. G.) 259.5064

M. Ss. Kapnik und Ss. G. Jurow, *Photometrischer Vergleich von Selen-Photoelementen mit Kompensationsfiltern*. Vergleichende Unters. von 8 Photoelementen mit u. einem ohne Kompensationsfilter; Abweichungen treten bereits innerhalb desselben Typs auf. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 573—78. Mai 1948. Moskau, Elektrotechn. Lenin-Inst.) 421.5064

F. M. Schemjakin und E. Ss. Mitzelowski, *Die chromatographische Trennung von Kationen mit Hilfe von o-Oxychinolin, β-Naphthochinolin und Cupferron*. Vff. untersuchten die Eignung von o-Oxychinolin, β-Naphthochinolin u. Cupferron als chromatograph. Adsorbentien zur Trennung der Kationen unter Benutzung von Standardkolonnen aus Glas (100 mm lang, 7 mm Lumen). Die Ergebnisse hängen von der Wechselwrkg. der Kationen u. der Zus. des Dampfes ab. Die Konz. der Kationen beträgt 0,05 mol. β-Naphthochinolin u. Cupferron werden am zweckmäßigsten mit Stärke 1:1 gemischt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 349—53. Nov./Dez. 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.) 155.5065

August Noll, Methode und Apparatur zur Bestimmung der Wasser- und der Fettdurchlässigkeit. Beschreibung von Methodik u. App. für ein Verf. zur Prüfung fester Körper auf Wasser- bzw. Öldurchlässigkeit. 1. Die Durchlässigkeit für W. wird mit einem Trockenindicator (Fluorescein) unter der Analysenquarzlampe gemessen. — 2. Die Öl- (Fett-) durchlässigkeit wird bestimmt unter Verwendung von Phthalsäurediäthylester als Prüf-reagens mit Hilfe von bes. gereinigtem Rhodamin B als Trockenindicator, ebenfalls unter der Quarzlampe. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 113—14. Mai. 136—37. Juni 1948.) 355.5076

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis und R. P. Linstead, Eine neue Methode zum Nachweis und zur Trennung und quantitativen Abschätzung von anorganischen Verbindungen. Eine chromatograph. Trennungsanalyse aus wss. Lsgg. anorg. Salzgemische wird so durchgeführt, daß eine bekannte Menge einer Lsg. in einem Filterpapierstreifen aufgesaugt wird. Nach Trocknung des Streifens wird durch Aufsaugen eines spezif. organ. Lösungsm. die Trennung der einzelnen Kationen bewirkt u. anschließend auf dem wieder getrockneten Streifen durch Farbbrkk. der qualitative Nachw. gemacht. Zum quantitativen Nachw. werden die entsprechenden Streifen ausgeschnitten u. wie üblich bestimmt. Beispiele: 1. Ca, Sr, Ba: Trennungsmittel: 40%ig. Lsg. von KSCN in Pyridin. 2. Al, Ga, In, Zn: Trennungsmittel: n-Butylalkohol + HCl. 3. V: von einer großen Menge anderer Metallionen mit Ae. oder 2-Methyltetrahydrofuran + HNO₃ + H₂O₂. 4. Hg: von vielen anderen Metallionen mit 2-Methyltetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran + HCl. 5. Co, Cu, Fe, Mn, Ni: 80% Methyl-n-propylketon + 10% HCl. (Nature [London] 162. 691—92. 30/10. 1948. Teddington, Middlesex, Chem. Res. Lab.) 296.5100

Francis Binkley, Eine colorimetrische Reaktion des Chlorions. Phosphorsaure Na-Halogenid-Lsgg. geben, mit den Phosphaten von Alkaloiden u. K₂S₂O₈ im sd. Wasserbad erwärmt, Färbungen, deren Stärke am besten bei der Wellenlänge 540 m μ gemessen wird. Chloride lassen sich nur in Abwesenheit von Bromiden u. Jodiden mit Brucein, Bromide in Abwesenheit von Jodiden mit Strychnin, bei gleichzeitiger Abwesenheit von Chloriden empfindlicher mit Brucein, Jodide auch in Ggw. von Chloriden u. Bromiden mit Cinchonidin, bei deren Abwesenheit aber empfindlicher mit Brucein bestimmen. Genauere Angaben werden für die colorimetr. Best. der Chloride u. Bromide gemacht. Chlorid-Bestimmungen wurden in Plasma u. Serum ausgeführt u. mit der titrimetr. Meth. verglichen. (J. biol. Chemistry 173. 403—05. März 1948. Salt Lake City, Univ. of Utah.) 129.5100

Eugen Bamann, Elfriede Nowotny und Liselotte Rohr, Zur colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure (Einfluß der Säurekonzentration auf die Reduktion der Phosphormolybdänsäure durch Aminonaphtholsulfonsäure). Bei der Unters. über den Einfl. der Säurekonz. auf den Reaktionsvorgang, der der colorimetr. P-Best. nach FISKE u. SUBBAROW zu Grunde liegt, werden die Abweichungen vom theoret. Wert der Phosphorsäure bei verschied. Säuregraden u. Entwicklungszeiten tabellar. u. graph. dargestellt. Für die prakt. Anwendung des Verf. ergibt sich, daß bei Einhaltung der Entwicklungszeit von 15 Min. innerhalb der Aciditätsgrenzen zwischen 0,7—1,3 n. fast theoret. Werte für die zu bestimmenden Phosphorsäuremengen gefunden werden; zwar ist in diesen Grenzen der Entwicklungsverlauf der Farbvertiefung in den ersten Min. durchaus verschied., aber die weitere Farbentwicklung in der restlichen Zeit der Entwicklungsdauer schreitet dann mit prakt. bedeutungsloser Geschwindigkeit weiter. (Chem. Ber. 81.438—41. Okt. 1948. Prag, Univ.) 116.5100

Michael Lederer, Die chromatographische Trennung des Antimons. Bringt man einen Tropfen einer schwach salzsauren Sb(III)-Lsg. auf das Ende eines Filtrierpapierstreifens u. entwickelt mit W., so wandern alle anderen Metallionen (2-wertig. Hg, Pb, Cu, Cd, Sn, Fe, Co, Ni, Zn u. 3-wertig. Bi, As, Al, Cr) mit der wss. Grenzlinie, während das Sb nahe dem aufgesetzten Tropfen verbleibt, wie man mit H₂S-Gas erkennt. Es werden die zu dieser Trennung passenden Abmessungen des Papierstreifens angegeben, die von der Konz. des Sb abhängen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 261—62. Juli 1948. Sydney, N. S. W., Sydney Technical Coll.) 129.5100

H. A. J. Pieters, Mitteilungen über analytische Verfahren. I. Bestimmung des Kohlendioxyds. Beschreibung bekannter, für allg. Anwendung geeigneter Makro-, Halbmikro- u. gravimetr. Verfahren. Bes. empfohlen wird die Halbmikrometh. mit Absorption des CO₂ durch Ba(OH)₂ dessen Lsg. im Titriergesäß durch den Luftstrom in Bewegung gehalten wird u. dessen Überschuß mit 0,1 n-HCl u. Kresolphthalein als Indicator zurücktitriert wird. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 263—69, Juli 1948. Geleen, Centr. Labor. of the Netherlands State Coal Mines.) 129.5100

H. A. J. Pieters, *Mitteilungen über analytische Verfahren. II. Einfluß der Säurekonzentration auf die oxydimetrische Bestimmung des Antimons.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Titration von SbCl_3 mit KMnO_4 ist die Ggw. einer bestimmten Menge HCl u./oder H_2SO_4 nötig, die wegen der Bldg. bas. Salze nicht unterschritten, wegen der Oxydation der HCl zu Cl_2 nicht überschritten werden darf: auf 100 cm^3 Lsg. $20\text{--}30 \text{ cm}^3$ HCl (1,19) oder $25\text{--}30 \text{ cm}^3$ Mischung von H_2SO_4 (1,84) u. HCl (1,19). (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 270—71. Juli 1948. Geleen, Centr. Labor. of the Netherlands State Coal Mines.) 129.5100

H. A. J. Pieters, W. J. Hanssen und J. J. Geurts, *Die colorimetrische Bestimmung des Magnesiums.* Um die Anwendung der Best. des Mg im W. durch Messung der von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit Titangelb unter Zusatz eines Schutzkoll. erzeugten Orangefarbe auszudehnen, wurden verschied. Einfl. festgestellt: als bestgeeignete Wellenlänge für die Absorptionsmessung ergab sich $534 \text{ m}\mu$. Die stabilsten Lsgg. wurden durch Zusatz von Glycerin u. Stärkelseg. erhalten. Die zur Bldg. des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zugegebene NaOH -Menge vertieft die Farbe u. muß daher konstant gehalten werden. Auch Ca-Salze vertiefen die Farbe; ihr Einfl. wird konstant von 10 mg Ca^{++} in 100 cm^3 an aufwärts, so daß diese Menge vor den anderen Reagenzien zugesetzt werden muß. Die durch wechselnde Mengen Titangelb u. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erzeugten Farbstärken weisen auf eine stöchiometr. Beziehung hin, so daß bei überschüssigem Titangelb die Färbung dem Mg-Geh. proportional ist. Die zulässigen Höchstmengen der die Farbe beeinflussenden Al-, Fe(II)-, Fe(III)-, NH_4 - u. PO_4 -Ionen werden angegeben. Für die Ausführung der Best. des Mg in W. u. in Silicaten werden genauere Angaben gemacht. Erfordern die Silicate einen alkal. Aufschluß, so ist zu beachten, daß größere Mengen Na-Salz Farbstärke u. -entwicklungszeit beeinflussen u. daß daher der Aufschluß immer mit der gleichen Menge NaOH auszuführen ist, ferner daß die bei der Fällung der Al- u. Fe-Salze mit NH_3 gebildeten NH_4 -Salze entfernt werden müssen. Der Vgl. mit der gewichtsanalyt. Best. ergibt eine größere Genauigkeit des photometr. Verfahrens. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 241—53. Juli 1948. Geleen, Centr. Labor. of the Netherlands State Coal Mines.) 129.5100

H. Holness, *Die Fällung des Germaniums mit Tannin.* Da sich Oxalatlösungen als bestes Medium für die Trennung des Zinns von anderen Elementen durch Fällung mit Tannin (I) erwiesen hatten, wurde auch die Fällung des Germaniums aus oxalsaurer Lsg. untersucht. Sie findet quantitativ bei 0,07-Normalität statt in Form eines sich schnell absetzenden, gut filtrierbaren, weißen Niederschlags. Dadurch wird Ge in einer einzigen Fällung quantitativ von V, Fe(III), Zn, Th u. Al getrennt. Ge gehört also in die Tanningruppe A u. steht hier zwischen Sn u. Ta einerseits u. Ti andererseits, die bei den Aciditäten 0,09-, 0,08- bzw. 0,05-n ausfallen. Sodann wurde die Fällung des Ge mit I aus schwefelsaurer Lsg. u. seine Trennung von Ti in Ggw. größerer Mengen NH_4 -Sulfat gemäß der Vorschrift von DAVIES u. MORGAN (C. 1938. II. 2627) nachgeprüft, ohne Bestätigung zu finden. Fällung des Ge mit I aus salzsaurer Lsg. ist wegen der Flüchtigkeit des GeCl_4 nicht zu empfehlen. Sie erfolgt in 0,5n-saurer Lsg. zu 90%, so daß Ge in der Fällbarkeit aus salzsaurer Lsg. die Spitze einnimmt u. noch vor dem Sn steht. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 254—60. Juli 1948. London, Walthamstow, S. W. Essex Techn. Coll.) 129.5100

Erwin Krössin, *Über die Bestimmung von Bleisulfat, Bleisulfid und Bleioxyd nebeneinander.* Die Unterss. betreffen die Best. von PbSO_4 , PbS u. Pb -Oxyden neben- bzw. nacheinander in Verhüttungsprodd., z. B. Röstblende, Flugstäuben u. a. Best. aus den Anionen ist wegen der sonstigen Bestandteile (gleiche Anionen anderer Metalle) nicht möglich. — Im Analysengang wird zunächst der Gesamt-Pb-Geh. nach Aufschluß im Dreisäuregemisch ($\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), Behandlung des Rückstandes mit Ammonacetat u. Fällung im Filtrat als PbCrO_4 bestimmt. In einer zweiten Probe folgt die Ermittlung der Summe des als Sulfat u. Oxyd vorliegenden Pb nach Behandlung der Substanz mit Ammonacetat u. Fällung des Pb im Filtrat als PbCrO_4 . In einer dritten Probe wird der Geh. an Pb -Oxyden ermittelt. Zu diesem Zweck wird die Eig. verschied. Fettsäuren (z. B. Ricinolsäure oder Linolensäure) ausgenutzt, bei Abwesenheit von H_2O mit verschied. Metalloxyden Salze zu bilden, die in wasserfreiem Alkohol oder Ae. löslich sind u. so von den anderen (z. B. wasserlöslich) Salzen getrennt werden können. Im alkoh. bzw. äther. Filtrat wird das Pb mit H_2S gefällt u. der Nd. nach bekannten Verff. weiterverarbeitet. Die notwendige Menge Fettsäure wird z. B. bei Röstblende so berechnet, als ob nur ein einheitliches Oxyd (z. B. ZnO) vorläge; als Rechnungsgrundlage wird das Oxyd gewählt, dessen %-Geh. am höchsten oder dessen Äquivalentgew. am niedrigsten ist. Zur Sicherheit wird ein Überschuß von 10% zugegeben. Für 1 g Röstgut werden z. B. 8 g Ricinolsäure (1-bas., Molgew. 298,45) genommen. Aus den gefundenen Werten für den Gesamt-Pb-Geh., den Pb-Geh. der Sulfate + Oxyde u. den Pb-Geh. der Oxyde

lassen sich durch Differenzbildg. die Einzelgeh. an PbSO_4 , PbS u. Pb -Oxyden leicht errechnen. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 177—78. Sept. 1948.) 428.5100

F. Scheminzi, *Photographie des Fluoreszenzspektrums schwacher oder millimeterkleiner Leuchter*. Zur Abkürzung der Belichtungszeiten bei der qualitativen u. quantitativen Fluoreszenzspektrograph. Unters. von U-haltigen Proben (U-Nachw. mit der NaF-Perle, Unters. fluorezierender Thermalwässerabsätze usw.) wird eine bereits früher mit Erfolg benutzte Kombination von Contax-Kamera mit einem Handspektrographen benutzt, die auch bei kleinsten Objekten (unter 1 mm) auswertbare Aufnahmen liefert. Schilderung der Arbeitsweise u. Aufnahmetechnik (auch Farbaufnahme des Spektr.). Nachw. einer bisher mangels genügender Rotempfindlichkeit nicht aufgefundenen U-Bande bei ca. 663 μ . (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 191—205. Mai 1948. [Orig.: dtsh.] Innsbruck, Physiolog. Inst., u. Bad Gastein, Forschungsinst.) 407.5100

Georges Sag, *Mikrotrennung des Mangans mit dem Carbaminreagens von Delépine*. Man löst die zu untersuchenden Proben, bringt einen Teil der Lsg. in einen Scheideichter, säuert an, verdünnt mit doppelt dest. W. u. fügt 1 cm^3 einer 5%ig. Lsg. von KCNS hinzu. Nach der Einw. dieses Salzes versetzt man mit 1 cm^3 einer frischbereiteten 2%ig. Lsg. von Cysteinsulfat u., je nach der Menge der zu entfernenden Kationen, mit 3 bis 10 Tropfen einer 3%ig. Lsg. von Dibutylammoniumdibutylthiocarbonat in 50%ig. A. u. extrahiert mit einem chlorierten Lösungsm., bis dieses farblos bleibt. Die wss. Lsg., die das Mn in Form eines farblosen, eigenartige Krystalle bildenden Komplexes, dessen Zus. noch nicht ermittelt worden ist, enthält, wird mit konz. H_2SO_4 erhitzt, worauf das Mn colorimetr. nach dem Persulfatverf. bestimmt wird. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 30—31. Jan./Febr. 1949. Bordeaux, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie biologique.) 397.5100

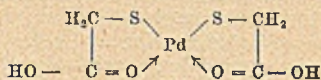
D.M. de Waal und S. M. Naudé, *Verderben der Graphitprobelektrode durch Dämpfe der Versuchselektrode bei Anwendung des flachen Funkens in der spektrochemischen Analyse*. Bei Verwendung flacher Elektroden mit Graphit als Gegenelektrode sind durchschnittliche Abweichungen, σ , in der Reproduzierbarkeit der spektralen Anregung in Höhe von $\pm 5\%$ festzustellen. Unterss. des Funkenbildes zwischen Fe u. C mit dem Drehspiegel zeigen deutliche, zeitbedingte Unterschiede, die auf allmähliche Verunreinigung der C-Elektrode durch verdampftes Fe zurückzuführen sind, das nun seinerseits an der Anregung teilnimmt. Das charakterist. Funkenbild weicht einem Bogen. Der Vorgang tritt normalerweise bereits in den ersten Sek. nach Beginn des Funkenübergangs ein. Verlängerung der Funkenstrecke von 3—4 auf 10 mm ließ bei neuen C-Elektroden eine Veränderung der Anregung erst nach 3 Min. erkennen. Aus Unterss. der Dampfwolke ergab sich, daß mit relativ energiearmen Funken (0,007 μF , 0,32 mH) bei 1,5 mm gearbeitet werden kann. Zu spitze C-Elektroden sollen wegen der durch sie bedingten Längenänderung der Strecke nicht benutzt werden, da dies die vollständige Erfassung des Bildes durch Gitter oder Prisma beeinträchtigen kann. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 127—40. Mai 1948. [Orig.: engl.] Pretoria, S. A., Iron & Steel Ind. Corp. Ltd. u. Nat. Physical Labor.) 407.5100

D. M. de Waal und A. Strasheim, *Eine Untersuchung spektrochemischer Abfunkeffekte beim flächenhaften Abfunken von Stählen*. (Vgl. vorst. Ref.). Bevor eine Standardisierung spektrochem. Methoden, bes. hinsichtlich des anzuwendenden Entladungstyps, erfolgen kann, ist eingehendes Studium der relativen Größe verschied. Effekte auf die Ergebnisse nötig. Bei Benutzung der 1,5 mm langen Funkenstrecke u. stumpfer Graphitelektrode (4 mm Durchmesser) konnte ein Einfl. der Verunreinigung der C-Elektrode durch die flache Fe-(Stahl-)Elektrode auf die spektrale Anregung (Abfunkeffekt) zwar weitgehend ausgeschlossen, ein Gang in den Arbeitskurven aber nicht beseitigt werden. Es zeigte sich, daß fraktionierte Dest. einzelner Legierungsbestandteile (Mn, Cr, Ni) als Wrkg. der Temp. bei hoher Induktion (0,32 mH), weniger in Erscheinung tritt als bei niedriger (0,04 mH), den stärksten Einfl. auf den Abfunkeffekt jedoch der O_2 der Luft u. bes. deren Wassergeh. hat. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 141—158. Mai 1948. [Orig.: engl.] Pretoria, S. A. Iron & Steel Ind. Corp. Ltd. u. Nat. Physical Labor.) 407.5100

Otto König und William R. Crowell, *Phenoxthin als Reagens zum Nachweis kleiner Mengen Palladium*. Phenoxthin (*Di-o-phenylenoxydsulfid*) ist ein einfach anzuwendendes u. empfindliches Reagens auf Palladium. Es wird nach FRIEDEL-CRAFTS aus Diphenyloxid u. S gewonnen u. entweder in Acetonlsg. (10%) oder in Form von Filterpapierstreifen, die mit der Lsg. getränkt u. getrocknet worden sind, angewandt. Man fügt das Reagens auf der Tüpfelplatte zu 1 Tropfen der zu prüfenden Lsg. (0,1 n. HCl) das Filterpapier färbt sich durch eine Pd-Salzlsg. gelb bis rotbraun. Die Rk. zeigt noch 0,01 γ Pd an; die Verdünnungsgrenze beträgt 1:100 000. Au⁺⁺⁺, Os⁺⁺⁺, Ru⁺⁺⁺, RuCl_6^{2-} , NH_3 , NH_4^+ .

Sn^{++} , CN' , CNS' , $(\text{COO})''$ u. $\text{B}_4\text{O}_7''$ stören. Durch Behandlung einer 0,05 mol. PdCl_2 -Lsg. in HCl mit einer 10%ig. Lsg. von Phenoxthin in Aceton erhält man einen tiefroten Nd., den man mit Aceton, A. u. Ae. wäscht. Seine Formel ist $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8)_2\text{-PdCl}_2$. Das Reagens hat einen angenehmen Geruch u. ist im Handel erhältlich. (Mikrochem. verein. Microchim. Acta 33. 298—99. 21/4. 1948. [Orig.: engl.] Los Angeles, Calif., Univ.) 397.1500

Otto König und William R. Crowell, *Thiosäuren als Tüpfelreagens auf Palladium*. Verd. Pd-Salzlsg., die auf einer weißen Tüpfelplatte mit einer wss. Lsg. von Thioglykol- oder Thioäpfelsäure behandelt werden, färben sich sofort gelb. Erstere kann in Form der handelsüblichen 80%ig. wss. Lsg. oder nach der Verdünnung auf 10% angewandt werden; die Äpfelsäure verwendet man als handelsübliche Ware in 10%ig. wss. Lösung. Pd spricht in 2- u. 4-wertiger, einfacher oder komplexer Form an. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt 0,05 γ ; die Verdünnungsgrenze ist 1:100000. Oberhalb einer Konz. von 5:1000 entsteht ein gelber Niederschlag. CN' verhindert die Rk.; NO_2' verursacht eine tiefviolette Tüpfelung; jedoch kann noch 0,1 γ neben 10 γ Nitrit erkannt werden. Der Pd-Nachw. ist einwandfrei, wenn nur die Metalle der Au-Gruppe von NOYES u. BRAY in Betracht gezogen werden. Der Nachw. kann im pH -Bereich 0,5 bis 9 ausgeführt werden. Die beiden zum Nachw. dienenden Säuren weisen nicht den widerlichen Geruch der meisten Thioverb. auf. Für die Zus. der aus Pd-Salz u. Thioglykolsäure entstehenden Verb. wird die Formel



angegeben. (Mikrochem. verein. Microchim. Acta 33. 300—02. 21/4. 1948. [Orig.: engl.] Los Angeles, Calif., Univ. 397.5100)

F. Burriel Marti und F. Lucena Conde, *Neue volumetrische Bestimmung des Kupfers mit Bichromat*. Ein Überblick über die verschied. Verff. zur Benutzung der Rk. zwischen Cu(II) -Ionen, SO_2 u. KCNS in der Analyse zeigt, daß bei allen das gebildete CuCNS abfiltriert werden muß, um es vom überschüssig zugegebenen KCNS zu trennen. Es wird ein Weg gezeigt, bei dem die Filtration sich erübrigt, so daß alle Operationen in dem gleichen Gefäß ausgeführt werden können u. die Dauer der Best. sich vermindert. Dazu dient die Oxydation des CuCNS mit Fe(III) -Sulfat zum CuSO_4 unter solchen Bedingungen, nämlich bei gewöhnlicher Temp. in saurer Lsg., daß keine CNS -Ionen oxydiert werden, so daß die Best. des Cu auf eine solche der Fe(II) -Ionen hinausläuft. Die neutrale oder schwach saure Lsg. des Cu(II) -Salzes, die frei von oxydierenden Stoffen sein muß, wird kalt mit SO_2 gesätt., dann zum Sieden erhitzt u. daraus durch genau bemessene Zugabe von KCNS -Lsg. CuCNS gefällt. Nach Vertreiben des SO_2 -Überschusses mit CO_2 u. unter weiterem Einleiten von CO_2 wird in der Kälte in schwach schwefelsaurer Cl' -freier Lsg. das CuCNS durch überschüssige Fe(III) -Sulfatlsg. unter Bldg. von Fe(CNS)_3 gerade aufgelöst. Danach werden durch Zugabe der dem KCNS -Zusatz gleichmol. Menge Hg(II) -Nitrat oder -Sulfat die dem Fe(III) -Überschuß entsprechenden CNS -Ionen komplex gebunden u. vor der Oxydation bei der weiteren Best. geschützt. Zur Bindung der Fe(III) -Ionen, somit zur Herabsetzung des Reduktionspotentials Fe(II)/Fe(III) wird H_3PO_4 zugegeben u. dann die durch Cu-Ionen blaue Lsg. mit Bichromat unter Zusatz von 1%ig. schwefelsaurer Diphenylaminlsg. als Indicator bis zum Umschlag nach violett, bei überschüssigem Hg(II) -Salz nach blauschwarz titriert. Der Fehler der Best. bleibt unter 0,4%. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 230—40. Juli 1948. Madrid, Laboratoires de Chim. analyt. de l'Université.) 129.5100

N. A. Tananajew, N. P. Rukscha und A. N. Werchorubowa, *Tüpfelmethode zum Nachweis von Iridium, Palladium, Platin, Thallium und Kupfer*. Zum Nachw. von Ir bringt man nacheinander auf einen Streifen Filtrierpapier 2 Tropfen einer gesätt. NH_4Cl -Lsg., 2 Tropfen PtCl_4 -Lsg. u. noch einige Tropfen der NH_4Cl -Lösung. Auf den entstandenen schwachgelben Farbfleck werden 5 Tropfen, die zusammen 0,01 ml der zu untersuchenden Lsg. enthalten, aufgetragen. Auf diese Weise kommen mit jedem Tropfen ungefähr 0,002 ml auf den Farbfleck. Auf jeden gebildeten Farbfleck bringt man dann wenige Tropfen NH_4Cl -Lösung. Wenn die zu untersuchende Lsg. Ir enthält, färbt sich der Fleck braun oder gelborange. Die Empfindlichkeit der Rk. ist $7,5 \cdot 10^{-6}$ g in 0,01 ml. Die beschriebene Rk. weist Ir in Ggw. von allen Platinmetallen u. Gold nach. — Vff. benutzen nach FEIGL zum Nachw. von Pd ein mit einer alkoh. Dimethylglyoxim-Lsg. getränktes Filtrierpapier. Beim Auftragen der Pd enthaltenden Probe u. Überleiten von NH_3 (Dampf) tritt eine rote Verfärbung ein, die zum Unterschied des Ni-Dimethylglyoxims durch verd. HCl (1:1) nicht entfärbt wird. Die Empfindlichkeit der Rk. ist $2\text{--}3 \cdot 10^{-7}$ g in 0,005 ml Lösung. — Zum Nachw. von Pt verwenden Vff. eine essigsäure Lsg. von Benzidin, die eine Blaufärbung auf dem Filtrierpapier hervorruft. Die Empfindlichkeit der Rk. ist

$5 \cdot 10^{-6}$ g Pt in 0,005 ml Lösung. — Für den Nachw. von *Tl* wird ebenfalls Benzidinacetat-Lsg. verwendet. — Die Nachweisreaktion für *Cu* beruht auf den Unterschieden in der Löslichkeit der Sulfide des Cd u. Cu. Zur Ausführung der Rk. bringt man auf Filterpapier einige Tropfen CdS-Lösung. Bei Zusatz eines Tropfens der Cu enthaltenden Untersuchungslsg. bildet sich auf dem gelben CdS ein schwarzer Fleck von CuS. Die Empfindlichkeit ist $1 \cdot 10^{-7}$ g Cu in 0,005 ml Lösung. Mit Hg⁺⁺-Ionen bildet sich ein orange Farbfleck, der sich langsam bräunt u. in schwarz übergeht. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3, 271—75. Sept./Okt. 1948. Swerdlowsk, Labor. der Forschungszeche der Fabrik Nr. 170.) 155.5100

Otto König, William R. Crowell und A. A. Benedetti-Pichler, *Qualitative Trennungen im Mikromaßstab. Analyse der Goldgruppe von A. A. Noyes u. W. C. Bray*. Das gegebene Trennungsverf. besteht in der Abscheidung, der Mengenschätzung u. dem Nachw. von 10 γ eines jeden Gliedes der Gruppe in Ggw. der 10-fachen Menge irgendeines anderen Gliedes der Gruppe. Die für die makroanalyt. Best. gebräuchliche Extraktion mit Äthylacetat wird für die Trennung von Au nur in Abwesenheit von Hg angewandt; in Ggw. von Hg wird Au mit NaNO₂ u. das Hg im Filtrat mit REINECKE-Salz gefällt. Die Trennung des Pt von Pd, Rh u. Ir erfolgt durch hydrolyt. Fällung ihrer wasserhaltigen Oxyde nach dem Verf. von GILCHRIST u. WICHERS. Rh u. Ir werden durch Fällung mit KNO₂ oder K-Äthylxanthogenat getrennt. Für die Unters. von Legierungen der Metalle der Au-Gruppe werden Ratschläge gegeben. (Mikrochem. verein. Microchim. Acta 33, 281—97. 21/4. 1948. [Orig.: engl.] Los Angeles, Univ. of Calif., u. Flushing, N. Y., Queens Coll. of the City of New York.) 397.5100

Michael Lederer, *Chromatographie der Edelmetalle auf Papier*. Als geeignetes Lösungsm. zur Verhinderung der Hydrolyse bei der Trennung von Ag, Cu, Pd, Pt u. Au erwies sich mit wss. n-HCl gesätt. Butanol. In eine damit beschickte Schale wird der Papierzylinder gestellt, auf den nahe dem unteren Ende der Probetropfen der in Königsw. gelösten Metalle aufgebracht worden ist, u. 24 Stdn. in einer mit Butanol-n-HCl gesätt. Atmosphäre belassen. Beim Aufsteigen bilden sich 2 Flüssigkeitsfronten aus wasserfreiem Butanol u. aus wss. Phase, getrennt durch eine dunkle Linie, auf welche man die R_F-Werte bezieht. Während Ag nicht wandert (R_F = 0), trennen sich die übrigen Metalle in der obigen Reihenfolge (R_F 0,1; 0,8; 0,72—0,80 für Cu, Pd bzw. Pt) bis zum Au (R_F 1,05—1,13), das als einziges Metall in die Butanolphase eindringt. Die Farbe der Metallflecken ohne u. mit H₂S u. ihre Haltbarkeit wird angegeben. Zur Trennung genügen Mengen von 0,1 mg u. darunter. (Nature [London] 162, 776—77. 13/11. 1948. Sydney, Austr., Sydney Techn. Coll., Chem. Dep.) 129.5100

Lore Arp, Schnell-Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Luftgemischen mit Chromchlorür (CrCl₃). (23 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4^o (Maschinenschr. autogr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 21/12. 48.

A. Cohen, Rationelle Metallanalyse. Ausgew. chem. Analysemethoden f. Aluminiumlegierungen, Bleilegierungen, Magnesiumlegierungen, Zinklegierungen, Zinnlegierungen. Basel: Birkhäuser: 1948. (404 S. m. 20 Fig. u. 54 Tab.) 8^o sfr. 40.—

N. A. Figurovski, Sedimentationsanalyse. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1948. (332 S.) 20 Rbl. [in russ. Sprache].

Beano Romels, Mikroskopische Technik. 15. Aufl. München: S. Leibniz. 1948. (695 S.) DM 30.—

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. G. Bogdantschenko, *Ein Sandfilter zum vielmaligen Gebrauch*. Quarzsand kann bei verschied. Filterformen verwendet werden, bes. in solchen Fällen, in denen ein Papierfilter nicht zu empfehlen oder unbequem einzusetzen ist. Man verwendet bei einmaligem Gebrauch 2 Sandfraktionen: Nr. 1 (passiert Sieb 25 Löcher/cm², wird von Sieb 169 Löcher/cm² zurückgehalten) u. Nr. 2 (passiert Sieb 576 Löcher/cm²). Zuunterst wird eine Unterlage von Glaswolle eingesetzt, dann eine Schicht Sand Nr. 2, als Schutzschicht gegen Aufwirbeln noch eine Deckschicht Sand Nr. 1. Bei beabsichtigtem vielfachem Gebrauch wird oberhalb noch Glaswatte u. ein Gummnetz aufgelegt. Die Handhabungen des Filtrierens u. Titrierens werden mit nur unwesentlichen Abänderungen wie bei Papierfiltern durchgeführt. Bei voluminösen Ndd. (CaC₂O₄ aus Schlacken) sind 35—45mm breite Trichter zu empfehlen. Die Filtration dauert 25—80% der Zeit des Filtrierens durch Papierfilter, die Titrationen etwa die Hälfte der Zeit. Nach vielfachem Gebrauch muß der Trichter neu beschickt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14, 119—23. Jan. 1948. Tscheljabinsk, Metallurg. Fabrik.) 261.5830

Emil Kirschbaum, *Neuartige Füllkörper und ihre Beurteilung*. Vfl. prüfte in vergleichenden Rektifikationsverss. einige in den letzten Jahren neuentwickelte Kolonnenfüll-

körper, mit denen hinsichtlich Belastbarkeit, Rektifizierwrkg. oder Druckverlust bes. gute Ergebnisse erzielt werden sollen. Es handelt sich hierbei um quer- oder längsgerillte Steincugringe, Porzellanspulen u. Steincugsternfüllkörper. Mit keinem dieser neuartigen Füllkörper wurde die Wrkg. von n. RASCHIG-Ringen übertroffen. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 197—200. August 1948. Karlsruhe, T.H., Inst. für App.-Bau.) 212.5846

* Soc. pour l'Exploitation des Procédés Abderhalden, *Verfahren zur Reingewinnung fester Verbindungen*. Bei n. Temp. feste, jedoch leicht schmelzbare Stoffe, die flüchtige Verunreinigungen enthalten, können durch Behandlung in einer Destillationskolonne gereinigt werden, in der sich eine Fl. befindet, die einen niedrigeren Kp. als der verflüchtigte feste Körper besitzt u. damit mischbar ist. Bei der Dest. werden die Dämpfe des ursprünglich festen Körpers durch die kondensierte Zusatzflüssigkeit im oberen Teile der Kolonne kondensiert. Das Kondensat wird dort aus der Kolonne entfernt, wo es den höchsten Reinheitsgrad besitzt. (E. P. 596 677, ausg. 8/1. 1948.) 805.5865

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Kenneth E. Walker, Wilmington, Del., V. St. A., *Hydraulische Bremsflüssigkeit*, bestehend aus 50—75 (Gewichtsteilen) Äthylenglykolmonoäthyläther u. 50—25 geblasenem Ricinusöl. Diesem Gemisch können 30—70 Vol.-% eines Lösungsm., z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl- oder Diacetonalkohol zugesetzt werden. — An Stelle des geblasenen Ricinusöls können auch andere geblasene pflanzliche Öle verwendet werden, z. B. geblasenes Sojaöl, Erdnußöl, Maisöl. Andere geeignete Glykoläther sind z. B. Diäthylenglykolmonoäthyläther oder Diäthylenglykolmonobutyläther. (A. P. 2 451 999 vom 27/9. 1941, ausg. 19/10. 1948.) 808.5881

* Shell Development Co., *Katalysatoren*, die für Dehydrierungsreaktionen geeignet sind, bestehen aus gemischten Metallsulfiden des W u. eines Elements der Fe-Gruppe, z. B. Ni. (E. P. 596 829, ausg. 12/1. 1948.) 813.5895

Standard Oil Co., übert. von: Melvin J. See und James C. Bailie, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung eines nicht zusammenbackenden kugelförmigen Gelkatalysators*, z. B. von SiO₂-Gel, SiO₂·Al₂O₃-Gel, Al₂O₃-Gel, Fe₂O₃-Gel oder Cr₂O₃-Gel, aus den entsprechenden Lsgg. durch Fällung u. anschließend durch Trocknen. Zur Entfernung des W. aus dem feuchten sphärischen Material, welches aus dem anorgan. Hydrogel geformt wurde, wird dieses zunächst mit einem neutralen wasserlösl. organ. Lösungsm., z. B. A., Aceton, Amylalkohol, Amylacetat, Butylamin, Amylamin, Nitrobenzol, Anilin, Butylalkohol, Dibutyläther, Phthalsäurediäthylester, Äthylacetat, Methyläthylketon, zusammengebracht. Dabei wird ein Teil des W. aus dem Formkörper aufgenommen. Anschließend wird in üblicher Weise getrocknet, wobei kein Zusammenbacken mehr eintritt. (A. P. 2 455 445 vom 22/7. 1944, ausg. 7/12. 1948.) 808.5895

William Edmund Wall, *Grainung, ancient and modern*, 3rd ed. Chicago: F. J. Drake. 1948. (208 S.) \$ 5.—

III. Elektrotechnik.

E. Hoehne, *Das anodische Verhalten ternärer Blei-Calcium-Legierungen im Bleisammler*. Dritte Komponenten in Bb-Ca-Legierungen können deren Nachteile mildern oder verstärken. Zulegiert wurden Cu, Ni, Mn, Cd, Bi, Sb, Sn in Konz. von 0,04—0,20%. Das Arbeiten mit diesen Legierungen läßt es als ein Verf. erscheinen, das geeignet ist, die im Bleisammler wirkenden Vorgänge zu veranschaulichen u. ihre Aufklärung zu erleichtern. (Arch. Metallkunde 2. 311—13. 1948. ausg. 15/1. 1949.) 382.5984

* Gas Light & Coke Co., übert. von: Roland H. Griffith, Wm. B. S. Newling und John H. G. Plant, *Kobalt- und Nickelsulfidkatalysatoren*. CoS- u. NiS-Katalysatoren (die man zur Entfernung von organ. S-Verbb. aus Gasen sowie für andere Rkk. verwenden kann, stellt man ohne Bindemittel u. Trägerstoffe dadurch her, daß man das rote Pulver in einer hydraulischen Presse oder einer Tablettiermaschine unter einem Druck von 500 bis 1000 at verformt. Der Feuchtigkeitsgeh. kann auf 9—15 Gewichts-% eingestellt werden. Das Ni oder Co kann in Form des Oxyds, Hydroxyds oder Carbonats vorliegen u. wird dann mit H₂S in das Sulfid übergeführt. Das Sulfat oder Sulfit kann mit H₂S oder H₂ red. werden; die Sulfide können weiter zu den Subsulfiden red. werden. (E. P. 600 787, ausg. 19/4. 1948.) 813.5895

National Carbon Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Dimiter Ramanadoff, Cleveland, O., V. St. A., *Kohlebürste*. Die Bürste besteht aus C, gegebenenfalls in Mischung mit einem Metall u. Zusätzen von nicht zerfließenden Salzen oder Oxyden der Erdalkalimetalle in Mengen von 1—25, vorzugsweise 2—10%. Es kommen hauptsächlich Zusätze

von BaO oder Ba-Salzen, wie Ba-Perchlorat oder BaCl₂, in Frage. Die Lebensdauer der Bürste wird in einer Atmosphäre mit nur geringem Feuchtigkeitsgeh. u. O₂-Druck, wie sie in erheblichen Höhen vorkommt, beträchtlich erhöht. (A. P. 2 445 003 vom 23/6. 1943, ausg. 13/7. 1948.) 818.5953

* N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, übert. von: R. D. Bügel, *Keramischer Isolator aus TiO₂*. Ein TiO₂-Präp., das bis 1% bas. Verunreinigungen aufweisen kann, wenn als Ausgleich bis 1% Oxyde von Be, Al, Si, Zr, Hf, Ta u. W. darin enthalten sind, wird geformt u. dann gesintert, ohne daß eine Red. möglich ist, z. B. wird eine M., die außer TiO₂ noch 0,3% CaO, 0,4% BaO, 0,5% Sb₂O₃, Spuren von Al₂O₃ u. SiO₂, 0,02% Be₂O₃ u. 0,035% K₂O enthält, geknetet u. geformt. Dann wird der Formling 0,5 Stdn. bei 1500° in einem gasgefeuerten Ofen gebrannt, der so eingerichtet ist, daß die Verbrennungsgase nicht mit dem Formling in Berührung kommen können. (Holl. P. 60 690, ausg. 15/3. 1948.) 800.5977

* American Hard Rubber Co., übert. von: Hermann J. Schellhammer, *Akku-Elektrode*. Die Elektrode besteht aus einem Kern aus Pb oder einer Pb-Legierung, der von dem akt. Material umgeben u. unten verbreitert ist. Die Elektrode ist stift- u. schraubenförmig mit einem Streifen aus thermoplast. Material umwunden. (Can. P. 450246, ausg. 3/8. 1948.) 805.5983

V. Anorganische Industrie.

A. Hoefle, *Über Chlorverflüssigung*. Beschreibung einer Meth. zur Berechnung des Verlaufs der Verflüssigung eines dampfförmigen Stoffes aus einer Mischung mit nicht verflüssigbarem Gas unter Zugrundelegung der Gewichtseinheit dieses Gases als konstant bleibendem Wert. Das Rechnungsverf. wird am Beispiel der Chlorverflüssigung erläutert. Es ist allg. für Gas-Dampf-Gemische anwendbar. Das Rechnungsverf. liefert auch die zahlenmäßigen Unterlagen für den Kältebedarf u. den Leistungsaufwand. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 206—08. Aug. 1948. Wiesbaden.) 212.6094

—, *Gewinnung und Verwendung von Lithium. Mechanische und chemische Verfahren*. Ein Verf. zur Gewinnung von Li aus Spodumen u. Amblygonit wird beschrieben. Darnach fallen Li₂CO₃ u. LiF als techn. reine Prodd. mit etwa 85% Ausbeute an. Zur quantitativen Li-Best. bei Ggw. von K u. Na werden angegeben: 1. Standardmeth. von J. LAWRENCE SMITH; 2. ROGERS, L. B., and CALEY, E. R., A New Selective Reagent for Lithium: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 209, durch Fällung mit stark alkal. KJO₄-Lösung. — Als Verwendung von Li-Verbb. wird u. a. angegeben: LiCl u. LiF beim Al-Schweißen zur Entfernung der Oxydschicht u. zur Verhinderung der Oxydation der Metallschmelze; Li-stearat als Schmiermittel in Flugzeugmotoren infolge seiner hohen Temperaturbeständigkeit; Li-Ca-Legierungen (50% Li u. 50% Ca) oder Li-Cu-Legierungen (98% Cu u. 2% Li) werden Metallschmelzen zugesetzt, um Gase zu absorbieren (infolge großer Affinität zu N, H, O, S, P, C); Li-Ca-Legierungen erhöhen die Leichtflüssigkeit von Gußeisenschmelzen u. die Korrosionsbeständigkeit rostfreier Stähle. (Chem. Age 60. 119—20. 15/1. 1949.) 384.6116

J. M. Stevls, *Synthetischer Glimmer*. Die Struktur der Glimmermoll. wird erörtert. Glimmerarten sind: Muskovit, Al₂(OH)₂Si₃AlO₁₀K, Phlogopit, Mg₃(OH)₂Si₃AlO₁₀K, u. Margarit, Al₂(OH)₂Si₂Al₂Ca. Da zur Synth. von Glimmer eine Schmelze von Temp. über 1200° nötig ist, wird es nicht möglich sein, einen (OH)-Gruppen enthaltenden Stoff, wie die natürlichen Glimmer, zu erhalten. Statt dessen kann man F-Gruppen, die die gleiche Ladung u. Größe wie (OH)-Gruppen aufweisen, einführen. Zur Darst. von F-Phlogopit, Mg₃F₂Si₃AlO₁₀K, wird ein Gemenge von 12 g-Moll. MgO, 2 Al₂O₃, 11 SiO₂, 2 KF u. 1 K₂SiF₆ auf 1400° in Quarztiegeln von etwa 50 cm Durchmesser erhitzt. Man kühlt ab, wobei man für das krit. Krystallisationsgebiet zwischen 1300° u. 1250° 12 Stdn. Zeit verwendet. Auf diese Weise können Mengen von 10—100 kg verarbeitet u. 10—20 cm große Platten von synthet. Glimmer erhalten werden. Das Verf. hat einige Nachteile, weil 1. KF u. K₂SiF₆ hygroskop. sind, so daß W. in die Schmelze gelangt, was sich ungünstig auf das Endergebnis auswirkt, 2. durch die Flüchtigkeit des SiF₆ Verluste an F auftreten, 3. man vielfach keinen Einkrystall, sondern gleichzeitig eine Anzahl Krystalle erhält, so daß nur einige Krystalle von einigen cm Durchmesser für elektr. Zwecke brauchbar u. die Ausbeuten nur mäßig groß sind. Die beiden ersten Nachteile lassen sich vermeiden, wenn man ein Gemisch von 9 g-Moll. MgO, 9 SiO₂, Al₂O₃ u. K₂AlF₆ zusammenschmilzt. Auch die 3. Schwierigkeit läßt sich vermeiden, wenn man in der Schmelze für ein Temperaturgefälle sorgt, so daß die Temp. an der Oberfläche der Schmelze 10° höher als auf dem Boden ist. Dadurch wachsen Blättchen von synthet. Glimmer in senkrechter Richtung mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 mm je Minute. Es wird auch

empfohlen, die Synth. nur im Laboratoriumsmaßstab auszuführen, also z. B. nur jeweils 200 g des Gemisches in einem Graphit- oder Pt-Tiegel statt in einem Quarztiegel zu schmelzen. In Pt-Tiegeln dargestellter Glimmer ist farblos; aus Graphittiegeln stammende Arten sind grünlich. Die elektr. Eigg. entsprechen denen des natürlichen Glimmers. Der synthet. Glimmer ist bis über seinen F. ($\sim 1250^{\circ}$) u. gegen chem. Agentien ebenso beständig wie der natürliche Glimmer; lediglich Wasserdampf greift F-Phlogopit bei 800° unter Bldg. von HF an. Ersetzt man im F-Phlogopit K⁺ durch Ba⁺⁺, dann wird der Glimmer härter; ein Ersatz von Mg⁺⁺ durch Fe⁺⁺ bringt Stoffe mit sehr schlechten elektr. Eigg. hervor; führt man Mn⁺⁺ statt Mg⁺⁺ ein, so sinkt der F. beträchtlich; ferner verläuft die Orientierung im magnet. Feld viel bequemer. (Chem. Weekbl. 44. 608—10. 23/10. 1948. Eindhoven, N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Labor. voor Wetenschappelijk Onderzoek.) 397.6150

* **Metal Hydrides Inc., Hydride von Erdalkalimetallen.** Die Erdalkalimetalle führt man bei Temp., die nur wenig über 300° liegen, in ihre Hydride über. Wärme wird zugeführt, bis die Rk. beginnt, u. dann wird gekühlt, u. eine Temp. von $300\text{—}400^{\circ}$ aufrecht zu erhalten. Wenn Ca behandelt wird, ist die Verwendung von reinem H₂ nicht nötig, da bei den Reaktionstemp. das Ca sich weder mit CO noch mit CO₂ umsetzt. (E. P. 597 055, ausg. 16/1. 1948.) 813.6129

* **Metal Hydrides Inc.,** übert. von: Peter P. Alexander, *Metallhydride*, die bei Zugabe von H₂O für die Herst. von H₂ geeignet sind, erhält man durch Erhitzen von hydridbildenden Metall-Verbb. wie CaO, SrO u. BaO, sowie Al in einem Reaktionsgefäß, das mit einem rotierenden Mahlwerk ausgerüstet ist. Das Reaktionsgefäß wird nach der Beschickung auf $700\text{—}800^{\circ}$ erhitzt. Luft, Wasserdampf u. andere Gase werden durch inerte Gase wie He oder Ar ersetzt u. die Red. durch Zuführung von H₂ durchgeführt. Man kühlt u. entfernt das Hydrid. (E. P. 599 972, ausg. 25/3. 1948.) 813.6131

* **Idaho Maryland Mines Corp., Umwandlung von Magnesiumsilicathydraten in basische Produkte.** Natürlich vorkommende Mg-Silicathydrate, die ca. $10\text{—}20\%$ chem. gebundenes W. enthalten u. in denen das Verhältnis MgO : SiO₂ 7 (oder höher) : 10 beträgt, können, um MgO zu erhalten, calciniert werden. Die günstigsten Bedingungen bestehen darin, daß man 200-Maschen-Teilen des Minerals 2 Stdn. bei 1200° F. unter Zuführung von etwas Frischdampf brennt. Mit dem Calcinieren hört man auf, wenn das Material einen Glühverlust von $1,5\text{—}4,0\%$ zeigt. (E. P. 597 028, ausg. 16/1. 1948.) 813.6133

* **Basie Refractories Inc., Magnesiumcarbonat.** MgCO₃ erhält man durch kontinuierliche Carbonisierung einer Aufschlämmung eines calcinierten Dolomits. — Bei Temp. von ca. 130° F u. einem pH von ca. 10,5 behandelt man mit CO₂, u. eine vollständige Carbonisierung des vorhandenen Ca(OH)₂ zu bewirken. Man kühlt dann auf 57° F. herunter u. schiebt die Aufschlämmung durch eine Reihe von Magnesiicarbonisatoren. Der pH-Wert soll in diesen Carbonisatoren ca. 8,5 betragen. Die Kristallgröße des MgCO₃ wird durch Zugabe von frischen Mg-enhaltenden Aufschlämmungen zu den zuletzt erwähnten Carbonisatoren bestimmt. (E. P. 600 279, ausg. 5/4. 1948.) 813.6139

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

A. C. Schuffelen, *Über die Fruchtbarkeit des Bodens.* Vortrag. — Zusammenfassung der bekannten Anschauungen über die Bodenfruchtbarkeit. Im einzelnen werden behandelt: Der Bodenertrag in verschied. Ländern, die Untersuchungsverf., die prakt. Beobachtungen. Die Bodenfruchtbarkeit wird durch viele, abhängige Verschiedenheiten bestimmt, hauptsächlich vom chem., physikal. u. biol. Zustand des Bodens. (Chem. Weekbl. 44. 146—52. 13/3. 1948. Wageningen, Landbouwhogeschool, Landbouwscheidkundig Labor.) 397.6300

I. L. Kolesnik, *Über den Einfluß verschiedenartiger Bodenbearbeitung auf die Erhaltung der Bodenfeuchtigkeit.* Der Verlust an Bodenfeuchtigkeit wird einerseits bedingt durch Verdunsten durch Capillaren, andererseits durch Diffusion von dampfförmigem Bodenwasser. Gegenmittel gegen erstere Erscheinung ist eine lockere Bodenkrume u. gegen die zweite eine feste Ackerkrume. Vf. schlägt eine dreimalige Bodenlockerung mit jeweils verminderter Tiefe vor, wobei in lockerem Boden zwei verfestigte Zwischenschichten entstehen. (Почвоведение [Pedology] 1948. 127—32. Febr. Charkow, Landw. Inst., Lehrst. für allg. Ackerbau.) 195.6300

I. N. Antipow-Karatajew, W. A. Kowda, N. A. Katschinski, Ss. Ss. Ssobilew und A. N. Rosanow, *Der Kampf gegen die Versalzung künstlich bewässerter Böden.* Vff. beschreiben früher angewandte u. neuzeitliche Mittel für den Kampf gegen die Versalzung

künstlich bewässerter Böden. Die Mittel sind je nach den besonderen Verhältnissen im Einzelfall zu wählen. In Frage kommen Art u. Stärke der Bewässerung im Sommer (eventuell auch im Winter), Bodenbearbeitung, Drainage, Fruchtfolge usw. (Pochwedenie [Pedology] 1948. 133—41. Febr.) 195.6300

J. Hubert Hamence, *Die Wirkung von organischem Dünger auf den Auxingehalt in den Böden und das „Auxin-Gleichgewicht“ im Boden.* (Vgl. 1945. II. 259.) Verschied. Böden wurden verd. Lsgg. von β -*indolessigsäurem* Na (I) zugesetzt. Quantitative Bestimmungen zeigten, daß der Abbau von I sehr schnell erfolgte; in n. Boden waren nach 24 Std. 96% zerstört. Mit Hilfe von reinem I ließ sich also der Wuchsstoffgeh. des Bodens nicht für längere Zeit erhöhen. Bei n. Düngung organ. Ursprungs (getrocknetes Blut, Mist) stieg der Wuchsstoffgeh. des Bodens etwas an u. hielt sich mehrere Monate auf gleicher Höhe. Nach starker Düngung (Blut, Fischmehl) war die Wuchsstoffzunahme zuerst beträchtlich, nahm aber rasch zu einem n. Wert ab. Außer den im Dünger vorhandenen freien Auxinen wurden während der Zers. des Düngers zusätzlich Wuchsstoffe gebildet, die zum Teil sicher aus I bestanden. Die Bldg. aus organ. Abbaustoffen u. die Zerstörung der Auxine bei übermäßigem Ansteigen führen zum „Auxin-Gleichgewicht“ im Boden. (J. Soc. chem. Ind. 67. 277—81. Juli 1948. London, Dr. B. Dyer and Partner's Labor.) 273.6300

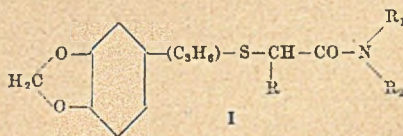
Heinz Haur, *Gibt es ungiftige Schädlingsbekämpfungsmittel?* Vf. schlägt an Hand von Vergleichsahay über die letale Wrkg. altbekannter Pflanzenschutzmittel wie Kalkarsen, $BaCl_2$ u. Nicotin mit neueren Präpp. wie DDT u. Hexachlorcyclohexan (vgl. C. 1949. I. 827) vor, trotz der viel günstigeren Zahlen der letztgenannten das zur Unvorsichtigkeit verleitende Wort „ungiftig“ für diese Mittel zu meiden. (Anz. Schädlingskunde 21. 125—26. Nov. 1948. München.) 434.6312

Randall Latta und L. D. Goodhue, *Aerosole in der Insektenbekämpfung.* Insekticide Aerosole sind sehr feine Sprühnebel, deren einzelne Teilchen in der Luft suspendiert bleiben. Fl. Teilchen bilden Nebel, feste einen Rauch. Beachtenswert ist der geringe Wirkstoffverbrauch. Die Teilchengröße liegt bei 0,5—40 μ Durchmesser, doch ist die günstigste Größe 10—20 μ . Dauerwrkgg. können allerdings nur durch Überdosierung oder wiederholte Anwendung erreicht werden. — Angaben über die Herst. der Aerosole. Diese werden erfolgreich eingesetzt gegen Insekten in Wohnungen, Gewächshäusern, Flugzeugkabinen, ferner gegen Schädlinge von Feldfrüchten u. Gemüsen. Aerosole sind unwirksam gegen geschützte Insekten (Larven der Kleidermotten, Teppichkäfer u. Bettwanzen). (Anz. Schädlingskunde 22. 4—7. Jan. 1949.) 434.6312

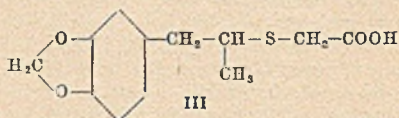
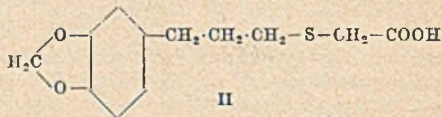
F. Schwerdtfeger, *Insekticide Nebel im Forstschutz.* Hervorhebung der besonderen Eigg. der insekticiden Nebel, die hauptsächlich auf der geringen Teilchengröße beruhen. Durch das günstige Verhältnis zwischen Oberfläche u. Vol. der Teilchen wird das Gift besser ausgenutzt, dadurch eine Herabsetzung der Dosis erreicht u. somit Material u. Arbeit gespart. Die Verteilung ist sehr gleichmäßig, die große Schwebefähigkeit verleiht gutes Durchdringungsvermögen, u. bei günstigen atmosphär. Bedingungen besteht erstaunliche Wirkungstiefe. Man unterscheidet Schwel-, Reaktions- u. Düsennebel. — Beschreibung von Großvernebelungen mit DDT- u. 666-Präpp., die den vorteilhaften Einsatz insekticider Nebel im Forstschutz beweisen. (Anz. Schädlingskunde 22. 7—10. Jan. 1949. Sieber/Harz.) 434.6312

* Ward, Blenkinsop & Co., Ltd., und Gordon James Pritchard, *Phenylquecksilberkomplexe.* Behandelt man HCHO mit einer Arylsulfonsäure u. einer Organometallverb., so erhält man Organometallkomplexverb., die als *Bactericide, Fungicide, u. Insecticide* verwendbar sind. — 3,36 (Teile) $C_6H_5HgOOCCH_3$ rührt man in 20,8 geschmolzenes $2-C_{10}H_7SO_3H$ ein, gibt im Verlauf von 1 Stde. 4,25 40%ig. HCHO in 3 Anteilen hinzu, erhitzt das Gemisch 6 Std. bei 100°, verd. mit 100 W. u. neutralisiert mit NaOH, bis man den gewünschten pH-Wert erhalten hat. Aus A. erhält man die Komplexverb. als weißes Pulver mit 43,1% Hg. In ähnlicher Weise erhält man ein C_6H_5Hg -Komplex mit $2,7-C_{10}H_6(SO_3H)_2$ u. Sulfosalicylsäure. (E. P. 603 616, ausg. 18/6. 1948.) 813.6313

Boyce Thompson Institute for Plant Research, Inc., New York, übert. von: Edward A. Prill, Yonkers, N. Y., V. St. A., *Herstellung von 3,4-Methylenedioxyphenylpropylenverbindungen* von der allg. Formel I. R ist H, Methyl oder Äthyl. R_1 u. R_2 ist ein Alkylrest, ein Alkenylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Aralkylrest. R_1 kann H sein. R_1 u. R_2 können ein einfacher zweiwertiger aliphat. KW-stoffrest sein. — In ein Gemisch von 81 (g) *Safrol*



u. 46 *Mercaptoessigsäure* werden einige Tropfen *Ascaridol* eingetragen, welches als organ. Peroxydkatalysator wirkt. Das Gemisch wird 48 Stdn. bei 100° erhitzt u. danach mit wss. NaOH neutralisiert. Ein gegebenenfalls abgeschiedenes wasserunlös. Öl wird entfernt. Beim Ansäuern mit HCl fällt das Prod. II aus. Es wird aus einem Gemisch von Ae. u. Petrolaether umkristallisiert. — *Isosafrol* u. *Mercaptoessigsäure* liefern die Verb. III. Die Verb. II u. III werden in die substituierten *Säureamide* übergeführt, welche bes. als insekticide Mittel wertvoll sind. In der Patentschrift sind 2 ausführliche Tabellen enthalten, welche die insekticide Wirksamkeit der verschied. Säureamide von II u. III erkennen lassen. (A. P. 2 456 991 vom 16/1. 1946, ausg. 21/12. 1948.) 808.6313



Paul Ehrenberg, Allgemeine und besondere Bodenkunde für den akademisch gebildeten Forstmann. Hannover: M. u. H. Schaper. 1947. (155 S.) DM 8,—.

J. de Wilde, De Koolvlieg en zijn Bestrijding. Mededelingen van de Tuinbouwvoorlichtingsdienst Nr. 45. Ministerie van Landbouw Visserij en Voedselvoorziening Directie van de Landbouw. 1947. (70 S. n. 43 Abb.) fl. —,75.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

N. G. Tjurenkow, *Über das Schema der Aufbereitung von Ural-Titanmagnetiten*. Es wird vorgeschlagen, das durch trockene magnet. Trennung erhaltene Zwischenprod. noch einer nassen magnet. Trennung zu unterziehen. Es werden 5 Aufbereitungsvorschläge besprochen. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 7. 36—38. Juli 1948.) 199.6300

D. D. Howat, *Hinweise zum Sieben von Erzen*. Nach allg. Ausführungen über die für Erze in Betracht kommenden Siebverf. wird der Einfl. gleichmäßiger Verteilung u. der Stückgröße des Siebgutes auf die Hochofen-Beschickung erläutert. (Iron Coal Trades Rev. 157. 1237—42. 3/12. 1303—05. 10/12. 1948.) 118.6390

S. Naismith, *Aufbereitung der Mesabi-Erze für den 2000 t-Hochofen*. Allg. Ausführungen über die chem. u. physikal. Aufbereitung u. die Sinterung der Erze, sowie die notwendige Gestellweise des Hochofens. (Blast Furnace Steel Plant 36. 1476—70. Dez. 1948. Oliver Mining Co.) 156.6390

Heinrich Hellbrügge, *Verhütten mit sauerstoffangereichertem Wind*. Verhüttungsvers. in einem O₂-Niederschachtofen haben gezeigt, daß sich Roheisen in üblicher Zus. mit hoch O₂-haltigem Wind ohne Schwierigkeiten herstellen läßt. Es wurde weiterhin ein hochgekohltes Ferrochrom mit 28—32% Cr u. Silicochrom mit 47% Cr u. 13% Si erschmelzen. Der O₂-Geh. im Wind wurde bis auf 80% gesteigert. (Stahl u. Eisen 69. 256—58. 14/4. 1949. Gerlafingen.) 112.6400

R. Higgins, *Die Bedeutung der Schlacke für den Herdofenprozeß*. Die Oxydierung des Metallbades durch Fe-Oxyde oder Sauerstoff der Ofenatmosphäre, die Kontrolle der Beschickung, der Temp., Zus. u. Viscosität der Schlacke u. die Desoxydation des Stahls in der Pfanne werden erörtert. (Iron Coal Trades Rev. 158. 13—16. 7/1. 1949.) 156.6408

—, *Schlackenkontrolle bei der Stahlerstellung*. Die hohe Qualität des Stahls (Freiheit von P u. S) für die Herst. nahtloser Rohre erfordert ständige Kontrolle der Basizität der Schlacke. In einem Vortrag berichtet J. Monaghan über eine Meth., bei der die Schlacke gemahlen, in W. suspendiert u. nach dem Filtrieren die Alkalität der Fl. ermittelt wird. In Abständen von 20—30 Min. werden Proben entnommen u. darnach der Kalkzuschlag bemessen. Daneben wird der Zusatz von Walzensinter oder Erzen mit Hilfe von Tabellen u. Diagrammen errechnet. (Iron Coal Trades Rev. 158. 6. 7/1. 1949.) 156.6408

A. M. Ssamarin und L. A. Schwarzmann, *Verteilung des Sauerstoffs und Schwefels zwischen geschmolzenem Eisen und basischen Schlacken*. Das von Vff. vorgeschlagene Verf. basiert auf den Vorstellungen TEMKINS über die Ionennatur geschmolzener Salze u. gestattet die Berechnung der Gleichgewichts-Gehh. von O₂ u. S im Stahl unter der Voraussetzung der Anwesenheit bas. Schlacken, die bis zu 30% SiO₂ u. auch wesentliche Gehh. an P₂O₅ u. Al₂O₃ enthalten. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1457—62. Sept. Metallurg. Baikow-Inst. der Akad. der Wiss.) 310.6408

—, *Neue Legierung mit verbesserten elektrischen Eigenschaften*. Besprochen wird die Legierung „Evanohm“ der WILBUR B. DRIVER Co. mit 75 (%) Ni, 2,5 Al, 20 Cr u. 2,5 Cu. Die Legierung besitzt einen hohen elektr. Widerstand u. ferner einen geringen Temp.-Koeff. des Widerstandes, der durch eine einfache Wärmebehandlung in engeren Grenzen als bei anderen Legierungen eingeregelt werden kann. Durch ein längeres Erwärmen auf wesentlich unter der Glühtemp. liegende Temp. mit anschließender Luftabkühlung wird eine starke Erhöhung des Widerstandes bei Raumtemp. erzielt, wenn der Werkstoff auf mindestens 600° erhitzt war. Über 600° besitzt die Legierung einen negativen Temperaturkoeffizienten. Die elektr. Eigg. der Legierung werden verglichen mit denen von „Manganin“ (84 Cu, 12 Mn u. 4 Ni) u. von „Constantan“ (55 Cu u. 45 Ni). Ferner werden auch die anderen physikal. Eigg. angegeben. Die Legierung ist geeignet für Drahtwiderstände, bes. für Präzisionsapparate, deren Widerstand unempfindlich gegen Temperaturschwankungen sein muß. (Materials and Methods 28. Nr. 2 62—63. Aug. 1948.)

112.6434

O. L. Boothby und R. M. Bozorth, *Die Nickel-Eisen-Legierung Supermalloy mit hoher Permeabilität*. — C. 1948. I. 1051. (Rev. du Nickel 13. 59—60. Okt./Dez. 1947.)

479.6434

Kurt Giesen, *Aluminium-Vorlegierungen*. Nach einem Überblick über die Lösungsbedingungen, die bei der Legierungsbldg. eine Rolle spielen u. die bei der Herst. der meisten Al-Legierungen bes. wegen der hohen FF. u. DD. der zuzusetzenden Bestandteile nicht sehr günstig sind, wird auf die handelsüblichen Al-Vorlegierungen u. die Besonderheiten bei der Schmelz- u. Gießtechnik eingegangen. Aus Häufigkeitsunterss. über die Treffsicherheit zur Erreichung bestimmter Sollgehh. bei Al-Mn-Legierungen ist die Überlegenheit des Trommelofens gegenüber Herdöfen zu entnehmen. Die Besonderheiten bei der Herst. von tern. Mn-Cu-Al-Legierungen aus Cu-haltigem Al-Schrott u. einer bin. Cu-Mn-Legierung, die ihrerseits aus Abfallkupfer u. Hochofenferromangan erzeugt wurde, sowie von bin. Legierungen des Al mit Cu, Si, Sb, Cr, Ni, Fe u. Ti werden erörtert. Zum Schluß wird auf den Abbrand u. sonstige Schmelzverluste eingegangen. (Metall 3. 141—46. Mai 1949. Bonn.)

271.6442

P. H. Jennings, A. R. F. Singer und W. I. Pumphrey, *Warmsprödigkeit einiger sehr reiner Legierungen der Systeme Aluminium-Kupfer-Silicium und Aluminium-Magnesium-Silicium*. Die Warmsprödigkeit (I) von Al-reichen Legierungen in den Al-Cu-Si- u. Al-Mg-Si-Systemen wurde durch Gieß- u. Schweißproben untersucht. Die ersten Legierungszusätze zu reinem Al verursachen ein schnelles Anwachsen der I, welche nach Überschreitung eines Höchstwertes stufenweise mit wachsendem Legierungsgeh. abnimmt. In den Al-Cu-Si-Legierungen sind die Si-Zusätze wirksamer als die Cu-Zusätze bei der Verringerung der I nach Überschreitung der Höchstwerte. In dem Al-Mg-Si-Syst. sind die empfindlichsten Legierungen gegen I diejenigen, welche nahe dem quasi-bin. Al-Mg-Silicid liegen. Die Anwesenheit von Si oder Mg im Überschuß zum Mg₂Si-Verhältnis verursacht im allg. eine Verringerung der I. Die I der bin. u. tern. Legierungen scheint von der Größe des I-Temp.-Gebietes abzuhängen, in welchem die Legierungen eine ziemliche Festigkeit, aber keine Dehnung besitzen. In den tern. Systemen können auch noch andere Faktoren wie die Temp., bei der die Sekundärausscheidung beginnt, von Bedeutung sein. Die Anwendung dieser Theorie der I auf Al-Mg-Si-Legierungen wird durch die Gegenwart der Mg₂Si-Phase kompliziert. (J. Inst. Metals 74. 227—48. 1948. Birmingham, Univ.)

310.6442

Friedrich-Carl Althof, *Beitrag zum Problem der Kaltaushärtung von Aluminiumlegierungen auf Grund dilatometrischer Messungen*. An einigen Al-Cu-Mg-, Al-Zn-Mg-, Al-Mg- u. Al-Mg-Si-Legierungen wurden die während der Kaltaushärtung auftretenden Längenänderungen mittels des MARTENSschen Spiegelapp. untersucht. Dabei zeigten sich bei den zur Kaltaushärtung neigenden Legierungen Längenänderungen zwischen 0,003—0,02%. Die Art der Längenänderung (Ausdehnung bzw. Zusammenziehung) ist in hohem Maße von der Zus. abhängig. Ein Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Längenänderung u. des Festigkeitszuwachses konnte nicht festgestellt werden, womit die Möglichkeit entfällt, die Kaltaushärtung wie bei der Verfestigung durch Kaltverarbeitung als Folge der Längenänderungen zu erklären. Bei einer unmittelbar nach dem Abschrecken vorgenommenen Reckung wurde die Längenänderung infolge der auftretenden Erholung verdeckt. Aus einem Vgl. mit röntgenograph. Unterss. ergab sich, daß die zulegierten Elemente (Cu, Mg u. Zn) während der Kaltaushärtung stets so auftraten, als ob sie sich lösten. Trotzdem ist Vf. der Auffassung, daß die Kaltaushärtung eng mit der Gitterkonstantengröße verbunden ist u. daß eine Klärung des Kaltaushärtungsproblems nur auf der Basis inneratomarer Vorgänge möglich ist. (Z. Metallkunde 40. 54—66. Febr. 1949.)

271.6442

R. F. Hanstock, *Über die Einwirkung von Vibrationen auf eine ausgehärtete Aluminiumlegierung*. Erforscht wurden die dynam. Eig. der ausgehärteten Al-Legierung „*Aluminium R.R. 56*“ mit 2(%) Cu, 0,9 Fe, 0,9 Mg, 1,1 Ni, 0,8 Si u. 0,1 Ti durch Best. der Beziehungen von Dämpfungskapazität u. Spannungsanstieg für verschied. metallurg. Zustände der Legierung. Die Art der Beziehungen läßt darauf schließen, daß die spannungsabhängige Dämpfungskapazität Verlagerungen zuzuschreiben ist, die durch den vereinigten Einfl. von Spannungs- u. Wärmeschwankungen verursacht werden. Hauptsächlich sind folgende Faktoren für das dynam. Verhalten der Legierungen wirksam: ein inneres Spannungsfeld, welches wahrscheinlich von Fremdatomen hervorgerufen wird, die sich in Lsg. oder zerstreut im Al-Gitter befinden, u. ein Spannungs-Konz.-Faktor, der vom Grade der Ausscheidung abhängig ist. Vibrationen bei hohen Spannungsausschlägen beschleunigen die Ausscheidung u., wenn sie genügend lange andauern, verursachen sie Veränderungen im metallurg. Gefüge, gewöhnlich begleitet von Temp.-Alterungs- u. Erweichungserscheinungen. Da Vibrationen ausrichtende Eig. besitzen, so sind sie wahrscheinlich selektiv in ihrer Einwirkung auf die Krystalle eines vielkrystallinen Metalls, u. infolgedessen beeinflussen sie die durchschnittlichen stat.-mechan. Eig. nicht in einem bedeutenden Ausmaße. Die durch Vibration beeinflussten Krystalle bestimmen die Ermüdungseigg., u. es wurde nachgewiesen, daß die Haltbarkeit bei einem gegebenen Spannungsausschlag aus der Veränderung der Dämpfungskapazität während der Vibrationen gefolgert werden kann. (*J. Inst. Metals* 74. 460—92. 1948. Slough, Bucks., High Duty Alloys, Ltd., Res. Labor.) 460.6442

H. Capitaine, *Schmelzen mit Niederfrequenz*. Aufbau u. Vorteile eines Induktionsofens mit doppeltem Herd für Leichtmetalllegierungen werden beschrieben. (*Metal Ind.* [London.] 73. 489—90. 17/12. 1948.) 112.6444

Seidel und Tauscher, *Isothermisches Härten*. Neben der Normalhärtung u. unterbrochenen Warmbadhärtung werden Theorie u. prakt. Durchführung der in den letzten Jahren in den USA. eingeführten isotherm. Warmbadhärtung zur Erzielung eines im wesentlichen spannungsfreien Zwischenstufengefüges beschrieben u. ihre prakt. Verwertbarkeit durch Vff. nachgewiesen. (*Technik* 4. 103—05. März 1949. Chemnitz.) 394.6402

A. Jaeschke, *Härtefehler und Formänderungen beim Härten*. Kurze Übersicht über Art, Entstehung, Folgen u. Beseitigung der Härtefehler bei Stählen. (*Industrie-Rdsch.* 3. 1—2. Dez. 1948.) 394.6402

O.-E. Brown, *Beispiele für die Thermalhärtung zwecks geringster Verformung*. Die Thermalhärtung ist für komplizierte zementierte Teile, wie Ritzelwellen u. Getriebeträger, wegen der Gefahr des Verziegens nur unter Verwendung von Einspannvorr. usw. zu empfehlen. (*Rev. du Nickel* 14. 16—18. Jan./Febr./März 1948.) 479.6492

Gerhard Seulen und Hermann Voß, *Induktionshärtung von Baggerbolzen*. Kurzer Überblick über den Stand der Technik. (*Werkstatt u. Betrieb* 82. 37—39. Febr. 1949.) 394.6492

T. P. Palmer, *Die Schweißbarkeit von Temperguß*. Ausführliche Darst. der beim Schweißen von Temperguß auftretenden Schwierigkeiten u. nachteiligen Veränderungen des Grundwerkstoffes. Die wesentlichste Ursache für das Eintreten einer Härtesteigerung u. von Porosität ist die starke Neigung des Graphits, sich in gebundenen C umzuwandeln. (*Trans. Inst. Weld.* 9. 183—88. Dez. 1946; *Neue Gießerei* 33/35. ([N. F.] 1). 127. Okt. 1948.) 112.6506

J. Pendleton, *Autogenschweißungen an hochfesten Aluminium-Zink Magnesium-Kupfer-Legierungen*. Unterss. von Autogenschweißungen an Blechen aus Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen mit etwa 5,5(%) Zn, 2,8 Mg, 0,55 Mn, 0,07 Ni, 0,5 Cu u. 0,004 Ti u. Schweißdrähten ähnlicher Zus. ergaben Schweißrisse, Poren innerhalb der Schweiß- u. Blasenbildg. an der Unterseite u. starken (bis zu 70%) Festigkeitsverlust in der erwärmten Zone, der aber durch geeignete Wärmebehandlung prakt. wieder aufgehoben werden konnte. (*Trans. Inst. Weld.* 11. Weld. Res. 2. 87r—93r. Okt. 1948. British Non-Ferrous Metals Res.) 393.6506

Walter Anders, *Wissenschaft und Praxis bei schweißtechnischen Instandsetzungsarbeiten*. An Hand von Beispielen wird erläutert, daß für eine einwandfreie Durchführung von Reparaturschweißungen umfassende Werkstoffkenntnisse mit richtiger Ausnutzung u. Anwendung der wissenschaftlichen Erkenntnisse notwendig sind. (*Technik* 4. 32—34. Jan. 1949. Halle.) 393.6506

D. Je. Bondarew und A. W. Bibikow, *Gefahrlose Elektroschweißung bei Reparaturen von Benzinbehältern*. Als Schutzmaßnahmen werden empfohlen: Bldg. eines Luftschleiers

an der Schweißstelle, Bau einer gasundurchlässigen Schweißkammer im Benzinbehälter, Abziehen der Dämpfe von der Schweißstelle u. Unters. auf ihren Benzingehalt, (Автoгенное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 2. 28—30. Febr.) 310.6506

R. Malisius, *Neuere Erkenntnisse zur Frage der Spannungen und Schrumpfungen geschweißter Verbindungen*. In Schweißkonstruktionen können Vorspannungen entstehen, die größer als die Betriebsspannungen sind u. die zulässigen Spannungen weit überschreiten können. Bes. gefährdet sind längsbeanspruchte Schweißungen von dicken Stücken. Die üblichen Berechnungen u. Prüfungen genügen nicht. Nach Ansicht des Vf. entspricht die Kerbschlagprobe mit Schlitzkerb nach GRAF am besten den gewünschten Prüfbedingungen. (Technik 4. 11—14. Jan. 1949. Bierbach/Saar.) 393.6506

K. L. Zeyen, *Wasserstoffgehalt und Kerbschlagzähigkeit von Schweißnähten*. Zur Erklärung der besonderen Eig. der sogenannten wasserstoffkontrollierten Elektroden ist nach verschied. engl. u. amerik. Veröffentlichungen der Geh. an H₂ allein nicht ausreichend, da auch nach einer 24std. Glühbehandlung bei 250°, die den H₂-Geh. prakt. völlig austreibt, trotz Erhöhung der Dehnung die Kerbschlagzähigkeit gleich bleibt. Vielmehr müssen auch metallurg. Gesetzmäßigkeiten (Geh. an C usw.) zur Beurteilung herangezogen werden. (Werkstatt u. Betrieb 82. 32—33. Jan. 1949. Oberhausen-Sterkrade.) 393.6506

J. R. Murphy, *Die Verwendung von Graphit bei Verfahren der Metalloberflächenbehandlung*. Dispersionen von kolloidalem Graphit in „mineral spirit“, die mit Kerosin oder Paraffin verd. werden, in A. oder aromat. KW-Stoffen, in Tetrachlorkohlenstoff u. in Aceton werden verwendet als Schmiermittel bei heißen Förderketten, bei Entfettungs- u. Waschanlagen u. bei automat. Galvanisierungsanlagen. Durch Auftragen von Graphit auf Antriebsriemen gelingt es, die stat. Elektrizität zur Erde abzuleiten. Um Nichtleiter zu galvanisieren, werden sie durch Graphitieren leitend gemacht. Beim Feuerverzinnen können die Stellen, die nicht verzinkt werden sollen, durch eine Dispersion von Graphit in Harz u. Naphtha abgedeckt werden. (Metal Finish 47. 51—55. März 1949. Acheson Colloids Corp.) 118.6508

Walter Eilender, Heinrich Arend, Ulrich Eggers und Franz Sadrazil, *Ein Elektrolyt zum Atzpolieren von Stählen*. An Stelle des explosiblen Perchlorsäure-Essigsäureanhydrid-Elektrolyten wird ein Elektrolyt auf der Basis H₂SO₄ u. H₃PO₄ vorgeschlagen. Die günstigste Zus. ist: 20—40 (Gewichts-%) H₂SO₄, 80—60 H₃PO₄ u. einige cm³ Wasser. Die Arbeitsbedingungen sind etwa 30 Amp./dm², 9—8 Volt, 70°. (Metalloberfläche 3. Ausg. A. 88—90. April 1949.) 118.6514

R. Weiner, *Die Elektroplattierung nichtrostender Stähle*. Als Galvanisierungsverf. für nichtrostende Stähle kommen fast nur die Versilberung (EBBestecke) u. Vergoldung (Schreibfedern) zur Verschönerung des Aussehens in Frage. Um einwandfreie Ndd. zu erhalten, ist es erforderlich, die passive Schicht auf den nichtrostenden Stählen zu entfernen, was durch eine Beizbehandlung u. gleichzeitiges oder unmittelbar anschließendes Aufbringen einer der Wiederpassivierung verhindernden metall. Zwischenschicht erreicht wird. Nach Erörterung der verschied. Verf. zur Versilberung von nichtrostenden Stählen beschreibt der Vf. ein von ihm entwickeltes Verf., das sich sowohl zum Versilbern von V2A-Stahl (mit 0,1% C, 18 Cr, 8 Ni) als auch *Roneusil* (mit 0,16 C, 17 Mn, 0,6 Si, 10 Cr, 1,07 Mo, 1,2 Ni) eignet, unter Verwendung einer Zwischenschicht aus Eisen. Die Werkstücke werden zunächst nach dem Entfetten in HCl 1:1 gebeizt. Hierauf wird in einem Bad von 100 g/Liter CaCl₂ u. 30 g/Liter FeCl₂ mit einem pH-Wert von 2,0—2,5 bei Raumtemp. u. 0,5—0,7 Amp./dm² ein hauchdünner Fe-Nd. aufgebracht. Anschließend wird nach einer Vorversilberung bei einer Stromdichte von 6—7 Amp./dm² mit einem Bad von 1 g/Liter Ag u. 60 g/Liter KCN die Starkversilberung mit einem n. Ag-Bad durchgeführt. Ein vom Vf. ausgearbeitetes Vergoldungsverf., das für alle nichtrostenden Stähle, wie V4A-, V2A- u. VDN-Stähle, geeignet ist, umfaßt folgende Arbeitsgänge: elektrolyt. Entfettung, kathod. Behandlung mit 1 Amp./dm² in einem Bad von HCl 1:4 mit 0,2 g/Liter Au als H[AuCl₄], Fertigvergoldung im üblichen cyanalk. Au-Bad. Auch bei Fe-freier Cr-Ni-Legierungen ist dieses Verf. anwendbar. (Arch. Metallkunde 3. 38—42. Jan. 1949.) 118.6526

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Robert Ben Booth**, Springdale, und **Earl Conrad Herkenhoff**, Stanford, Conn., V. St. A., *Schwimmzubereitung von oxydischen Eisenerzen* erfolgt durch Behandlung einer Trübe von hohem Geh. an festen Stoffen mit einem Sammler u. einer Säure, wobei die Trübe nach der Verdünnung einen pH-Wert zwischen 1,5 u. 5,5, vorzugsweise 2—3, aufweist. Als Sammler dienen sulfonierte Rückstände aus der Veredelung von Glycerinölen oder Fettsäuren. Diese Rückstände sind Abfallprodd. der chem. Veredelung von Öl oder Pech, das bei der Dest. von Fett-

säuren zurückbleibt. Als Säuren können verwendet werden: HCl, HNO₃, H₂SO₄, HF, Kieselfluorwasserstoff-, Bor-, Sulfamin-, schweflige, Kohlen-, Perchlor-, Phosphor-, Ameisen-, Essig-, Acryl-, Oxal-, Milch-, Wein-, Citronensäure, Maleinsäureanhydrid, Tricarballyl-, Benzoe-, Phthal-, Salicyl- u. p-Toluolsulfonsäure. Ist der Sammler in W. nicht verteilbar oder nicht leicht lösl., so wird Zusatz eines KW-stofföls, z. B. Heizöls, empfohlen. Auch Glycerinöle, z. B. Kokosöl, Leinöl oder Baumwollsaatöl, u. Fettsäuren öligler Art sind geeignet. Der Bedarf schwankt nach der Art des Sammlers zwischen geringen Mengen u. wenigen Pfund je Tonne Erz, während von dem Sammler 1—10 lbs. benötigt werden. Proben mit einem Minnesota-Erz, das etwa 14,5 (%) Fe enthält, ergaben Konzentrate mit 55—60 Fe bei 80—90 Ausbringen u. 1,5—3 Fe in den Abgängen. (A. P. 2461 875 vom 14/2. 1944, ausg. 15/2. 1949.) 802.6363

Kennecott Copper Corp., übert. von: **Rhetherford B. Martin**, New York, N. Y., V. St. A., *Schaumschwimm- aufbereitung von Sulfiderzen* erfolgt durch Behandlung der Trübe mit N,N'-Dichlorthiocarbanilid. Aus einem Cu-Erz mit 2,16 (%) Cu in sulfid., etwa 0,21 Cu in nichtsulfid. Form u. etwa 0,075 MoS₂ wurden bis zu 94% Cu u. 84 Mo gewonnen. Das Reagens kann auch für die Aufbereitung nichtmetall. Mineralien u. oxyd. Erze verwendet werden. (A. P. 2458 523 vom 5/10. 1945, ausg. 11/1. 1949.) 802.6363

* **Essex Research Corp.**, *Entschwefeln von Roheisen* durch Behandlung der Eisen-schmelze in einem unbeheizten, graphit ausgekleideten Behälter unter stark red. Bedingungen bei oder oberhalb atmosph. Druck mit einer kalkhaltigen Schlacke, wobei H₂ oder N₂ in einer dem 4—16fachen Fe-Vol. entsprechenden Menge durch die Schlacke-Eisen-Schmelze geleitet wird. Die Entschwefelungsrk. verläuft nach: CaO + FeS + C = CaS + Fe + CO. (E. P. 609 850, ausg. 7/10. 1948.) 835.6401

Coast Metals, Inc., Canton, O., übert. von: **Arthur T. Cape**, Columbus, O., V. St. A., *Warm- u. verschleißfeste Eisenlegierungen* für Schweißstäbe zum Aufschweißen enthalten: 2,75—4,25 (%) C, 1,5—4 Si, 6—18 Cr, 3—10 Ni, 3—9 Mo, 14—27 Co u. Rest Fe. Beispiel: 3,5 C, 2 Si, 16 Cr, 5 Ni, 7 Mo u. 20 Co. Die Legierungen sind widerstandsfähig gegen chem. Korrosion u. Oxydation bei hohen Temp., in fl. Zustand haben sie hohe Viscosität u. schaffen eine feste Verb. mit dem Grundmetall. Ihre Härte beträgt 50—70 Rockwell C. (A. P. 2463 948 vom 29/5. 1947, ausg. 8/3. 1949.) 802.6411

Augustin L. J. Quenau, Morristown, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Zink* aus Erzen durch Schmelzen im Schachtofen. Eine Mischung aus Zn-Erz, Al oder einem anderen bei der Red. keine Gase entwickelnden Reduktionsmittel, wie Si, Ferrosilicium oder Ca-Silicid, ferner C (Kokspulver) u. einem Flußmittel (Mg- u. Ca-Verb., bes. Dolomit, u. gegebenenfalls geringe Mengen CaF₂) wird brikiert u. in einem Schachtofen verschmolzen, der mit einer Mischung aus O₂ u. N₂ betrieben wird. Das gegebenenfalls vorerhitzte Gasmisch, das zweckmäßig durch Luftverflüssigung hergestellt wird, soll frei sein von Feuchtigkeit u. CO₂. Es enthält etwa 35—60% O₂. Die abströmenden Zn-Dämpfe werden in der Hauptsache zu fl. Metall kondensiert. Die nicht kondensierten Gase kann man zur Vorwärmung des O₂-N₂-Gemisches für den Schachtofen heranziehen. Das bei der Red. nicht verbrauchte Al sammelt sich, ebenso wie das aus den Verunreinigungen des Zn-Erzes u. der Koksasche red. hoch silicierte Fe im Ofenherd an. Das Fe stellt ein wertvolles Nebenprod. dar. Die Menge an Al, das zweckmäßig in Form von Al-Legierungs-abfällen (Bohr- u. Drehspäne) verwendet wird, u. die C-Menge werden so bemessen, daß die bei der exotherm. Red. mit Al frei werdende Wärme bei der endotherm. Red. mit C verbraucht wird. Im allg. kommt das folgende Verhältnis in Frage: 4,3 Mol. ZnO : 4,5 Mol. C : 2 Mol. Al. (A. P. 2461 697 vom 23/9. 1947, ausg. 15/2. 1949.) 818.6427

International Smelting and Refining Co., übert. von: **William Wallace Shropshire**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von zinkhaltigem Blei*, bes. PARKES-Blei, mit bis zu 0,55% Zn mittels Cl₂. Das fl. Pb läßt man in ununterbrochenem Strom, gegebenenfalls im Zick-Zack, durch einen langgestreckten Behälter fließen, in dem dem Metall beim Durchfließen an mehreren Stellen Cl₂ zugeleitet wird. Die gebildete Chloridschlacke wird in der Nähe des Zuflusses für das unreine Metall abgezogen. Dadurch, daß sich die Chlorid-schlacke im Gegenstrom zu der Metallschmelze bewegt, u. so mit Metall mit einem immer höher werdenden Zn-Geh. in Berührung kommt, wird das aufgenommene PbCl₂ auf Kosten von Zn im Pb-Bad zu ZnCl₂ umgesetzt. Bei prakt. vollständiger Entzinkung des Pb erhält man ein Pb-freies ZnCl₂, das sich leicht von dem Pb-Bad trennt. Um die Entbleiung des ZnCl₂ nicht zu stören, wird in der Nähe der Entnahme des ZnCl₂ kein Cl₂ dem Metallbad zugeführt. (A. P. 2462 783 vom 22/12. 1943, ausg. 22/2. 1949.) 818.6431

St. Joseph Lead Co., New York, übert. von: **William T. Isbell**, Herculeum, Mo., V. St. A., *Entzinken von Blei*. Zur Entfernung der von der Zinkentsilberung herkommen-

den Gehh. von etwa 0,5—0,6% Zn erhitzt man die Pb-Schmelze unter ständigem Rühren auf 1000—1200°, vorzugsweise ca. 1100°, bei einem Unterdruck von < 10, vorzugsweise 1—0,5 mm Hg-Säule, u. schlägt die entwickelten Zn-Dämpfe auf einer unmittelbar über dem Bad befindlichen wassergekühlten Fläche nieder. (A. P. 2 461 280 vom 25/5. 1941. ausg. 8/2. 1940.) 818.6431

IX. Organische Industrie.

Paul Baumann, *Erzeugung von Acetylen nach dem Lichtbogenverfahren*. Vf. berichtet über ein Verf. zur Erzeugung von *Acetylen*, das bei der früheren I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. in Oppau entwickelt wurde u. bei den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS bereits großtechn. angewandt wird. Als Rohprod. werden Hydrierabgase bzw. Erdgase verwendet. Diese werden im Lichtbogen therm. gerackt. Nach der Lichtbogenbehandlung enthält das Gasgemisch 16 bzw. 13% Acetylen u. Homologe, 51 bzw. 47 H₂, 8 bzw. 6 N₂ + O₂ + CO + C₂H₄ sowie 25 bzw. 34 gesätt. KW-stoffe. Die gesätt. KW-stoffe werden jeweils in den Prozeß zurückgeführt. Die theoret. Grundlagen des Verf., die App. u. Ergebnisse der Unterss. der Reaktionsprodd. werden besprochen u. der Energiebedarf des Verf. diskutiert. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 257—59. Okt. 1948. Marl.) 212.6600

F. Zobel, *Die Weiterverarbeitung des Lichtbogenacetylen*. Vf. beschreibt die Weiterverarbeitung des im Lichtbogen aus Hydrierabgasen oder Erdgasen gewonnenen Gasgemisches (vgl. vorst. Ref.) auf *Acetylen*, Homologe u. andere Verunreinigungen. Durch Druckwasserwäsche gelingt es bereits, ein 98%ig. Acetylen zu erhalten, das weitgehend von Äthylen frei ist. Von den weiteren Verunreinigungen stören im Verarbeitungsprozeß bes. *Diacetylen* (I) u. ähnliche Verbindungen. Zur Befreiung von demselben wurden Verff. der Waschung mit Gasöl u. H₂SO₄ sowie der Reinigung durch Tiefkühlung entwickelt, die an Hand von Schematas erläutert werden. Die Tiefkühlreinigung hat sich am besten bewährt. Sie gestattet außerdem die Gewinnung der Acetylenhomologen, bes. des leicht zerfallenden I. Abschließend führt Vf. tabellar. eine Reihe von Rkk. an, die mit dem I ausgeführt wurden und die über Derivv. des I oder des *Vinylacetylen*s zahlreiche neue Synthesen ermöglichen. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 260—61. Okt. 1948. Marl. Chem. Werke Hüls.) 212.6600

* Standard Oil Development Co., *Verbesserte katalytische Isomerisation von Paraffinen*. Man isomerisiert gradkettige Paraffine mit mindestens 4 C-Atomen, die pro Mol. 0,1 bis 1,5 Gewichts-% eines aromat. KW-stoffs enthalten, in Ggw. eines Katalysators, der aus AlCl₃ u. zum größeren Teil aus Al₂O₃ besteht, u. eines halogenhaltigen Promotors, wie HCl. — Behandelt man 0,5% C₆H₆ enthaltendes Pentan unter Rühren 15 Min. bei 100° mit 25% AlCl₃ u. 75% teilweise dehydratisiertem Bauxit, so entsteht Isopentan in 30 bis 50%ig. Ausbeuten, ohne daß sich beachtenswerte Nebenrkk. oder Zersetzungerscheinungen zeigen. (E. P. 598 952, ausg. 2/3. 1948.) 813.424

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Glenn W. Wilson jr., Goose Creek, Tex., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung einer zum Isomerisieren geeigneten Butanfraktion* beim Destillieren eines KW-stoff-Gemisches unter Verwendung einer Kolonnenapparatur. — Zeichnung. (A. P. 2 451 896 vom 29/7. 1944, ausg. 19/10. 1948.) 808.424

Standard Oil Co., Cleveland, O., übert. von: Robert E. Burk, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Isomerisieren von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen* in Ggw. von HF als Katalysator u. von BF₃ als Beschleuniger unter Zusatz einer geringen Menge eines Olefin-kohlenwasserstoffes, welcher die katalyt. Aktivität der Fluoride erhöht. — Z. B. wird *n-Butan* unter Zusatz von 2½ Gewichts-% *Buten* isomerisiert. Temp. 122° F u. Druck 350 lbs./sq.in. Es werden etwa 40% des *n-Butans* in *Isobutan* übergeführt. (A. P. 2 451 018 vom 28/10. 1943, ausg. 12/10. 1948.) 808.424

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: William W. Weinrich, Bartlesville, Okla., Clark A. Holloway jr., Oakmont, Pa., und William S. Bonnell, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Katalytische Alkylierung und Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen* unter Verwendung von festen Katalysatoren, welche in dem unteren Teil einer länglichen senkrechten u. zylindr. Reaktionskammer mit den fl. KW-stoffen aufgeschlämmt u. nach oben gerissen u. dort abgeführt oder im Kreislauf zurückgeführt werden. — Danach wird ein Gemisch von *Isobutan* (76,6%) u. *Äthylen* (15,9%) neben geringen Mengen Propan (3,3%) u. *n-Butan* (2,3%) in Ggw. von AlCl₃ bei 130° F u. 385 lbs./sq.in. Druck alkyliert. — Ebenso wird *n-Butan* in Ggw. von AlCl₃ bei 240° F u. einem Druck von 668 lbs./sq.in. zu *Isobutan* isomerisiert. — Zeichnung. (A. P. 2 450 174 vom 11/1. 1945, ausg. 28/9. 1948.) 808.424

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Roy E. Vinyard, Borger, Tex., V. St. A., *Ununterbrochene Alkylierung von Kohlenwasserstoffen mit einem Olefin in Ggw. von konz. HF als Alkylierungskatalysator.* Zur Wiedergewinnung der konz. Säure wird das Reaktionsgemisch in eine Absitzzone gebracht. Hier findet eine Trennung in eine fl. KW-stoffschicht u. in eine HF-Säureschicht, welche noch leichte KW-stoffanteile u. säurelös. Öle enthält. Durch Fraktionieren der KW-stoffschicht werden die leichten u. schweren alkylierten KW-stoffe von den unveränderten KW-stoffen getrennt. Die HF-Säureschicht wird ebenfalls fraktioniert destilliert. Dabei wird bis 260° F ein Gemisch von leichten KW-stoffen u. HF überdest., welches nochmals fraktioniert wird. Die mit dem HF in Dampfform übergehenden leichten KW-stoffe werden mittels schwerer Alkylierungsprodd. als Adsorptionsmittel abgetrennt. Nach diesem Verf. wird z. B. *Isobutan* mit *Butylen* unter Bldg. von *Isooctan* alkyliert. (A. P. 2 440 454 vom 18/7. 1944, ausg. 27/4. 1948.) 808.424

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Charles O. Meyers, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Katalysatoren für die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen, bes. zur Umwandlung von n-Butan in Isobutan, von n-Pentan in Isopentan, von Methylcyclopentan in Cyclohexan, von Dimethylcyclopentan in Methylcyclohexan.* Die Katalysatoren bestehen aus einem Aluminiumhalogenid oder einem anderen Metallhalogenid vom FRIEDEL-CRAFTS-Typ, welche in geschmolzenem Zustande mit akt. oder aktivierter Kohle zusammengebracht werden. Bevorzugt ist Holzkohle, welche auf mindestens 1800° F erhitzt u. mit Wasserdampf behandelt worden war, um 0,1—5 Gewichts-% W. aufzunehmen. Der erhaltene AlCl₃-Katalysator wird durch Zuführung von 5 Mol.-% HCl aktiviert. Damit wird z. B. n-Butan zu Isobutan isomerisiert. (A. P. 2 450 764 vom 1/1. 1944, ausg. 5/10. 1948.) 808.424

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Louis Schmerling, Riverside, Ill., V. St. A., *Herstellung von flüssigen Monoolefin-KW-stoffen aus gasförmigen Monoolefinen* durch Kondensation mit *Monohalogenalkanen*, welche mindestens 2 C-Atome enthalten, in Ggw. von H₃PO₄ u. einer Trägersubstanz, wie Diatomeenerde, als Katalysator bei 500—750° F unter erhöhtem Druck. — Dabei entsteht aus *Äthylen* u. *Isopropylchlorid* ein Mischpolymerisat, welches mindestens 30% eines Prod. aus dem Siedebereich von *Octen* enthält. Das Hydrierungsprod. des Octengemisches enthält in der Hauptmenge *Dimethylhexane* u. *Methylheptane*. (A. P. 2 435 983 vom 1/12. 1945, ausg. 17/2. 1948.) 808.425

Universal Oil Products Co., übert. von: Herman H. Wenzke, Chicago, Ill., V. St. A., *Trennung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenwasserstoffgemischen*, welche leichtere u. schwerere Anteile enthalten, unter Verwendung eines fl. Absorptionsmittels unter erhöhtem Druck. Danach werden bes. Olefin-KW-stoffe, wie Äthylen, Propylen u. Butylen, aus gesätt. KW-stoffgemischen abgetrennt. — Dazu 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 451 136 vom 29/5. 1944, ausg. 12/10. 1948.) 808.425

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Carl O. Tongberg, Westfield, N. J., V. St. A., *Selective Extraktion von Olefinen und Diolefinen* aus Gemischen mit Paraffin-KW-stoffen unter Verwendung von fl. NH₃ u. *Methylamin* als Extraktionsmittel. — Zeichnung. (A. P. 2 451 050 vom 24/11. 1945, ausg. 12/10. 1948.) 808.425

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Frederick E. Frey, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Katalytische Isomerisierung von Olefinkohlenwasserstoffen*, bes. zur Umwandlung von α -Olefinen in β -Olefine, z. B. von *Buten-1* in *Buten-2*, in Ggw. von wasserfreiem HF bei 300—1000° F u. einer Kontaktzeit von 5—50 Minuten. Dabei verwendet man z. B. 5—20 Mol. Buten-1 auf 1 Mol. HF. — Zeichnung. (A. P. 2 450 039 vom 12/5. 1945, ausg. 28/9. 1948.) 808.425

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Wilson D. Seyfried, Wooster, und Sam H. Hastings, Baytown, Tex., V. St. A., *Herstellung von Diolefinen* aus einem Gemisch von *Monoolefinen* von verschied. Mol.-Gew. durch dehydrierende Behandlung in Ggw. eines Katalysators, welcher aus 80(%) MgO, 14 Fe₂O₃, 3 K₂O u. 3 CuO besteht, unter Zuführung von überhitztem Wasserdampf bei 1150—1300° F. — Man geht z. B. aus von einem Gemisch aus 1—3 (Teilen) *Pentylen* u. 1—3 *Butylen* u. gewinnt dabei *Butadien*. — Ein KW-stoffgemisch aus 60 (Mol.-%) n. *Butylen* u. 40 *Butanen* wird bei 1200° F über den Katalysator geleitet. Dabei werden 30% der *Butylene* umgewandelt, 22,5% sind davon *Butadien*. — Zeichnung. (A. P. 2 440 492 vom 13/6. 1944, ausg. 27/4. 1948.) 808.427

Standard Oil Development Co., übert. von: Charles E. Morrell, Westfield, N. J., V. St. A., *Diolefinextraktion.* Zur besseren Trennung von Diolefinen, bes. *Butadien* u.

Acetylenen bei der Behandlung der Gasgemische mit ammoniakal. Kupfersalzlsg., die z. B. 1,5—5 (Mol.) Cu, 10,5—11,0 NH₃ u. 4 Essigsäure u. im übrigen W. enthält, verfährt man so, daß man die Cu-Salzlsg. von dem nicht absorbiertem Gemisch gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe abtrennt, die abgetrennte Cupro-Salzlsg. erwärmt, um die darin gelösten Acetylene zu polymerisieren, die ausgefallenen polymeren Verb. abfiltriert, den Nd., der noch Cu-Salze enthält, mit einer 5—50%ig., vorteilhaft 15—30%ig. wss. NH₃-Lsg. (pH der Waschl. 9,5—13) bei Temp. auswäscht, die zwischen 50 u. 200° F liegen, das NH₃ zuletzt aus dem Rückstand mit W. auswäscht, die verd. Waschl. zu einer heißen ammoniakal. Cu-Salzlsg. gibt, die einen pH-Wert von mindestens 10 aufweist u. mindestens ca. 1,5 Mol. Cu pro/Liter enthält u. die ammoniakal. Cu-Salzlsg. erhitzt, um das W. abzutreiben u. wieder eine Lsg. zu erhalten, die mindestens 1,5 Mol. Cu/Liter enthält. (A. P. 2 444 945 vom 30/12. 1944, ausg. 13/7. 1948.) 813.427

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Walter R. F. Guyer, Roselle N. J., V. St. A., *Katalytische Dehydrierung von Olefinkohlenwasserstoffen zu Diolefinen*, bes. von *Amylenen* zu *Butadien*, durch Abspaltung von einem C-Atom, unter Verwendung von akt. Katalysatoren, die aus den Oxyden von Mn, Cr, Fe, Co oder Ni u. den Oxyden von Mg, Zn oder Ba im Gemisch mit einer bas. Alkaliverb. u. einem stabilisierend wirkenden Oxyd bestehen. Die Dehydrierung geschieht unter Zuführung von Wasserdampf bei 1100—1400° F in Ggw. einer kontrollierten Menge *Trimethyläthylen*. Letzteres geht dabei in *Pentadien* über, während das geradkettige *Penten* in *Butadien* übergeführt wird. — Der Katalysator besteht z. B. aus 78,5 (Gewichtsteilen) MgO, 20 Fe₂O₃, 5 CuO u. 5 K₂O, worin das CuO als Stabilisator wirkt. — Für den Katalysator sind allg. folgende Gewichtsmengen angegeben: MgO 50—95, Fe₂O₃ 3—49, K₂O, K₂CO₃, KOH 0,5 bis 10, CuO 0,5—20. — Zeichnung. (A. P. 2 440 471 vom 22/4. 1944, ausg. 27/4. 1948.) 808.427

Standard Oil Development Co., übert. von: Edward F. Wadley, Baytown, Tex., V. St. A., *Gewinnung von Butadien aus einem Gemisch von C₇-Kohlenwasserstoffen* durch Extraktion der gas- oder dampförmigen Gemische mit einer ammoniakal. Lsg. von *Cu-Acetat* oder mit W., wss. NH₃, wss. Lsgg. von AgNO₃, Hg-Cyanid oder CuCl. Das *Butadien* wird von der Scrubberfl. aufgenommen u. in einem Desorptionsturm durch Erhitzen wieder frei gemacht. — Zeichnung. (A. P. 2 436 472 vom 13/5. 1946, ausg. 24/2. 1948.) 808.427

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Simpson D. Sumerford, Baton Rouge, La., V. St. A., *Katalytische Dehydrierung von Monoolefinkohlenwasserstoffen und alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen*, bes. von *Buten* u. *Äthylbenzol*, zwecks Gewinnung von *Butadien* u. *Styrol*, unter Verwendung eines Katalysatorgemisches, welches 80 (Gewichtsteile) MgO, 20 Fe₂O₃ u. 10 K₂CrO₄ enthält. Die Temp. liegt bei 1100 bis 1400° F, bes. bei 1155—1180° F. Es wird in Ggw. von Wasserdampf gearbeitet. (A. P. 2 436 616 vom 16/3. 1945, ausg. 24/2. 1948.) 808.427

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Bruno E. Roetheli, Cranford, N. J., V. St. A., *Dehydrieren von Paraffinkohlenwasserstoffen in der Dampfphase* bei 1800—2200° F in Ggw. eines Oxyds eines Metalles der 6. Gruppe des period. Syst., z. B. Cr- oder Mo-Oxyd, welche gegebenenfalls auf einem Träger, z. B. akt. Tonerde, Zn-Spinnell (ZnAlO₂) oder Silicagel, niedergeschlagen sind. Nach diesem Verf. wird z. B. *Buten* dehydriert u. *Butadien* gebildet. Ebenso werden *Pentane*, *Pentene*, C₆-KW-stoffe u. andere flüchtige Gasolin-KW-stoffe, ferner *Styrol* u. *Paraffine* dehydriert. Die KW-stoffdämpfe werden den in Abwärtsbewegung befindlichen Katalysatoren in der Dehydrierungszone im Gegenstrom entgegengeleitet. Der Katalysator wird im ununterbrochenen Arbeitsverf. abgezogen, in die Regenerierkammer geleitet, dort abgebrannt u. in die Reaktionszone zurückgeführt. — Zeichnung. (A. P. 2 440 525 vom 24/6. 1944, ausg. 27/4. 1948.) 808.427

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Claude G. Myers, Bryn Mawr, Pa., und Alexander N. Sachanen, Woodbury, N. J., V. St. A., *Isomerisieren von alicyclischen Kohlenwasserstoffen* mit 5—7 C-Atomen im Ring, z. B. *Alkylcyclopentanen*, *Cyclohexan*, *Alkylcyclohexanen*, *Cycloheptan*, *Alkylcycloheptanen*, mit einem Aluminiumhalogenid-Isomerisierungskatalysator, welcher in der Reaktionszone unter den Isomerisierungsbedingungen entsteht u. im Zustande des Entstehens verwendet wird. — In einen Drehautoklaven aus Stahl wird ein Gemisch aus 96 (Gewichtsteilen) *Methylcyclopentan*, 4 n-*Hexan* u. 10 Aluminiumdrehspänen eingetragen. Nach Zusatz von 10,7 Gewichtsteilen trockenem HCl-Gas wird der Autoklav in einem Glycerinbad auf 102° erhitzt u. dabei 2 Std. gehalten. Danach wird gekühlt, das Gas abgelassen u. durch eine Soda-

lsg geleitet. Das Isomerisierungsprod. besteht aus etwa 70(%) *Cyclohexan*, 25 Methylcyclopentan u. 5 paraffin. Hexanen. (A. P. 2 435 691 vom 14/9. 1945, ausg. 10/2. 1948.) 808.1112

* **Standard Oil Development Co., Äthylbenzol.** Bei der Herst. von $C_6H_5C_2H_5$ werden wesentlich bessere Ausbeuten erzielt, wenn der Promotor, der aus einem Halogenwasserstoff u. bzw. oder einem halogenierten Methan oder Äthan besteht, in einer Menge von 20—100 Mol.%, bezogen auf das vorhandene C_2H_4 , zugegen ist. Als Katalysatoren werden die üblichen FRIEDEL-CRAFTS'schen Metallhalogenidkatalysatoren verwendet. (E. P. 597 223, ausg. 21/1. 1948.) 813.1145

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Alfred W. Francis, Woodbury, und Carleton H. Schlesman, Camden, N. J., V. St. A., Herstellung von Alkylbenzolen aus Petroleumdestillaten, welche wesentliche Mengen Bzl. u. nichtaromat. KW-stoffe enthalten, welche durch fraktionierte Dest. nicht ohne weiteres trennbar sind. Das Ausgangsprod. wird zunächst fraktioniert, wobei eine Fraktion von 71—85° abgetrennt wird. Diese Fraktion wird nach Zusatz eines gasförmigen Olefins, z. B. *Äthylen* oder *Propylen*, in Ggw. von $AlCl_3$ alkyliert. Das Alkylierungsprod. wird aus dem Reaktionsgemisch durch Fraktionieren gewonnen. Z. B. entsteht mit Äthylen *Äthylbenzol*, welches bei 136° in fast reiner Form überdestilliert. Mit Propylen bilden sich höher propylierte Benzole, welche bei 152° überdestillieren. — Zeichnung. (A. P. 2 450 652 vom 20/7. 1944, ausg. 5/10. 1948.) 808.1145

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Julian M. Mavity, Hinsdale, Ill., V. St. A., Herstellung von alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen aus einem Gemisch von überschüssigen aromat. KW-stoffen u. dehydrierbaren Paraffin-KW-stoffen mit wenigstens 6 C-Atomen im Verhältnis von etwa 10:1 bis 30:1 durch Behandlung zunächst mit einem dehydrierenden Katalysator unter dehydrierenden Bedingungen, wobei die Paraffin-KW-stoffe in Monoolefine mit derselben C-Zahl übergeführt werden. Als Dehydrierungskatalysatoren dienen z. B. die Oxyde von Elementen der 4., 5. u. 6. Gruppe des period. Systems. Die Dehydrierung wird bei 400—650° unter einem Druck von Atmosphärendruck bis zu 10 at ausgeführt. Danach wird das Dehydrierungsgemisch ohne weitere chem. Behandlung mit einem Alkylierungskatalysator unter alkylierenden Bedingungen behandelt, wobei die aromat. KW-stoffe mit den Olefin-KW-stoffen alkyliert werden. Nach Abtrennung des alkylierten aromat. KW-stoffes werden die unveränderten KW-stoffe wieder in das Verf. zurückgenommen. — Aus *Benzol* u. *n-Butan* entsteht im wesentlichen *Butylbenzol* u. daneben eine geringe Menge *Dibutylbenzol*. — Eine schemat. Zeichnung. (A. P. 2 436 480 vom 22/3. 1946, ausg. 24/2. 1948.) 808.1145

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Arlie A. O'Kelly, Woodbury, N. J., V. St. A., Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, bes. zwecks Gewinnung von mono- u. dialkylierten aromat. KW-stoffen, durch Behandlung der aromat. KW-stoffe mit einem Olefin-KW-stoff bei etwa 550° F in Ggw. eines Katalysators in Form eines Metallhalogenids, z. B. $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$, u. eines halogenierten KW-stoffes, z. B. chlorierter Petroleumnaphtha. — 865 (g) *Benzol* u. 224 *Amylengemisch* werden in Ggw. von 12 g $CHCl_3$ u. 35 $ZnCl_2$ auf 65 Silicagel bei 599° F u. 1700 lbs. Druck etwa 30 Min. umgesetzt. Als Hauptprod. gewinnt man eine Fraktion von 160—210° C. (205 g), welche größtenteils aus *Monoamylbenzol* besteht. — Aus *Benzol* u. *Äthylen* entsteht ein Prod., das zu 74,3% aus *Monoäthylbenzol* u. zu 25,7% aus *Di-, Tri- u. Tetraäthylbenzol* besteht. — Ähnlich wie $CHCl_3$ wirkt auch chlorierte Naphtha in dem Katalysatorgemisch. (A. P. 2 436 151 vom 17/12. 1942, ausg. 17/2. 1948.) 808.1145

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Edward H. McArdle, Linden, und David M. Mason, Elizabeth, N. J., V. St. A., Gewinnung von m-Xylol aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen, bes. von m- u. p-Xylol, in welchen das p-Xylol in größerer Menge enthalten ist als das m-Xylol. In das Gemisch wird ein Verdünnungsmittel gegeben, welches einen niedrigeren Gefrierpunkt besitzt, als dem des eutekt. Gemisches von p- u. m-Xylol entspricht. Solche Verdünnungsmittel sind z. B. Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, Butan, Buten-1, n-Pentan, Isopentan, Pentene, Toluol, Aceton, Methyläthylketon, Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol. — 1 Vol. eines Gemisches, welches 21(%) *p-Xylol*, 71 *m-Xylol* u. 8 andere aromat. KW-stoffe mit 8 C-Atomen enthält, wird mit 1 Vol. *n-Pentan* gemischt u. auf -70° abgekühlt. Dabei scheiden sich 70% des vorhandenen p-Xylols in Krystallform aus u. werden abgeschleudert. Aus dem Filtrat wird das n-Pentan abdestilliert. Der Rest wird auf -52° abgekühlt, wobei sich 27% des vorhandenen m-Xylols in Krystallform abscheiden u. abgetrennt werden. (A. P. 2 435 792 vom 7/9. 1944, ausg. 10/2. 1948.) 808.1145

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

R. A. McFarlane und C. C. Wilcock, Vorbereitung, Färben und Ausrüsten von Fibroweben. Die Schwierigkeiten beim Färben von Zellwollgeweben (I) beruhen auf Ungleichmäßigkeiten in der Gewebestruktur. Rezepte zum Entschlichten von I, ferner zum Waschen u. zur Entfernung von Ölflecken. Beim Färben von I ist auf genaue Temperatureinstellung bei den nicht von selbst egalisierenden u. sehr salzempfindlichen substantiven Farbstoffen der Klasse C zu achten. Die Echtheit der Färbungen läßt sich durch Nachbehandlung mit kationakt. Substanzen erhöhen. Rezepte für eine Ausrüstung mit 2% *Fibroxia* u. 1,4% Cu-Acetat. In den geschlossenen Färbeapparaten gibt man Ammonsulfat zu, um die pH-Werte im neutralen Gebiet zu fixieren. Nach dem Färben werden Weichmacher im letzten Spülbad zugesetzt. In der folgenden Behandlung soll man Übertrocknen, ferner Überdehnen der Kettfäden vermeiden. Rezepte für die Harnstoff-CH₂O-Ausrüstung. — 4 Tabellen. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 145—52. April 1940. Bocking, Essex, Courtaulds Ltd., Textile Res. Labor. u. Dyehouse Dep.) 285.7020

E. S. Beton, Filmdruck. Eine Umwälzung in der Textilausrüstung. Es werden zuerst die verschied. Verf. zur Herst. von Filmdruckschablonen beschrieben u. dann wird auf die Technik des Filmdrucks näher eingegangen. Abschließend äußert sich Vf. über die maschinelle Ausgestaltung des Filmdruckverf. u. über die Fortschritte, die auf diesem Gebiete erzielt wurden. (Chem. Trade J. chem. Engr. 123. 433—34. 15/10. 1948.) 104.7020

—, *Neue Farbstoffe und Hilfsmittel.* (Vgl. Melliand Textilber. 30. [1949.] Nr. 4. 166.) **Chromgelb 2 GW**, Mikropulver der CIBA A. G. Basel (Zirkular Nr. 641/1048). Küpenfarbstoff von guter Lichtechtheit, geeignet auf App. u. im Pigmentfärbeverfahren. Der Farbstoff ist im Direktdruckverf. anwendbar. — **Brilliantalizarinlichtblau 3 F** der SANDOZ A. G. Basel (Zirkular 913), für Wolle zum Färben von Stück, Garn u. Teppichgarn, ferner zum Bedrucken von Wolle u. Seide. Besitzt gute Licht-, Wasser- u. Waschechtheit. — **Direktfarbstoffe der SANDOZ A. G. Basel** (Zirkular Nr. 901). Graph. dargestellt wird das Ziehvermögen jeden einzelnen Farbstoffs. Tabellar. Zusammenstellung der Echtheitseigenschaften. — **Diazoaminlichtrot BWL**, **Diazoaminlichtbordeaux 2 BWL pat. u. 1 BWL pat.** der SANDOZ A. G. Basel (Zirkular Nr. 897), Diazotierungsfarbstoffe von sehr guter Wasch- u. beträchtlicher Lichtechtheit. Geeignet für die Apparatefärberei. — **Nylon-Strumpffarben der SANDOZ A. G. Basel** (Musterkarte Nr. 904). — **Metomegachromfarbstoffe der SANDOZ A. G. Basel** (Musterkarte Nr. 896). Gezeigt werden Typenfärbungen in 5 verschied. Tiefen sowie Modelfärbungen auf Wollgarnen u. Wollstücken. Echtheitstabelle. — **Metomegachrombordeaux 2 BL** der SANDOZ A. G. Basel (Zirkular Nr. 898). Hohe Lichtechtheit, sehr gute Wasch- u. Walkechtheit, gute Dekatur- u. Chlorechtheit. Farbstoff für lose Wolle, Kammzug, Garn u. Stück. Verwendbar für Apparatefärberei. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 134—35. April 1949.) 104.7020

* **General Printing Ink Corp., Monoazo- und Disazopigmente.** Man läßt Diazo- oder Tetrazoverbb. mit den betreffenden Kupplungskomponenten in einem wss. Medium vom Pr = 3,5—4,3 reagieren. Dadurch werden die ausgefallenen Pigmente frei von nicht-umgesetzten Reaktionspartnern erhalten. Z. B. zeigen auf diese Weise hergestellte Pigmente, wie **Dichlorbenzidingelb** sowie **Hansagelb G u. 10 G**, eine um 50—100% gesteigerte Färbekraft. (E. P. 599 608, ausg. 17/3. 1948.) 809.7053

* **Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von: **Samuel Coffey, George W. Driver und David A. W. Fairweather, Herstellung von Anthrachinonleukoschwefelsäureester. 1,4-Dibenzoylanthrachinon (I)** wird in Ggw. einer tert. Base u. eines Cuprosalzes mit Cu oder einer Legierung behandelt, die hauptsächlich Cu enthält, u. mit SO₃ oder einer anderen Verb., die aus Küpenfarbstoffen unter den obengenannten Bedingungen Leukoschwefelsäureester bilden kann. Man gibt z. B. zu einem Gemisch aus 100 (Teilen) Pyridin u. 35 Na₂S₂O₇, 4 CuCl, 6,4 Messingpulver u. 9 I. Dann wird 5 Stdn. bei 42° gekocht, das Reaktionsgemisch auf ein Gemisch aus 1000 Eis + W. + 20 Na₂CO₃ gegossen, filtriert, der Rückstand mit einer Lsg. von 20 kryst. Na₂S u. 2 Na₂CO₃ in 200 W. behandelt, das Cu abfiltriert, das Pyridin im Vakuum abdest. u. mit NaCl das Na-Salz des Leukoschwefelsäureesters in Form gelber Krystalle ausgefällt. (E. P. 605 617, ausg. 28/7. 1948.) 805.7059

* **Sandoz Ltd., Anthrachinonfarbstoffe** von großer Klarheit u. guter Lichtechtheit erhält man durch Erhitzen eines in den 2,6- oder 2,7-Stellungen disulfonierten 1-Amino-4-halogenanthrachinons in einem wss. oder organ. Lösungsm. bei mäßig erhöhter Temp. in Ggw. von Cu oder einer Cu-Verb. u. eines säurebindenden Mittels mit einem halogenfreien Amin eines hydroaromat. KW-stoffs, dessen NH₂-Gruppe mit dem hydrierten Kern verbunden ist. — So kann man 13 (Teile) **1-Amino-4-brom-2,6-anthrachinondisulfonsaures Na** in

80 W. mit 8 *Hexahydroanilin*, 5,6 einer 33%ig. NaOH-Lsg. u. 0,2 Cu-Pulver versetzen, die Mischung rühren u. 20 Stdn. auf 75° erhitzen. Andere zur Anwendung kommende hydroaromat. Amine sind *Hexahydro-o-toluidin* u. *2-Amino-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*. Die Verb. färben tier. Fasern u. künstliche nylonartige Fasern in blauen Tönen (E. P. 602 419, ausg. 26/5. 1948.) 813.7059

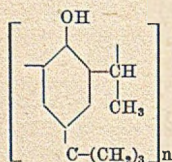
XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

Hilde Dossmann, *Lichteichtheit von Druckfarben für das graphische Gewerbe*. Es wurde die Farbänderung ΔL von Druckfarben, die mit einer HWA 500 Mischlichtlampe belichtet wurden, photometr. durch Messung der Remission ermittelt. Die von den Remissionskurven umschlossenen Flächen dienten als Maß der Farbänderung nach folgender Gleichung: $\Delta L = (F_B - F_A/F_W - F_A) \cdot 100$, wobei F_A = Fläche der unbelichteten Farbe, F_B = Fläche der belichteten Farbe u. F_W = Fläche der völlig ausgeblichenen Farbe bedeutet u. gleich der Fläche des unbelichteten Papierses gesetzt wird. Infolge der Abhängigkeit von ΔL sowohl vom Farbstoffgeh. als auch von der Belichtungszeit kann die Lichteichtheit einer Druckfarbe nicht durch eine einzige Zahl, sondern nur durch eine Charakteristik ausgedrückt werden. (Angew. Chem. Ausg. B 20. 232—34. Sept. 1948.) 420.7104

H. Niesen, *Zur Kurzprüfung von Konservendosenlacken*. Die Lackierungen sind auf ihre mechan. Eigg. mit der ERICHSEN-Maschine u. dem Pendelschlagwerk u. auf ihre chem. Beständigkeit in dest. W., 2%ig. NaCl-Lsg. (pH = 4,9) u. in einer Lsg. mit 2% NaCl + 2% CH₃COOH (pH = 2,6) geprüft worden. Diese Laborprüfung deckt sich mit den prakt. Erfahrungen. Aus den gemachten Feststellungen ergeben sich neue Aufgaben: Ersatz ölhaltiger Lackierungen durch ölarme oder ölfreie Überzüge, Verbesserung der Einbrenntechnik, Vorteile der Phosphatierungsverfahren. (Arch. Metallkunde 2. 237—48. 1948. ausg. 27/11.) 382.7116

—, *Eine Durchschlagsfestigkeits-Studie an Farb- und Lackfilmen*. In einer an amerikanischen Standards angelehnten Versuchsanordnung wurden der Einfl. des Plattenmetalles, der Vorbereitung der zu lackierenden Platten, der Lackierung selbst u. der Elektrodengröße geprüft. Die Durchschlagsfestigkeit nimmt mit der Filmdicke u. der Größe der Elektroden ab. Von Metallen bewährt sich vor allem gewalztes *Inconel* (79,5% Ni, 13,0% Cr, 6,5% Fe, Rest Cu, Mn, Si, Spuren C u. S). (New York Club Paper 1948. Jan. Ref. nach Paint Ind. Mag. 63. 88—103. März 1948.) 340.7116

J. W. LeMaistre und R. B. Seymour, *Die Pyrolyse von Koresin*. Das Kunstharz



Koresin, das durch Kondensation von *Acetylen* mit *4-tert.-Butylphenol* (I) gewonnen u. als Zusatz zu künstlichem Kautschuk verwendet wird, wird bei 300—400° pyrolyt. zu 55% I, 20% eines alkalilösl. Destillats u. 25% eines teerartigen, nichtflüchtigen Rückstandes zersetzt. Es reagiert mit ca. 1 Mol Br₂ pro Struktureinheit. Das dabei gebundene Br ist hitze- u. alkaliempfindlich. Die Acetylierung ergibt ca. 1 freie OH-Gruppe pro Struktureinheit. Die Struktur des Harzes entspricht wahrscheinlich der obenst. Formel. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1776—78. 320.7178

Mai 1948. Chattanooga, Tenn., Univ. of Chattanooga, Ind. Res. Inst.)

—, *Wärmebeständiger thermoplastischer Kunststoff*. Polymeres Trifluorchloräthylen (Kel-F) ist farblos, transparent mit Füll- u. Farbstoffen mischbar, ähnlich den F-C-Verb. chem. äußerst resistent, zeigt geringes Kaltfließen u. gute mechan. u. elektr. Eigg. (D. 2,1, Reißfestigkeit 9400 lbs./sq.in. bei 30°, Bruchdehnung 127% bei 30°, linearer Ausdehnungskoeff. $3,5 \cdot 10^{-5}$, spezif. Widerstand $5 \cdot 10^{17}$ Ohm, DE. 2,3—2,7, Wasserabsorption 0,00%, wetterfest), Preßtemp. 290—315°, mechan. bearbeitbar, in Eigg. durch Wärmebehandlung stark variierbar. (Mod. Plastics 26. 168—72. Okt. 1948. Jersey City, N. J., M. W. Kellogg Co.) 253.7186

M. Fournier und X. Thiesse, *Verwendung von Mischungen von Diphenylchlorid und Trikresylphosphat als Weichmacher für Polyvinylchloride*. Mischungen von Trikresylphosphat (I) u. Diphenylchlorid (II), die preisgünstiger u. leichter beschaffbar sind als das reine I oder Mischungen von I mit Butylphthalat (III) werden auf Grund ihrer guten Eigg. als Weichmacher für Polyvinylchlorid empfohlen. Experimentelle Daten zeigen, daß vor allem die Zerreißfestigkeit der Polymerisate bei Verwendung einer Mischung I u. II besser ist als mit I allein bzw. mit Mischung I u. III, während die Dehnbarkeit gleich bleibt bzw. etwas verschlechtert wird. Der Einfl. des Mol.-Gew. des verwendeten Polyvinylchlorids, der Gesamtkonz. an Weichmacher u. des Verhältnisses von I:II wurde untersucht. Verarbeitungsdauer u. Verarbeitungstemp. sind für die einzelnen Mischungen

die gleichen. Die Einsparung an I kann bei Verwendung der Mischung I u. II bis zu 50% betragen. (Ind. Plastiques 4, 176—82. April 1948. Salindres, Comp. de Produits Chim. et Electrometallurg. Alais, Froges et Carmague, Labor. Centrale.) 407.7186

M. de Buccar, Siliconfette und Isoliermittel. Eine teilweise Kondensation von Silanolen liefert oftmals automat. viscose Fil. bis konsistente Fette. Diese haben ausgezeichnete dielekt. Eigg., die eine ganz hervorragende Anwendung als Isoliermittel ermöglichen. Ebenso bedeutend ist ihre hohe Schmierfähigkeit, die von -40 bis +200° erhalten bleibt. Unempfindlichkeit gegen W. u. die meisten Chemikalien sichern diesen Prodd. eine weitgehende techn. Anwendung. Im Original werden von verschied. Handelsprodd. Angaben der DOW CORNING u. der CIE. DU ST. GOBAIN über Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten ausführlich wiedergegeben. (Chim. Peintures 11, 358—60. Nov. 1948.) 437.7188

H. Roelig und W. Heidemann, Über die Ähnlichkeit der elastischen und dielektrischen Eigenschaften von Kautschukpolymerisaten. An Hand von Kurven wird die Temperaturabhängigkeit von Dämpfung u. Elastizitätsmodul bzw. Federkonstante gezeigt, mit deren Darst. man Kautschuksorten u. -mischungen gut miteinander vergleichen kann, ferner die des dielekt. Verlustwinkels u. der DEE., wobei etwa die Aufnahme der Verlustwinkeltemperaturkurve auf den Styrolgeh. des Mischpolymerisates schließen läßt; die Frequenzabhängigkeit von Dämpfung u. E-Modul einerseits sowie des dielekt. Verlustwinkels u. der DEE. andererseits werden gezeigt u. bei gleicher Meßfrequenz die mechan. u. elektr. Daten in Abhängigkeit von der Temp. für das gleiche Polymere. Die Temp., bei denen die Absorptionsmaxima auftreten, sind dabei für die elektr. u. mechan. Daten verschieden. (Kunststoffe 38, 125—30. Juli 1948.) 134.7190

Milton Gallagher und Raymond B. Seymour, Kunststoffolien mit eingelegten Fasern. Hineinarbeiten von Baumwollfasern (gereinigte Baumwollinters) in Kunststoffe zur Verbesserung der daraus hergestellten Folien. (Mod. Plastics 25, Nr. 12, 117—18, 171—73. Aug. 1948. Tennessee, Univ. of Chattanooga, Ind. Res. Labor.) 121.7192

Wilhelm Heuse, Calorimetrische Prüfung von Kunststoffen. Es wird eine Meßmeth. entwickelt, um die mittlere spezif. Wärme von Kunststoffen (zwischen 20 u. 100°) zu bestimmen. Die verwendete Versuchsapp. u. ein Beispiel einer calorimetr. Messung u. ihrer Auswertung sind im Original beschrieben. In einer Zahlentafel wird von 51 Kunststoffen die spezif. Wärme cal/g Grad wiedergegeben. Die Werte schwanken zwischen 0,253 u. 0,420. (Kunststoffe 39, 41—43. Febr. 1949.) 437.7210

F. Gottwald, Optische Verfahren zur Prüfung der Oberflächengüte. Einleitend werden die bisher bekanntgewordenen Verff. zur Oberflächenprüfung eines Werkstoffes aus Kunststoff einer krit. Betrachtung unterzogen. Besprochen werden dann die Verff. zur Ausmessung der Unebenheiten, wobei bes. auf das Lichtschnittverf. nach SCHMALTZ, das Meßmikroskop von BUSCH sowie das Meßverf. von FRISCHMANN eingegangen wird. Der App. nach FRISCHMANN u. dessen Wirkungsweise werden beschrieben u. schemat. wiedergegeben (7 Abbildungen). (Kunststoffe 38, 74—76. April 1948.) 104.7214

Laszlo Auer, South Orange, N. J., V. St. A., Kondensation von Harzsäuren enthaltenden Naturharzen, wie Kopal oder vor allem Kolophonium (I) mit gesätt. organ. Säuren, wie Wein-, Oxal- oder Citronensäure. Man erhitzt I mit 0,01—30 Gewichts-% der Säure auf 100—350°, gegebenenfalls unter SO₂, CO₂ oder N₂. Bei der Kondensation erfolgt geringe W.- u. CO₂-Entwicklung. Die Kondensationsprodd. dienen zur Herst. von Firnis, man kann sie heiß oder kalt vulkanisieren u. dann für Schutzüberzüge verwenden oder mit Alkoholen, z. B. Glycerin, verestern. (A. P. 2 440 242 vom 12/10. 1942, ausg. 27/4. 1948.) 811.7093

J. M. Huber Inc., New York, übert. von: Andries Voet, New York, N. Y., V. St. A., Herstellung von Druckerschwärze aus gepreßten Rußflocken. Der zur Ersparung von Transportraum in Form von Flocken, Tabletten usw. leicht gepreßte Ruß für die Herst. von Druckfarben, der durch Mineral- u. Pflanzenöle schwer benetzbar ist, wird in einer Kugelmühle mit organ. Fil. dispergiert, die bei 70° F noch fl. sind u. einen Kp. über 110° F u. eine Viscosität von 0,25—5 Poises bei 80° F besitzen. Die Temp. der Fl. soll dabei zwischen 110° F u. ihrem Kp., vorzugsweise zwischen 140 u. 190° F, liegen. Entgegen der üblichen Regel wird hierbei trotz verminderter Viscosität ein besseres Mahlergebnis als bei n. Temp. erzielt. Als Dispergiermittel verwendet man aliphat. oder aromat. KW-stoffe, Aceton, Alkohole usw. u. stellt zunächst ein Konzentrat mit 28% C her, das dann durch Zusatz von trocknenden Ölen verd. wird, für Zeitungsdruck z. B. auf 9—14% C. (A. P. 2 453 557 vom 28/11. 1945, ausg. 9/9. 1948.) 805.7105

Montclair Research Corp. und Ellis-Foster Co., übert. von: John B. Rust, West Orange, und William B. Canfield, Montclair, N. J., V. St. A., Reaktionsprodukt aus Kolophonium

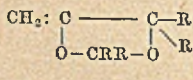
und den Mischpolymerisaten aus Vinylacetat und anderen ungesättigten Verbindungen, nämlich Estern von Allyl- u. verwandten Alkoholen oder α -ungesätt. Carbonsäureestern mit mehr als 5 C, wie Propyl- bis Amylacrylat, Äthyl- bis Amylmethacrylat, -crotonat u. Fumar- oder Maleinsäureester. Höhere Ester als Hexylester geben zu weiche Harze mit zu niedrigem Schmelzpunkt. Die Ester mit weniger als 5 C geben trübe, ölnösl. Reaktionsprodukte. Die Rk. erfolgt oberhalb des Kp. der Essigsäure. Die angewandte Kolophonmenge soll der abzuspaltenden Essigsäure äquivalent oder fast äquivalent sein. — Man erhitzt 3 (Gewichtsteile) Vinylacetat, 1 *Butylcrotonat* u. 1% Benzoylperoxyd 4 Stdn. am Rückfluß. Kautschukartiges Polymeres, das in Aceton zu 53%ig. Lsg. gelöst wird. 190 der Lsg. u. 300 Kolophonium werden erhitzt, bis Aceton abdest. ist; man heizt in 1 Stde. auf 250° u. hält 3 Stdn. bei 250—270°. Man erhält ein leichtgefärbtes Harz (I) mit SZ. 17 u. Erweichungspunkt (Ring u. Ball) 105°. Ein Lack aus 1 Nitrocellulose u. 3 I wird in Butylacetat-Toluol-Mischung gelöst u. trocknet zu einem harten klaren Film. I kann auch mit geblasenem Leinöl zu einem Firnis verarbeitet werden. (A. P. 2 452 870 vom 21/7. 1944, ausg. 2/11. 1948.) 811.7117

Martin L. Fein, Riverside, N. J., und Charles H. Fisher, Abington, Pa., V. St. A., *Plastiziermittel für Hochmolekulare, wie Cellulosederivate, Vinylharze, Kunstkauschuk*, bestehend aus Estern von Oxysäuren mit Ätheralkoholen. Man erhält die Ester durch direkte Veresterung oder Alkoholyse u. kann die freie OH-Gruppe ihrerseits noch mit Essig- oder Buttersäureanhydrid oder n-Butyrylchlorid acylieren. Verwendet man je 4 (Mol) des Ätheralkohols u. 1 Milchsäure (I), so erhält man das *Butoxyäthyllactat*, Kp.₄ 107 bis 108°, $n_D^{20} = 1,4320$; *Äthoxyäthyllactat*, Kp.₆ 87—90°, $n_D^{20} = 1,4284$; *Tetrahydrofurfuryllactat*, Kp.₆ 114—115° bzw. Kp.₄ 110°, $n_D^{20} = 1,4535$, das mit Essigsäureanhydrid das Prod. Kp.₁₀ 139°, $n_D^{20} = 1,4440$, mit Buttersäureanhydrid das Prod. Kp._{6,7} 110°, $n_D^{20} = 1,4443$, mit Butyrylchlorid das Prod. Kp._{0,2} 97°, $n_D^{20} = 1,4448$ ergibt; Diäthylenglykolmonoäthyläther + I: Kp.₂ 104—106°, $n_D^{20} = 1,4450$; Kp.₃₋₄ 108—118°, $n_D^{20} = 1,4440$; Kp._{0,8} 91°, $n_D^{20} = 1,4440$; Diäthylenglykolmonomethyläther + I: Kp.₁₋₂ 101°, $n_D^{20} = 1,4420$ u. Kp._{0,8} 89—90°, $n_D^{20} = 1,4424$; Diäthylenglykol-n-butyläther + I: Kp.₁₋₂ 119°, $n_D^{20} = 1,4400$; + Essigsäureanhydrid: Kp._{1,2-1,5} 124—127°, $n_D^{20} = 1,4335$; Glykolmonobenzyläther + I: Kp.₁₋₂ 134°, $n_D^{20} = 1,5033$ u. Kp.₃ 130—145°, $n_D^{20} = 1,5028$; β -Phenoxyäthanol + I: Kp._{1,5} 125—130°, $n_D^{20} = 1,5147$; + Essigsäureanhydrid 1Kp._{0,3} 129—130°, $n_D^{20} = 1,4944$; 2-Äthylhexoxyäthanol $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ + I: Kp._{0,2} 100°, $n_D^{20} = 1,4408$; + Essigsäureanhydrid Kp._{0,9} 122°, $n_D^{20} = 1,4349$ u. a. Läßt man 1 Mol des Alkohols mit 2—4 Mol I reagieren, so erhält man Ester dimerer oder trimerer I, wie β -Phenoxyäthyllactylactat u. β -tert.-Butylphenoxyäthyllactylactat, die ebenfalls als Plastiziermittel für Äthylcellulose oder Celluloseacetat, als *Lösungsmittel* für die Hochmolekularen u. als *Insekticide* dienen. Butoxyäthyllactat u. Diäthylenglykoläthylätherlactat lassen sich nur in geringeren Mengen mit Äthylcellulose mischen; Äthyl-2-hexylglykolacetoxypropionat ist mit Celluloseacetat nicht verträglich. (A. P. 2 448 873 vom 17/4. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 811.7120

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: Burnard S. Biggs, Summit, N. J., V. St. A., *Vulkanisierte Alkydmischungen*. Die Lebensdauer u. die Zugfestigkeit von nicht oder wenig kristallinen Alkyden, die mit Peroxyden vulkanisiert werden (vgl. A. P. 2 448 585), wird durch Zusatz neutraler Stoffe mit alkal. Pufferwrkg. verbessert. Solche Stoffe sind NaHCO_3 , MgCO_3 , bes. aber CaCO_3 mit einer Teilchengröße von 0,03 Mikron oder weniger, wie „Kalvan“ oder reines Fe_2O_3 , wie „Mapico 297“. Ein größeres CaCO_3 , wie „Atomite“ (Teilchengröße 1—2 Mikron), gibt nur halb so hohe Festigkeitswerte wie Kalvan. — Ein Polyester aus 50 (Mol-%) Äthylenglykol, 5 Isopropylenglykol, 97 Bernsteinsäure u. 3 Maleinsäure wird mit 1,5% Benzoylperoxyd u. 50—75 Gewichts-% Kalvan vulkanisiert. (A. P. 2 448 572 vom 30/4. 1943, ausg. 7/9. 1948.) 811.7183

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: Milton R. Radcliffe, Glen Rock, N. J., und William G. Mayes, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Polymerisation und Mischpolymerisation von Methylendioxolanen* der nebenst. Formel, worin R H oder einen organ. Rest bedeutet; genannt sind 4-Methylen-, 4,5-Dimethylen-, 2-Propyl-4-methylen-, 2-Vinyl-4-methylen-, 2-Phenyl-4-methylen- u. 4-Methylen-5-methyl-1,3-dioxolan. Diese Verb.

können mit anderen polymerisierbaren Verb., wie Vinylestern, -halogeniden, Acyl-, Methacrylverb., Butadienen, Äthylen, Isobutylene, Propylen, Piperylen mischpolymerisiert werden. — Herst. von 4-Chlormethyl-1,3-dioxolan (I): Man erhitzt 700 (Gewichtsteile) 37%ig. Formalin u. 46 85%ig. H_3PO_4 auf 80°, setzt 690 Epichlorhydrin in kleinen Portionen in 1 Stde. zu, kocht 2 Stdn. am Rückfluß u. destilliert. Das übergelassene I hat Kp. 148—150°. 25 I u. 15 KOH-Teilchen werden langsam auf 110° erwärmt. Nach 3 Stdn.



die Rk. beendet, u. man destilliert. Das 4-Methylen-1.3-dioxolan hat Kp. 90—92°. 100 davon werden 18 Std. bei Raumtemp. mit je 2 ZnCl₂ zu einem klaren weichen Polymeren, mit SnCl₄ zu einem braunen kautschukartigen Polymeren, mit AlCl₃ zu einem braunen weichen Polymeren, mit CdCl₂ zu einem klebrigen klaren Polymeren, mit FeCl₃ zu einem braunen klebrigen Polymeren umgewandelt. — Ähnlich wird aus 1.4-Dichlorbutandiol-2.3 (F. 61 bis 62°) das 4.5-Di-(chloromethyl)-1.3-dioxolan (Kp.₁₇ 102°), das 4.5-Dimethylen-1.3-dioxolan (Kp. 115—116°) u. aus je 2 davon u. Acrylnitril mit UV-Licht ein hartes Harz hergestellt. (A. P. 2 445 733 vom 21/7. 1945, ausg. 20/7. 1948.) 811.7187

International Standard Electric Corp., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Archibald Alan New, London, England, *Weichmacher für Polystyrolisiermaterial*. Um einem als elektr. Isoliermaterial verwendeten Polystyrol volle u. dauernde Plastizität zu verleihen, ohne seine elektr. Eigg., bes. den Verlustfaktor bei Frequenzen von 10⁶ Hz u. darüber, wesentlich zu beeinträchtigen, wird als *Weichmacher* eine *KW-stoff-Verb.* zugesetzt, deren Mol. teils aus einem oder mehreren *homocycl. Ringen*, teils aus *aliphat. Ketten* besteht, wobei nicht mehr als 3 solcher Ketten an jedem Ring hängen. Diese Verb. soll ein Mol.-Gew. zwischen 160 u. 480 haben, einen F. nicht über 70° u. einen Kp. nicht unter 240°. Auch alle die Abkömmlinge dieser Verbb. können verwendet werden, die eine einzelne oder 2 symm. angeordnete *Carboxyl-, Carboxylester-, Keton- oder Äther-Gruppen* haben. Genannt sind folgende Verbb.: *Diphenylmethan, 1.3-Diphenylpropan, 1.1- oder 1.2- oder 1.3- oder 1.4-Diphenyl-n-butan, 2.3-Diphenyl-n-butan, 2.2'- oder 3.3'- oder 3.4'-Ditolyl, 1.1'-Di-p-tolyläthan, Di-p-tolylmethan, Benzylmesitylen, 1.1.2-Triphenyläthan, 1.1-Diphenyläthylen, 1.1-Diphenylpropylen, 1.1- oder 1.2- oder 1.3-Diphenylbutylen-1, Dibenzylketon, Dibenzylaceton, Phenyl-o-tolylketon, Benzylbenzoat, Benzylphenyläther u. hydriertes Triphenylmethan.* — Diese Verbb. können je nach dem erstrebten Grad der Plastizität in den verschiedensten Verhältnissen mit Polystyrol gemischt werden; z. B. ergibt sich aus 9 (Gewichtsteilen) eines Styrolpolymeren mit einem Mol.-Gew. 80 000 mit 1 homogen darin verteilten 2.2'-Ditolyle ein festes Isoliermaterial, das einen Verlustfaktor unter 0,0003 bei 10⁶ Hz hat u. prakt. dauernd unveränderliche Plastizität. Werden hingegen 100 eines der genannten Ditolyle mit 100 Polystyrol gemischt, erhitzt u. verrührt, so ergibt sich beim Abkühlen eine dicke farblose Fl. mit einem Verlustfaktor 0,0004 bei 10⁶ Hz. (A. P. 2 438 516 vom 17/6. 1942, ausg. 30/3. 1948. E. Prior. 15/7. 1941.) 806.7181

General Electric Co., übert. von: Murray M. Sprung, Scotia, und Charles A. Burkhard, Alplaus, N. Y., V. St. A., *Herstellung von elastischem härtbarem Polysiloxan* mit den wiederkehrenden Gruppen (CH₃)₂SiO u. CH₃HSiO. Man hydrolysiert z. B. eine Mischung aus 1. Dimethyldihalogenilsilan oder einem entsprechenden mit CH₃ substituierten Silan, wie Dimethyldiäthoxysilan, u. 2. einem Silan mit einem CH₃ u. einem H am Si u. 2 weiteren verseifbaren Gruppen am Si oder verseift die Verb. unter 1. u. 2. getrennt u. mischt die fl. öligen Verseifungsprodd., die mit 0,5—5 Gewichts-% eines Kondensationskatalysators oder Elastiziermittels (FeCl₃, NaOH, H₂SO₄, Dimethyldichlorsilan, vorzugsweise Phenylphosphorylchlorid C₆H₅OPOCl₂) versetzt u. zu elast. MM. umgewandelt werden (25—125°) — Man hydrolysiert eine Mischung aus 12,5 Mol-% CH₃HSiCl₂ u. 87,5 Mol-% (CH₃)₂SiCl₂ in W. u. gibt zu dem Öl 0,5 Gewichts-% C₆H₅OPOCl₂, läßt 2 Tage bei 27° stehen u. wälzt 100 (Teile) der elast. M. mit 200 TiO₂ u. 2,5 Benzoylperoxyd. Die Mischung wird 10 Min. bei 150° unter ca. 1000 lbs/sq. in. gepreßt u. dann 4 Std. bei 200° gehärtet: Zugfestigkeit 435 lbs/sq. in., Dehnung 75%, Shorehärte 76. Verwendung der MM. für Dichtungen, elektr. Isolierungen, Stoßdämpfer. (A. P. 2 448 556 vom 16/1. 1947, ausg. 7/9. 1948.) 811.7189

Giorgio Balbi, I nuovi Oli naturali e sintetici per vernici. Milano: Editoriale Itallana. 1948. (248 S.) L. 400.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

B. Dogadkin, B. Karmin, A. Dobromyslowa und L. Ssaposhkowa, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Kautschukvulkanisation*. VII. Mitt. *Einfluß organischer Beschleuniger auf die Vulkanisationskinetik und die Eigenschaften von Naturkautschukvulkanisaten*. (VI. vgl. C. 1949. I. 1179) Unters. des Einfl. der Vulkanisationsbeschleuniger *Diphenylquantidin* (I), *Mercaptobenzothiazol* (II) u. *Tetramethylthiuramdisulfid* (III) auf den Kurvenverlauf der Festigkeit, der Vulkanisationszeit beim gesamten Vulkanisationsprozeß sowie bei den Teilprozessen durch Analyse der Kurvenparameter. Dazu wird noch das Verhältnis des Geh. an monosulfid. gebundenen S zum gesamten gebundenen S u. die Quellung in Bzl. der bei 123, 133, 143 u. 153° vulkanisierten Proben bestimmt. Zur Klärung des Teilprozesses, der mit der Wrkg. des O zusammenhängt, werden Adsorptionmessungen an 0,03 mm dünnen Kautschukfilmen u. Mastizierungsvers. im Innenmischer durchgeführt.

Während I u. III die Oxydation hemmen u. II sie begünstigt, wirkt nur III abbauschützend (Mastikation im Innenmischer). Aus dem Anstieg des Geh. an monosulfid. gebundenem S durch Beschleunigerzusatz von 8,2 auf 0,8% bei II u. auf 11,2% bei I wird auf eine bessere S-Ausnutzung durch diese Beschleuniger geschlossen, die ihrerseits wieder zur Stärkung der Strukturldg. führt. Vff. weisen darauf hin, daß die in der Literatur beobachteten Widersprüche über die Vorgänge im Optimum der Vulkanisation durch das Vorhandensein der durch vorliegende Arbeit bestätigten Teilprozesse es nur von deren Temperaturkoeffizienten abhängt, ob der Gesamtprozess einen positiven oder negativen Temperaturkoeff. aufweist. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 268—80. Juli/Aug. 1948. Moskau, Wiss. Forschungsinst. der Reifenind. u. Lomonosow-Inst. für feinchem. Technol.)

188.7226

Harry E. Albert, *Die Wirkung verschiedener Antioxydationsmittel in GR-S bei natürlicher und beschleunigter Alterung*. Bei natürlicher Alterung im Verlaufe von 5 Jahren u. bei künstlicher Alterung bei 80—100° im Luftstrom von GR-S-Polymerisaten u. -Vulkanisaten zeigte β -Naphthylamin (I) in Mengen von 1% eine maximale Schutzwirkung. 2,2,4-Trimethyl-6-phenyl-1,2-dihydrochinolin (II), Dimethylacridan u. heptyliertes Diphenylamin müssen höher (1,5—2%ig) dosiert werden u. erreichen auch dann die Schutzwirkg. von I nicht. Messungen der O₂-Absorption bestätigen die Ergebnisse der Alterungsversuche. Nach 5 Jahren natürlicher Alterung ist erst ein kleiner Teil I verbraucht. I ist den katalyt. Einw. von Eisensparten weniger unterworfen als II. (Ind. Engng. Chem., 40. 1746—50. Sept. 1948. Akron, O., Firestone Tire and Rubber Comp.)

278.7236

Ss. I. Burmisstrow, *Identifizierung einiger organischer Komponenten von Gummimischungen*. Bequeme Rkk., meist nach der Tüpfelmeth., zum Nachw. von: Diphenylguanidin (I), Diazoaminobenzol (II), Aldol- α -naphthylamin (III), Phenyl- β -naphthylamin (IV) (Neozone) u. Tetramethylthiuramdisulfid (V). — Lsgg. von I in Bzl. oder Ae. geben auf Phenolphthaleinpapier nach Verdunsten der Lösungsmittel (gegebenenfalls erst nach Anfeuchten mit W.) Rosafärbung. Andere Mischungsbestandteile geben diese Rk. nicht. Durch Behandeln eines Filterpapiers, auf dem mit einer Lsg. der Analysensubstanz in Bzl. oder Ae. Striche gezogen wurden, mit HCl-Dämpfen (gegebenenfalls Diazoniumldg.) u. durch Anbringen von Parallelstrichen aus Phenol- u. α -Naphthollsg. (1 bzw. 0,2% in Bzl.) entsteht beim Vorliegen von II am Phenolstrich Gelb- u. am α -Naphtholstrich Orangefärbung. HCl-Dämpfe verwandeln diese ins Orange bzw. Violette. Gibt man auf ein Papier mit 4-Nitrophenyldiazonium (VI) (aus 0,1% 4-Nitroanilin in Bzl., HCl-Dämpfen u. einem Dampfgemisch des Methylalkohols, A. mit HCl mit einigen Krystallen NaNO₂) etwas der Analysenlsg. u. behandelt mit Pyridindämpfen, entsteht bei Vorhandensein von III eine Violettfärbung, die durch HCl-Dämpfe ins Rotviolette übergeht. II gibt in diesem Fall nur schwache Gelbfärbung, die durch HCl unverändert bleibt (vgl. Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 1. [1946.] 265). Chinondibromdäimid (VII)-Papier (hergestellt aus 0,1% p-Phenylendiamin in Bzl., Behandeln mit Br-Dämpfen u. NH₃) gibt mit III bei Einw. von NH₃ eine rotbraune Färbung, die in Ameisensäuredämpfen blaugrün wird. IV wird an der Gelbfärbung mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd in HCl-Dämpfen u. an der Bldg. des rotvioletten Azofarbstoffes aus VI erkannt. Letzterer wird weder durch NH₃ noch durch HCl verändert. Mit VII wird keinerlei Farbkr. erhalten. Durch Kochen mit Basen bildet sich aus V Dimethylamin, das entweder mit Phenolphthalein nachgewiesen wird oder mit VI unter Bldg. eines gelben Farbstoffes (vgl. Бюллетень Всесоюзного Химического Общества Имени Д. И. Менделеева [Bull. allruss. chem. Mendelejew-Ges.] 1940. Nr. 8. 32). Mit CuSO₄ entsteht in saurer Lsg. beim Kochen eine graubraune Färbung, die auch durch Nacheinanderdampfen von 5%ig. CuSO₄-Lsg. u. einer V-Lsg. in einer Porzellanschale auftritt. Mit VII-Papier gibt V-Lsg. eine gelbbraune Färbung. Schm. man weniger als 1 mg von V mit ca. 0,3 g Harnstoff u. erhitzt weiter 1—2 Min. nach dem Auftreten der smaragdgrünen Färbung, ohne daß Trübung eintritt, so gibt die Lsg. der Schmelze in 2—3 cm³ W. die Rhodanidreaktion. S u. Mercaptobenzothiazol (Captax) geben diese Rk. nicht. (Заводская Лаборатория [Betriebslab.] 14. 787—89. Juli 1948. Iwanowo, Chem. Technol. Inst.)

188.7248

Sponge Rubber Products Co., Shelton, Conn., übert. von: Anselm Talalay, New Haven, Conn., V. St. A., *Herstellung von netzartigem Material*. Kardierte Wolle (auch gekräuselte Zellwolle oder Caseinfaser) wird zuerst von der einen u. dann von der anderen Seite mit Kautschukmilch (I) besprüht u. getrocknet, schließlich in I getaucht u. wieder getrocknet. Eine Anzahl solcher Schichten wird aufeinandergelegt u. mit I verklebt u. in der Form vulkanisiert. Statt I kann man Neopren-, Buna- oder Regeneratlatex anwenden. Die Wolle kann entfettet u. mit Netzmittel behandelt sein oder mit Koagulationsmittel überzogen werden. Verwendung der MM. für Möbelpolster u. als Erschütterungsdämpfer. (A. P. 2 455 534 vom 26/1. 1946, ausg. 7/12. 1948.)

811.7229

Bell Telephone Laboratories Inc., New York, N. Y., übert. von: Carl J. Frosch, Chatham, N. J., V. St. A., *Vulkanisierte kautschukartige Polyester* durch Härten eines viscosen gummiartigen Glykol-KW-stoffdicarbonsäurepolyesters, in dem die 2 OH des Glykols sek. Alkoholgruppen sind, die 2 OH-substituierten C je mit einem Alkyl verbunden sind, das durchschnittliche Mol. des Polyesters pro 100 Ester, OH u. COOH 98 Ester u. weniger als 5 olefin. Bindungen pro 100 Atomen in der linearen Esterkette enthält, sofern man keine Vernetzung zwischen den Moll. an den ungesätt. Bindungen annimmt, mit 0,5 bis 5 Gewichts-% Benzoylperoxyd. — Ein Gefäß mit 4,7 g symm. Dimethyläthylenglykol, 10,1 g Sebacin säure u. 0,001 g ZnCl₂ wird im unteren Teil bei 190° gehalten, so daß W. aus dem Gefäß entweicht, das Glykol aber teilweise zurückfließt. Durch die Reaktionsmischung wird trockener H₂ geleitet. Nicht krystalline, extrem viscose bernsteinfarbene Fl. nach 160 Stdn., die auf der kalten Walze 10 Min. mit 4 Gewichts-% fein verteiltem Benzoylperoxyd u. 100 Gewichts-% Fe₂O₃ (Mapico 297) gemischt u. 5 Min. in der Form bei 120° zu 0,05 Zoll starken Fellen gehärtet wird. — Enthält das Mol. mehr als 5 olefin. Bindungen pro 100 Atome in der linearen Kette, so vulkanisiert man zweckmäßig mit S, gegebenenfalls unter Zusatz eines Vulkanisationsbeschleunigers. — Man erhitzt eine Mischung aus 363,3 g Sebacin säure, 19,6 g Maleinsäureanhydrid u. 223,5 g symm. Dimethyläthylenglykol mit 9,4 g Phenyl- α -naphthylamin u. 0,4 g ZnCl₂ 20 Stdn. bei 200° in einem mit bei 110° gehaltenen Rückflußkühler versehenen Gefäß unter Durchleiten von trockenem H₂. Man entfernt den Kühler u. heizt 20 Stdn. bei 6 mm Hg unter H₂-Durchleiten. Teilweise gelierte extrem viscose Fl., von der 100 (Teile) mit 75 Kalvan (ultrafein gefälltes CaCO₃), 3 S u. 1 Tetramethylthiuramdisulfid 30 Min. bei 150° zu dünnen Fellen vulkanisiert werden. Gute Zugfestigkeit, Elastizität u. Verseifungsfestigkeit. (A. P. 2 448 584 vom 24/11. 1943, ausg. 7/9. 1948.)

811.7237

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Marcel Billot, *Klassifikation der Gerüche*. Einteilung der Gerüche in neun Gruppen für den Parfümeriefachmann. (Ind. Parfümerie 3, 87. März 1948.) 259.7260

F. Caujolle und P. Couturier, *Die Löslichkeit pflanzlicher ätherischer Öle und ihrer Bestandteile in den wässrigen Lösungen von Natriumthymolat*. Wss. Lsgg. von pflanzlichen Ölen (äther. Ölen) u. ihrer einzelnen Bestandteile besitzen bedeutendes techn. Interesse. Konz. wss. Lsgg. von Natriumthymolat (Lösungsm. T) lösen diese Öle um so besser, je weniger Terpene sie enthalten. Hieraus werden verschied. analyt. u. techn. Anwendungsmöglichkeiten abgeleitet. Angaben über die prakt. Durchführung von analyt. Bestimmungen im Schüttelzylinder von 10 cm³ u. die Auswertung im Diagramm (Zypresse, Lavendel, Nelke u. Rosmarin). Entterpenierung von Ölen. Darst. von reinem Thymol u. Carvacrol aus zusammengesetztem Thymianöl. (Ind. Parfümerie 3, 240—44. Aug. 1948.) 259.7266

Sébastien Sabetay, Georges Igolen und Claire Monod, *Über die Phenole aus dem Öl der Resedaabläuten (Reseda odorata)*. (Vorl. Mitt.) Als Beitrag zur Kenntnis der Bestandteile des Resedaöls, über die in der Literatur keine genauen Angaben sind, untersuchen Vff. einen Resedaextrakt der Fa. CHRIS mit folgenden Eigg.: D. 1,005, F. 26°, OH-Zahl (I.A.) 56, Veresterungszahl (I.E.) 117. Nach Dest. mit Diäthylenglykol, Verdünnung, Aussalzung u. Extraktion wird die eigentliche Duftfraktion mit folgenden Eigg. erhalten: gelbes, halbf. Öl mit Paraffinkristallen; mit FeCl₃ Braunfärbung (Phenol), SbCl₅ Rotbraunfärbung (Doppelbindungen), BEZSSONOFF-Reagens Blaufärbung (Eugenol); OH-Zahl 56, Veresterungszahl 95, JZ. nach KAUFMANN 73,7, OCH₃ nach ZEISEL 0,19%, 0,3900 g Oxim verbrauchen 0,70 cm³ n/2 KOH. Ggw. von S u. N; S nach KAHANE (Sulfo-perchlorsäure) 0,89%. — Die Vakuumfraktion enthält eine Mischung fester u. fl. Fettsäuren. Die fl. Fraktion mit Caprylgeruch enthält eine Säure, deren Amid bei 99° schmilzt. Die festen Säuren besitzen einen F. von 61—62°, *p*-Bromphenylacetylderiv., F. 84°. — Die mit 4%ig. KOH extrahierten u. mit CO₂ ausgeschiedenen Phenole besitzen starken Ledergeruch; die Vakuumdest. gibt 2 Fraktionen: Kp.₁₃ 80—83° (I), n_D²⁰ = 1,5336, Ledergeruch, Blaufärbung mit FeCl₃ u. Kp.₁₂ 108—155° (II), Pfeffergeruch, Blaufärbung mit BEZSSONOFF. Das Benzoat von I gibt aus A. keine Depression mit Phenylbenzoat, I enthält also Phenol. Über das Benzoat von II wird Eugenol nachgewiesen. Es werden ferner bedeutende Mengen von Paraffinen gefunden, F. aus A. 54°, JZ. 0. Die Vakuumdest. der phenolfreien Säuren u. Carboxylderivv. ergibt 2 Fraktionen, Kp.₉ 70—135° (III) u. Kp.₉ 140—195° (IV). Aus IV konnte nicht mit Sicherheit das Phenyläthylsenevol gewonnen werden, während dies bei III der Fall war. (Ind. Parfümerie 3, 85—86. März 1948.) 259.7266

Jean Sfiras, *Untersuchungen über das Lavandinöl, Grundstoff für die Riechstoffindustrie, seine technischen Anwendungen von 1941—1944*. Das in Ausbeuten von 1—1,25%

aus Lavandinblüten durch Wasserdampfdest. gewinnbare Öl enthält ca. 45% freies u. ca. 20% in Esterform gebundenes *Linalool*. Dies macht es zu einem wertvollen Austauschstoff für Lemongras- u. Citronenöl, Hauptquellen für Citral u. Oxycitronellal, die als Grundstoffe für bekannte Riechstoffsynthesen wichtig sind. (Ind. Parfumerie 3. 344—52. Nov. 1948.) 407.7266

—, *Präparate für die Haar- und Kopfhautbehandlung*. Der Überblick befaßt sich u. a. bes. mit den sogenannten „Haar-Tonica“, die mit ihrem Geh. an wertlosen oder gar schädlichen Stoffen (z. B. Sulfonamide, Hormone, Vitamine) keinerlei Wrkg. auf Kopfhaut u. Haarwuchs haben. (J. Amer. med. Assoc. 139. 840—44. 26/3. 1949.) 149.7284

Karl Bergwein, Brillantine. Brillantine läßt sich in 3 Formen herstellen: 1. Brillantine auf Fett- bzw. Mineralölbasis, 2. äthylalkoholhaltige u. 3. Emulsions-Brillantinen. Bei 1. wird zwischen fester, fl., kryst., transparent-viscoser, salbenartiger u. Stangenbrillantine unterschieden. Für die einzelnen Arten werden Rezepturen u. Färbvorschriften angegeben. — Die äthylalkoholhaltigen Brillantinen werden in nicht homogene (Schüttel-) u. homogene alkoh. Brillantinen unterteilt. Für beide sowie für die Emulsionsbrillantinen werden Arbeitsvorschriften gegeben. Schließlich wird die Herst. von Haarfixativen auf Pflanzenschleimgrundlage beschrieben. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 83—84. April. 107—08. Mai 1948. Leipzig.) 355.7284

Adolf Schnitzler, Dauerwellen in USA. Die in den USA üblichen 3 Dauerwellensysteme werden beschrieben: 1. Dauerwellen mit App., wobei die Haare unter Spannung gewickelt, mit Erweichungspräp. getränkt u. elektr. gekocht werden; 2. Dauerwellen ohne App., die statt durch elektr. Heizung vermittels sogenannter Thermosachets (diese enthalten bei Benetzung mit W. Wärme entwickelnde Chemikalien) erzeugt werden u. 3. kalte Dauerwelle; hierbei werden die Haare spannungslos bei Zimmertemp. mit Erweichungspräp. aus S-haltigen, stark keratolyt. wirkenden organ. Chemikalien behandelt. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 131—33. Juni 1948. Geesthacht-Krömmel a. d. Elbe.) 355.7284

XV. Gärungsindustrie.

E. Schild, Neuere Erkenntnisse der physikalischen Chemie und ihre Anwendung in der Bierbrauerei. Ausführliche Darst. der Theorie der Redoxpotentiale, die auf Grund der Laboratoriumsexperimente beruht ist, eine wichtige Rolle im Hinblick auf chem. Haltbarkeit u. Qualität des Bieres zu spielen. Hinweis auf notwendige Überprüfung der Erkenntnisse in der Praxis durch Versuchssude. — Literaturzusammenstellung (Brauwelt 1948. 145—49. 1/15. 4. 177—79. 29/4. Weihenstephan-München, T. H., Inst. für chem.-techn. Analyse.) 163.7550

Hermann Fink, Die Brauerei als Glied in der Ernährungs- und Futterwirtschaft. Ausführliche Darst. der biochem. Rkk. u. Stoffumwandlungen, wie sie beim Brauprozess eintreten, u. ihres Einfl. auf die Stoff- u. Kalorienbilanz sowie den Ausnutzungsgrad der Nährstoffe. Vf. weist nach, daß lediglich die Atmung in stofflicher u. kalor. Hinsicht negativ ist (Mälzen), daß aber Hydrolyse (Maischen u. Würzekochen) sowie die Gärung auf Grund exakter thermochem. Unterss. zu einer Verdichtung oder Anreicherung von Energie führen. (Brauwelt 1948. 157—60. 29/4. Kulmbach.) 163.7550

Kurt Seidel, Rückblick auf zehnjährige Erfahrungen in der Heißtrubentfernung durch Separatoren. Ausführlicher Bericht über die Probleme u. techn. Entwicklungen bei der Heißseparierung von Bierwürze zur Entfernung des unerwünschten Heißtrubes. Wesentlich dabei ist die Zuführung von steriler Luft zur heißtrubfreien Würze, wodurch die Aufnahme von O₂ gewährleistet ist. (Brauwelt Ausg. B 1949. 53—56. 27/1.) 163.7550

—, *Anwendung von Zentrifugen und Plattenapparaten in der Brauerei.* Bericht über verschied. Möglichkeiten, die genannten Apparate im Bierwerdeprozeß zu verwenden. Eingehend wird das Klären u. Kühlen von Bierwürze u. das Zentrifugieren von Bier besprochen. (Brauerei 2. 73—74. 8/5. 1948.) 163.7550

W. Bender, Würzekühler in Brauereien. Besprechung eines neuartigen Kühlers aus Niroblechen mit 18% Cr u. 8% Ni, der prakt. unbegrenzt haltbar ist mit Ausnahme bei Verwendung einer chloridhaltigen Kühlsole. Weitere Vorteile werden angeführt. (Brauwelt 1948. 131. 1/15. 4.) 163.7550

I. Janensch, Nur reinen Alkohol beim Verdampfen von Formalintabletten verwenden! Hinweis auf die unangenehmen geschmacklichen Auswirkungen bei Verwendung von donaturiertem A. zum Verdampfen von Formalintabletten zwecks Faßdesinfektion. (Brauerei 2. 74. 8/5. 1948. Berlin, Biol. Labor. der Vers.- u. Lehranstalt für Brauerei.) 163.7550

W. Wellhoener, *Die Mitverarbeitung von Süßstoff, Schaummitteln, synthetischen Farben usw. bei der Herstellung von Bierersatzgetränken*. Ausführliche Besprechung der Arbeitsweisen u. der dabei möglichen Schwierigkeiten. Zahlreiche Hinweise auf prakt. Betriebserfahrungen. (Brauwissenschaft 1948. 75—78. Nov.) 163.7550

Georg Haeseler, *Bericht über die Analysentätigkeit des Forschungsinstituts für Technologie der Essigfabrikation in den Jahren 1945/47*. Wiedergabe von Untersuchungsergebnissen von allgemeinerem Interesse. (Branntweinwirtschaft 2. 97—100. 1. Aprilheft 1948.) 163.7564

Hans Leberle, *Abriß der Bierbrauerei*. 2. verb. Aufl. Stuttgart: Enke, 1949. (VII + 187 S.) gr. 8° DM 14.80.

Karl Münderl, *Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten des Zeiss'schen Eintauchrefraktometers im Brauereibetriebslaboratorium*. 2. erw. Aufl. Nürnberg: H. Carl, 1949. (63 S. m. Abb.) 8° = Angewandte Brauwissenschaft. Bd. 1. DM 3,20.

[XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

H. Serger, *Erfahrungen bei der Verwendung zinnloser Konservendosen für Gemüse- und Obstkonserven*. Zinnlose Dosen stellen einen vollen Ersatz für die meisten neutralen Gemüsekonserven dar. Für säurehaltige Gemüse oder Obst sind sie nicht brauchbar bzw. nur für kurze Lagerdauer. Die früher angewandete Lackierung wird heute durch Kunstharze ersetzt. (Arch. Metallkunde 2. 320—22. 1948. ausg. 15/1. 1949.) 382.7600

Theodore L. Olive, *Ein neues Verfahren der Gefrierkonzentrierung*. Das Verf. bezieht sich auf Obstsaft, Milch, Kaffee-Extrakt u. ähnliche Produkte. Es besteht zur Hauptsache darin, daß die Lsgg. stufenweise in getrennten Behältern abgekühlt u. die entstehenden Eiskristalle jedesmal entfernt u. in den vorhergehenden Behälter befördert werden. Auf diese Weise wird das Entstehen eines pastenartigen Gemisches aus Fl., Eis- u. Zuckerkristallen vermieden. Die Kühltemp. betragen z. B. bei Apfelsinensaft —3°, —10° u. —30°. — 1 Diagramm, 1 Abbildung. (Food Ind. 20. 82—83. Okt. 1948.) 121.7706

W. J. Corbett, *Pulverförmige Gemische zur Herstellung von Sahneis*. Zur Gewinnung eines pulverförmigen Gemisches für die Herst. von Sahneis, das für den Überseeversand geeignet ist, wird Milch mit Zucker, Fett, Stabilisatoren u. den sonstigen üblichen Bestandteilen gemischt, homogenisiert u. einer Sprühtrocknung unterworfen. Das Endprod. soll mindestens 96% feste Bestandteile enthalten u. höchstens 2,25% W. u. 1% Stabilisator. Der Geh. an Milchpulver soll 54,5% betragen, der an Fett 27% u. der an Proteinen 11,75%. Es wird in N₂-gefüllte Metallbehälter verpackt. (Food Ind. 20. 96—99. April 1948. Rockford, Ill., Dean Milk Co.) 121.7728

G. Wilharm, *Betrachtungen über die Ursachen fehlerhafter Butterwasserbestimmungen im Molkereibetrieb*. Der %-Satz fehlerhafter Butterwasserbestimmungen in Molkereien ist recht groß. Die Ursache wird vor allem in dem Zustand u. der mangelhaften Pflege der Butterwasserwaagen gesucht. Der Wasserverlust der Würfel auf dem Transport bleibt innerhalb der Fehlergrenze von 0,3%. Nur bei geformter Butter, wo die Oberfläche relativ größer ist, spielt die Verdunstung eine Rolle. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 115—16. 10/2. 1949. Hohenheim, Landwirtschaftl. Hochsch., Inst. für landwirtschaftl. Technologie.) 168.7849

G. Métayer, *Neue Bestimmungsmethode für Nicotin in Nicotinsulfat und in Tabakblättern*. Volumetr. Schnellverf. zur Nicotinbest. in trockenem Probenmaterial durch Alkalisieren, Abdest. mit Glykol u. anschließendes Titrieren: Man gibt das Nicotinsulfat bzw. die fein geschnittenen Tabakblätter (in fermentiertem oder unfermentiertem Zustande) in einen Destillierkolben u. setzt KOH zu. Dann setzt man äthylisiertes Glykol zu, heizt kurz vor u. geht dann auf dem Ölbad zwecks Austreibung der in der ersten Rk. gebildeten Amine auf 120—140°. Hiernach dest. man unter wiederholtem Zusatz von Glykol u. unter Einhaltung bestimmter Bedingungen (vgl. Original) bei 180—200°. Man titriert das Nicotin mit n/20-H₂SO₄ in Ggw. von Bromkresolpurpur, Methylrot oder „Indicateur P. Fleury“ (Gemisch von Methylenrot, NaOH u. Methylenblau) als Indikatoren. — Mit der beschriebenen Meth. konnten mit Ausnahme der Tabaksorte Nijkerk bei allen Tabakarten konstante Werte erzielt werden. (Chim. analytique 30. 109—13. Mai 1948.) 401.7830

General Foods Corp., New York, N. Y., übert. von: John T. R. Nickerson, Wakefield, Mass., V. St. A., *Einfrieren von Grapefruits*. Zur Vermeidung des üblen Geruchs, der beim Einfrieren von Grapefruits (Pampelmusen) stets auftritt, u. dessen Reaktionsmechanismus noch unbekannt ist, wird das Fruchtfleisch mit *Alkylestern von Kaffeesäure*, C₆H₃(OH)₂-CH=CH-COOH mit weniger als 7-C-Atomen im Alkylrest oder mit *Alkylestern von*

Hydrokaffeensäure mit weniger als 11 C-Atomen im Alkylrest behandelt. Es werden Ester von geradkettigen, verzweigten, prim., sek. oder tert. Alkoholen in Mengen von 0,02 g auf 1 lb. Fruchtfleisch angewandt, vorzugsweise der Äthylester, den man, mit Kristallzucker gemischt, zusetzt, z. B. zu 12 oz. in Scheiben geschnittenen Früchten, 4 oz. 55%ig. Zuckersirup, der 0,02 g Äthylester von Kaffeensäure enthält; dann werden sie sofort gefroren. (A. P. 2 437 752 vom 29/1. 1945, ausg. 16/5. 1948.) 805.7689

Western Frozen Foods Co., Fresno, Calif., übert. von: Orville Lee Moulthrop, Selma, Calif., V. St. A., *Vorbehandlung von Gemüse vor dem Einfrieren*. Damit gefrorenes grünes Gemüse beim Wiederauftauen seine Farbe unverändert beibehält, wird es vor dem Einfrieren auf einem Transportband zunächst gewaschen, dann mit 20–30%ig. NaCl-Lsg. von 100–130° F 40–42 Sek. lang besprüht, in diesem Zustande 2–4, höchstens 5 Min. mit Dampf blanchiert, in eine Kühlzone geleitet, mit W. von 40° F besprüht u. schließlich tiefgefroren. (A. P. 2 437 859 vom 25/6. 1945, ausg. 16/3. 1948.) 805.7691

Libby, McNeil & Libby, Chicago, Ill., übert. von: David Childs, Albert E. Braun und James Hanson, Sunnyvale, Calif., V. St. A., *Einkochen von Tomaten*. Die Oberhaut der Früchte wird vorm Einkochen entfernt u. die darunterliegende Schicht „gehärtet“, so daß die Tomaten beim Einkochen ihre Form behalten. Diese Vorbehandlung wird durch 15–60 Sek. langes Eintauchen in eine 60%ig. CaCl₂-Lsg. von 270–310° F ausgeführt, dann werden die Tomaten mit einem scharfen Wasserstrahl besprüht, worauf sich die Haut bis auf geringe Reste an der Stielansatzstelle ablöst. Das anschließende Einkochen wird in der üblichen Weise ausgeführt. (A. P. 2 437 937 vom 29/3. 1946, ausg. 16/3. 1948.) 805.7691

Suzanne Mabel Lavinia Tritton, Loughton, England, *Herstellung von Trockeneipräparaten* für Bäckerei- u. Konditorbedarf. 100 (Teile) Frischei werden mit 1 Pektin oder mit $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Pektin u. 1–2 Zucker innig gemischt u. dann bei ca. 47°, gegebenenfalls im Sprühvert., getrocknet. Es können aber auch 100 Trockeneipulver mit 2 Pektin gemischt werden. Die M. hat bessere Schlagfähigkeit als n. Trockeneipräparate. (A. P. 2 452 506 vom 5/9. 1945, ausg. 26/10. 1948. E. Prior. 9/10. 1944.) 823.7755

* N. V. Scholtens Aardappelmeelfabrieken, übert. von: M. C. Groen und F. L. P. Krizkovsky, *Trockenmilchpräparat*. Magermilch wird eingedampft, angesäuert u. mit 25% Kartoffelstärke gemischt. Dann wird vollständig zur Trockne verdampft, der Rückstand auf heißen Walzen getrocknet u. gemahlen. Das Endprod. kann leicht mit W. gemischt u. zu Schaum geschlagen werden. (Holl. P. 60 988, ausg. 15/4. 1948.) 805.7757

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

E. Schlenker und J. Gnädinger, *Mono- und Diglyceride in Industriefetten*. Die VZ. von industriellen Fetten ergibt bei Ausbeuteberechnungen unbefriedigende Resultate, die sich aus dem Vorhandensein von Mono- u. Diglyceriden erklären lassen. Diese werden unter dem Einfl. hoher Temp. durch freie Fettsäuren zu Triglyceriden reesterifiziert, so daß bei der Dest. ein scheinbarer Verlust von Fettsäuren auftritt. Es werden Verss. beschrieben, die vorst. Anschauung bestätigen sollen. (J. Amer. Oil Chemists' Soc. 1947. Nr. 7. Marseille. Ref. nach Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 150–51. Juli 1948.) 355.7892

C. P. A. Kappelmeier, *Wesentliches über den chemischen Prozeß der Dehydratisierung von Ricinusöl*. Bei der analyt. Kontrolle von Mustern dehydratisierter Ricinusöle wird beobachtet, daß die nach üblicher Meth. bestimmten VZZ. sich nicht vergrößerten, wie erwartet werden mußte, sondern im Gegenteil bedeutend abnahmen. Da vermutet wurde, daß sich bei der Dehydratisierung des Ricinusöls schwer verseifbare Prodd. bilden, wurde die Verseifung an Stelle der üblichen 30 Min. auf 6 Stdn. verlängert. Hierdurch wurde tatsächlich eine geringe Erhöhung der VZ. gegenüber unbehandeltem Ricinusöl festgestellt. Die schwerere Verseifbarkeit wird durch Bldg. eines inneren Esters der sek. Alkoholgruppe der Ricinolsäure erklärt. Das abgespaltene W. veranlaßt wieder eine teilweise Hydrolyse des Öles. Die innere Veresterung hat zur Folge, daß dadurch die betroffenen Hydroxylgruppen der Ricinolsäure blockiert werden u. für eine weitere Dehydratisierung zunächst nicht mehr angreifbar sind. Da außerdem bei diesen Rkk. freie Hydroxylgruppen (von den Glyceriden stammend) auftreten, die in dem Ausgangs-Ricinusöl nicht vorhanden waren, kann die Hydroxylzahl des dehydratisierten Ricinusöls nicht als sicheres Maß für das Fortschreiten der Dehydratisierung gelten. Um hierbei den Einfl. der Hydroxylgruppen des Glycerins auszuschließen, wird die Hydroxylzahl nicht mehr vom Öl, sondern von den Methylestern der vorher durch vollständige Ver-

seifung des zu untersuchenden Prod. enthaltenen Fettsäuren bestimmt. In einer Tabelle wird gezeigt, daß die Hydroxylwerte der Methylester dehydratisierter Öle bedeutend höher sind als die der Öle selbst. Dies wird als Beweis für die Existenz blockierter Hydroxyle u. damit der erwähnten inneren Veresterung angesehen. Insgesamt fallen natürlich mit fortschreitender Dehydratisierung die Hydroxylzahlen sowohl der Öle selbst als auch die der Methylester. Unbehandeltes Ricinusöl zeigt übrigens genau wie sein Methylester dieselbe OH-Zahl 161. Ebenso bleibt die VZ. 180 unbehandelten Ricinusöls nach ½ Stde. u. nach 6 Stdn. unverändert. Hieraus wird geschlossen, daß unbehandeltes Ricinusöl nur freie u. keine blockierten OH-Gruppen enthält. Unterss. von Handelsprodd., bei denen die Öle eine höhere OH-Zahl hatten als ihre Methylester, können nur so gedeutet werden, daß diesen Ölen zur Verringerung der SZ. mehrwertige Alkohole (Glycerin, Pentaerythrit oder ähnliche) angelagert wurden. Bei Verss. über den Einfl. von Vakuum auf die fortschreitende Dehydratisierung wird festgestellt, daß auch bei einem im Vakuum hergestellten Ricinusöl die OH-Zahl bedeutend niedriger ist als beim entsprechenden Methylester. Also ist die Dehydratisierung im Vakuum keine Garantie für eine quantitative Wasser-Abspaltung in der Ricinolsäure, vielmehr enthält das Endprod. auch hierbei in bedeutendem Maße blockierte Hydroxyle. Aus den Destillaten konnten Önanthaldehyd u. Undecylensäure isoliert werden. (Chim. Peintures 11. 342—48. Nov. 1948. Sassenheim, Sikkens Lakfabrieken.) 437.7894

Josef Hetzer, *Vergleich von Zink mit Zinkoxyd als Spaltnittel bei der Autoklavenspaltung*. Vf. berichtet über seine Verss. der Autoklavenspaltung von *Palmkernöl* vermittels Zn-Staub bzw. ZnO als Spaltnittel. Die Farbe der durch Spaltung mit Zn erhaltenen Fettsäuren ist zwar heller als die entsprechende aus der Spaltung vermittels ZnO, letzteres ergibt jedoch den höheren Spaltgrad (u. dementsprechend höhere Glycerinausbeute) u. niedrigere Spaltkosten. Ein Gemisch von Zn-Staub u. ZnO führt zu Resultaten, die zwischen den Spaltungen mit Zn u. mit ZnO liegen. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 172—73. Aug. 1948.) 355.7908

Edmund Walter, *Die Waschkontrolle. Bedeutung, Durchführung, Ergebnisse*. Aufschluß über die Beeinträchtigung des Waschgutes durch das Waschen liefert nur das Mitwaschen von Probestreifen, deren physikal. u. chem. Eigg. vor u. nach einer Anzahl von Wäschen bestimmt werden. Man wählt Probestreifen aus Baumwolle, Baumwollmischgewebe 80/20, Reinleinen oder Reinzellwolle in Leinwandbindung. Vf. macht Angaben über das Ergebnis von 1150 Waschkontrollen u. weist auf die Ursachen hoher Festigkeitsverluste (Bleichen, Alkalität, mechan. Schädigung, hartes W., Fehler im Waschlottenverhältnis, Kochen, schlecht gelöste Waschkalkalien u. Bleichmittel) der Wäsche hin. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1948. Nr. 2. 7—11. Februar.) 149.7918

Oskar Oldenroth, *Zur Frage der Spültechnik*. Die Verss. des Vf. zeigten eindeutig, daß zum Spülen der Wäsche ausschließlich weiches W. genommen werden muß. Nimmt man die üblichen 6 Spülbäder u. davon nur für die beiden ersten Bäder weiches W., so schützt dies die Wäsche vor dem Vergrauen nicht. Ob mit heißem oder kaltem W. gespült wird, macht keinen Unterschied. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie. 1948. Nr. 4. 10—11. April. Krefeld.) 149.7918

J. A. van der Hoeve, *Die Analyse textiler Hilfsmittel*. Gegenstand der Ausführungen ist die Aufstellung eines neuer Syst. der qualitativen Best. textiler Wasch-, Netz- u. Emulgierungsmittel. Die bisher auf diesem Gebiet bekannt gewordenen Arbeiten werden einer krit. Diskussion unterzogen. Vf. hat eine Reihe neuer Prüfmethode eingeführt, wie z. B. die Resolin B-Solidogen BSE-, die KJ₂, die Ammoniumkobaltthiocyanat-, die Chlorantinlichtbraun BRLL-, die Diazo- u. die Jodstärkeprüfung, ferner die Prüfung durch alkal. Dest., durch Erhitzen sowie die Prüfung durch Erhitzen mit Säure. Beschrieben wird ein schemat. Analysengang für die qualitative Unters. der textilen Hilfsmittel. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 649—60. Sept./Okt. 1948. Enschede, Labor. of Nico ter Kuile and Sons, N. V.) 104.7942

Lever Brothers Co., Cambridge, übert. von: Louis H. Libby, Boston, und Lloyd F. Henderson, Reading, Mass., V. St. A., *Ausschmelzen von Glyceridfetten aus tierischen Fettstoffen*, z. B. aus Rinderfett, Schweinefett oder Knochen, durch Erhitzen in Ggw. von fein verteiltem *Kieselsäurehydrat*. Davon werden etwa 0,1—5,0% zugesetzt. Es wird dabei ein Fett von verbessertem Geruch u. Geschmack u. von guter Farbe gewonnen. (A. P. 2455374 vom 26/4. 1945, ausg. 7/12. 1948.) 808.7897

Armour and Co., Chicago, Ill., übert. von: Ralph H. Potts, La Grange, Ill., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur fraktionierten Destillation von Fettsäuren*, wobei eine Vorfractionierung unter Zuleiten von Wasserdampf in einer kleineren Kolonne u. danach

die Hauptfraktionierung in der großen Kolonne unter vermindertem Druck mit oder ohne Zuführung von Wasserdampf stattfindet. — Dabei werden z. B. rohe Baumwollsaatfettsäuren (80—95% freie Fettsäuren) durch Fraktionieren in gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren zerlegt. Das Hauptprod. ist Stearinsäure. — Zeichnung. (A. PP. 2 450 611 vom 9/10. 1939 u. 2 450 612 vom 10/2. 1945, beide ausg. 5/10. 1948.) 808.7913

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

B. K. Chakrabarti und C. R. Nodder, *Einiges über die gewundene Fibrillarstruktur vegetabilischer Fasern*. Die Fibrillen in der Zellwand der Jutfaser sind in gewundener Form, also im Winkel zur Faserlängsachse, u. zwar im Sinne der Z-Zwirnung angeordnet. In der Zellwand der Flachfaser liegen die Verhältnisse umgekehrt. Je nach dem nun die Fasern einen zusätzlichen Links- oder Rechtsdraht erhalten, werden sich die technolog. Eigg. dieser Fasern ändern. Untersucht wurden die Drehbruchfestigkeit, die Torsionssteifheit sowie der Durchmesser des Faserbündels, u. zwar in Abhängigkeit vom S- u. Z-Draht. Die Ergebnisse werden besprochen. (Nature [London] 163. 19—20. 1/1. 1949. Kalkutta, Indian Central Jute Committee.) 104.7968

R. Haller, *Über Elementarstrukturen der pflanzlichen Zellwand*. Die Beobachtungen WIESNERS (Wien 1892) über den Zerfall pflanzl. Zellwände zu Dermatosomen durch Behandlung mit verd. Säuren bei 50—70° u. nachfolgender Einw. von konz. Schwefelsäure oder Natronlauge hat Vf. mit abgewandelten Methoden nachgeprüft. Er konnte die Aufspaltung der Wände des Baumwollhaares in Fibrillen u. deren Zerfall in feine körnige, stark lichtbrechende Teilchen beobachten, die in einer gallertartigen Masse liegen. Für den Zerfall der Fasern eignen sich Verff. mit reinen Oxydationswrkkg. nicht, sondern solche mit Säurewrkkg., bes. in der Wärme. Das beste Resultat ergab sirupöse Phosphorsäure bei 70—73°, Anfärbung mit alkoh. Jodlg. u. Beobachtung in Schwefelsäure (D. = 1,535). Die Körnchen sieht Vf. als ident. mit den Dermatosomen von WIESNER u. als letztes mkr. erkennbares Strukturelement an. Blaufärbung durch Jodlg. u. Anfärbbarkeit durch substanzbare Farbstoffe (Kongorot) werden als Cellulose-Rk. gedeutet. Die gallertartige Substanz, in welchen die Dermatosomen eingebettet sind, zeigt keine Pektin-Rk. mit Rutheniumrot, sondern Blaufärbung mit Jod-Schwefelsäure, Violettfärbung mit Chlorzinkjod u. Färbbarkeit mit Kongorot, so daß Vf. vermutet, daß sie der Cellulose sehr nahe steht, aber von der der Dermatosomen verschied. ist, sonst würden die Dermatosomen nicht aus ihrem Verband unverändert in Freiheit gesetzt. Vf. sieht darin die chem. modifizierte Kittsubstanz, welche die Aufgabe hatte, die Fibrillen zunächst im Lamellenverband u. dann die Dermatosomen im Fibrillenverband zusammenzuhalten. Die Dermatosomen sollen die NÄGELISCHE Micelle u. diese als letztes Bauelement der Zellwand die STAUDINGERSchen Mikromoll. enthalten. Für den Aufbau der Zellwand wird Intususceptionswachstum angenommen. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 365—71. Dez. 1948. Basel-Riehen, Sieglinweg 10.) 299.7970

P. Alexander, D. Carter und R. F. Hudson, *Behandlung von Wolle mit sauren Permanganatlösungen*. Wolle (I) wird nichtfilzend, wenn man sie mit 0,25—1%ig. Kaliumpermanganatlgg. (II) in 3%ig. H₂SO₄ 1—5 Min. behandelt. Beim sauren Waschen u. Walken filzt mit II behandelte I, ein Befund, der mit der modernen Filztheorie nicht zu erklären ist. Zur Entfernung von abgelagertem MnO₂ wird Bisulfit oder 3 Vol.-%ig. H₂O₂ unterhalb pH 4 verwendet. Der Cystingeh. von I fällt durch eine Behandlung mit II (0,5%ig, 25°, 2 Min.) von 10,67 auf 7,47%. Die Geschwindigkeit der Oxydation des Cystins wird durch die Diffusion bestimmt. Als Nebenrk. wird Tyrosin oxydiert, wodurch gelbe Verb. mit Indicatorreig. gebildet werden. Die elast. Eigg. der mit II behandelten I unterschieden sich nur geringfügig, auch konnte weder mkr. noch durch Scheuerfestigkeitsmessungen eine Schädigung festgestellt werden. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 152—61. April 1949. Leicester, Wolsey Ltd., Res. Dep., u. London, Imp. Coll. Science and Technol., Dep. of Inorgan. and Phys. Chem.) 285.7992

Anton W. Rick, *Holzfasersplatten*. Allg. gehaltene Ausführungen bes. hinsichtlich der Gründe, die zur Entw. der Holzfasersplatten geführt haben. Besprochen werden Fragen der Bindemittel u. der Einsatzmöglichkeiten. Auch bzgl. der Wirtschaftlichkeit finden sich Hinweise. (Bauwirtschaft 1949. 38—39. Februar.) 104.8010

Wilhelm Busch, *Neuzeitliche Papiergarne*. Überblick über die Entw., die Verwendung u. die Eigg. von Papiergarnen. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 118—19. April 1949.) 104.8032

W. I. Scharkow, W. Ss. Muromzew und G. D. Paramonowa, *Über den Mechanismus der Cellulosehydrolyse*. I. Mitt. Mit 10%ig. sd. H₂SO₄ (105°) durchgeführte Hydrolysenverss. ergaben bei gebleichter Baumwolle „Amerika“ u. gebleichter Fichten-Sulfitecellulose

(87,6% α -Cellulose) Geschwindigkeitskonstanten (K_1) bei Annahme einer monomol. Rk., die auf das Vorliegen einer leichter hydrolysierbaren Fraktion hinwies, die schon im Verlaufe der ersten Stde. in Lsg. geht. Weiterhin bleibt K_1 konstant (0,020—0,025). Versuchsdauer 6 Stunden. Menge dieser Fraktion 2,45% bzw. 2,84%. Obgleich die Sulfitecellulose 12% β - u. γ -Cellulose enthält, bleibt K_1 schon nach Lsg. von 4% des Materials konstant. Für die leicht hydrolysierbare Fraktion errechnet sich $K_1 = 0,756$. Ein mit *Cellulose* durchgeführter Vergleichsvers. ergab $K_1 = 3,1$. Die Cellulosebindung wird fast 140 mal schneller gespalten als die analoge Glucosidbindung in der schwerer hydrolysierbaren Fraktion der Cellulose. Ein nach KENYON oxydiertes Präp. aus gebleichter Baumwolle besaß eine schwerere Hydrolysierbarkeit als das Ausgangsmaterial, es bestand zum größten Teil aus Polyglucuronsäure. Hydrolyse mit 10%ig. H_2SO_4 ergab $K_1 = 0,038$; Vff. hatten eine viel größere Geschwindigkeit erwartet. Ein aus *Viscose* gewonnenes KENYON-Präp. zeigte mit dem Ausgangsmaterial prakt. ident. K_1 -Werte (0,040—0,050). Von Vff. werden die verschied. Hydrolysegeschwindigkeiten auf Strukturunterschiede der Cellulosematerialien zurückgeführt, die eine verschied. Zugänglichkeit des Hydrolysemediums bedingen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1037—44. Okt. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. der Hydrolysenindustrie.) 146.8044

W. I. Scharkow, G. D. Paramonowa und M. N. Klikaschewa, *Über den Mechanismus der Cellulosehydrolyse*. II. Mitt. *Der Gehalt an der leicht hydrolysierbaren Fraktion in verschiedenen Cellulosepräparaten*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. weisen eine starke Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von *Cellulose*-Präp. von der Art ihrer Trocknung nach. So ergab eine bei 90° getrocknete *Sulfitecellulose* nach 6std. Behandlung mit 10%ig. H_2SO_4 einen Reduktionswert entspr. 14% Glucose, nach Trocknung bei 20° jedoch von nur 10,3%. Aus dem 1. Präp. durch Einw. 10%ig. H_2SO_4 gewonnene *Hydrocellulose* ergab nach Trocknung bei 105° 12,1% Glucose, bei 20° nur 8,2%. Durch graph. Darst. des Hydrolyseverlaufes u. Auswertung der erhaltenen Kurven erhalten Vff. Hinweise auf die Menge einer vorliegenden leichter hydrolysierbaren Form der Cellulose. Es zeigt sich, daß durch den Trocknungsvorgang diese Celluloseform freigelegt werden kann. Es handelt sich hier um nicht umkehrbare Vorgänge. Bei *Viscose* erhielten Vff. nach Trocknung bei 105° nach 6 Stdn. Hydrolyse 33,8% Glucose, bei Trocknung bei 20° nur 27%. An leichter hydrolysierbarer Fraktion findet man im 1. Fall ca. 17,5%, im 2. ca. 16%. Mercerisierung mit einer 40%ig. NaOH-Lsg. im Verlaufe 1 Stde. bei 15°, Neutralisation u. Trocknung bei 105° führt bei *Sulfitecellulose* u. der daraus erhaltenen *Hydrocellulose* zu einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit bei der Hydrolyse, bei *Viscose* hingegen zu einer erschwerten Hydrolyse. Aus *Viscosefasern* gewonnene Präp. von *Hydratcellulose* reagierten stets schwerer als die Ausgangsfaser, jedoch leichter als die Ausgangsulfitecellulose. Feuchte Präp. mit vermutlich größerer innerer Oberfläche reagierten leichter als getrocknete. Die größte Menge an leicht hydrolysierbarer Cellulose fanden Vff. bei bei 105° getrockneten *Viscosefasern*, weniger bei *Cellophan* (9,5%) u. trockener *Hydratcellulose* aus *Viscosegel* (8,6%). Zusammenfassend bemerken Vff., daß der Geh. an leicht hydrolysierbarer Cellulose in den *Hydratcellulosen* nicht mit dem Grad ihrer inneren Orientierung zusammenhängen dürfte. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1073—82. Okt. 1948. Leningrad, Holztechnische Kirow-Akademie.) 146.8044

—, *Die Rundsiebmaschine*. Polemik hinsichtlich der in der einschlägigen Fachliteratur befindlichen Ausführungen über Verbesserungen der Blattbildg. u. Erhöhung der Leistung der Rundsiebmaschine. (Wbl.Papierfabrikat. 76. 297. Dez. 1948.) 104.8044

E. G. V. Percival und Alan G. Ross, *Die Cellulose von Meeresalgen*. Vff. erhärteten die Annahme früherer Autoren (z. B. RUSSELL-WELLS, *Nature* [London] 133. [1934.] 651), daß „*Algen-Cellulose*“ (I) der Baumwollcellulose (II) ähnlich ist. Sie untersuchten die I aus *Laminaria Cloustoni*, *L. digitata* u. *Fucus vesiculosus*: die Rkk. mit *Jodchlorzink* u. SCHWEIZER'S Reagens waren wie bei II, die Hydrolyse ergab in 80% Ausbeute *Glucose*, die Darst. eines *Cellulose-octacetates* (F. 224^o) lieferte einen wichtigen Hinweis für die Anwesenheit von 1,4- β -Verknüpfungen. Letzteres wurde durch das Ergebnis der Perjodatoxydation bekräftigt. Die Mol.-Größe mit etwa 160 *Glucose*-Einheiten war viel geringer als bei II, könnte aber durch Spaltung bei der Darst. erklärt werden. (*Nature* [London] 162. 895 bis 896. 4/12. 1948. Edingburgh, Univ., Chem. Dep.) 273.8044

André Daumalt, *Faser von wollähnlichem Charakter*. Zur Herst. von Fasern nach dem *Viscose*verf. von wollähnlichem Charakter werden Spinnlsgg. von hoher Viscosität, beispielsweise zwischen 600 u. 900 (Kugelfall), gegenüber sonst gebräuchlichen Viscositäten von 25—50, u. einem Reifegrad zwischen 7 u. 13 Hottenroth verwendet. Benutzt wird ein Fällbad, das außer der H_2SO_4 (bis 160 g/Liter) mehr als die übliche Menge Na_2SO_4 u. mindestens 4% $ZnSO_4$ bei 46° enthält. Gegebenenfalls können auch andere Sulfate,

wie Al-, Mg-, NH₃-, Ni- oder Co-Sulfat verwendet werden. Gesponnen wird unter starker Abwicklung des Fadens u. einer Schleppstrecke von 75 cm. Die Ausführung des Verf. wird an Hand von 13 Beispielen demonstriert. — 3 Abbildungen. (Ind. textile 66. 47—50. Februar 1949.) 104.8048

Viktor Elsaesser, *Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens*. Teil A. Vf. behandelt einleitend ganz allg. das Kupfer-Streckspinnverf., wobei er eine Definition der Mechanik des Spinnvorganges gibt, das Spinnverf. kurz beschreibt u. sich über die Festigkeit u. die Faserstruktur äußert. Anschließend geht er dann auf die Grundlagen der Mechanik des Spinnvorganges näher ein. Im weiteren Verlaufe dieser Ausführungen werden die grundlegenden Gleichungen, die Best. der mechan. Größen des Spinnvorganges, die Meßmethoden, die Spinnbedingungen sowie die Festigkeitsbestimmungen besprochen. Weiterhin wird ein Einblick in die allg. Gesetzmäßigkeiten gegeben, aus welchen die Hypothesen der Inhomogenität der Faserquerschnittsstruktur u. die Existenz eines für die Ausldg. der Faserstruktur optimalen Koagulationszustandes folgen. Hierauf geht Vf. auf den optimalen Koagulationszustand u. die Querschnittsstruktur der Faser näher ein. In diesem Zusammenhang werden Verss. an querschnittshomogenen Fasern, die Festigkeit u. Zugspannung im optimalen Zustand sowie die inhomogene Struktur des Faserquerschnitts besprochen. Fernerhin wird auf die Verhältnisse bei der Umwandlung der Querschnittsstruktur vom optimalen Zustand bis zum Trichterende hingewiesen, u. die Beeinflussung der Struktur-bldg. durch die Höhe der Zugspannung im optimalen Zustand wird diskutiert. Es folgen dann Ausführungen über weitere Gesetzmäßigkeiten, wie die Zugspannung u. der Deformationsfaktor sowie die Abhängigkeit einiger mechan. Größen im optimalen Zustand von der Fällwassertemperatur. Weiter äußert sich Vf. über die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse. (Kolloid-Z., z. Z. verein. Kolloid-Beih. 111. 174—90. Dez. 1948. Dahlerhö.) 104.8048

R. Landgraf, *Weichmachen der Zellwolle*. Prakt. Hinweise auf das Weichmachen von Zellwolle bzw. Zellwollfäden vor dem Verarbeiten, wie Spulen, Wirken usw. Es ferner kurz über die Wasserfrage, die Präparation u. deren Herst. gesprochen. (Elektronentechnik 3. Beil. Fertigungstechn. 2. 19—20. März 1949. Neukirchen, Fa. Steuden A. G.) 104.8048

Ralph Signer und F. Warren Tauber, *Durchsichtige Folie für die Verpackung von Nahrungsmitteln*. Für die Verpackung von Nahrungsmitteln (Fleischpasten, Käse, Margarine usw.) dient eine von der VIKING CORP. (Chicago) hergestellte durchsichtige Folie („Visten“), die keinen Weichmacher enthält u. daher auf Geschmack u. Aroma nicht ungünstig wirkt. (Food Ind. 20. 96—97. 201. Juli 1948.) 121.8052

—, *Vulkanfiber, Anwendungsgebiete und Bearbeitung*. Nach einer kurzen Beschreibung des Herstellungsverf. von Vulkanfiber geht Vf. auf die Anwendungsgebiete von Vulkanfiber u. die Verarbeitung ein. (Gummi u. Asbest 1. 72. Okt. 1948.) 104.8058

Erhard Liebert, *Amerikanische Methoden für die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Papieren und anderen Verpackungstoffen*. Die beiden TAPPI-Methoden für die Best. der Wasserdampfdurchlässigkeit blattförmiger Materialien sind gravimetr. Art. Sie werden definiert als die Gewichtsmenge W., die in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit der Probe wandert, wenn die Probe eine mit einem Absorptionsmittel gefüllte Schale abschließt, die sich in bewegter Luft von 50% rel. Luftfeuchtigkeit u. 23° (erste TAPPI-Meth.) befindet. Genaue Einzelheiten über die erforderlichen Geräte u. die Durchführung der Bestimmungsmeth. werden gegeben. Die zweite TAPPI-Meth., die in Anordnung u. Ausführung im Prinzip der ersten entspricht, dient zur Best. der Wasserdampfdurchlässigkeit bei hoher Temp. (100° F [38° C]) u. hoher Luftfeuchtigkeit (90%). (Schemat. Darstellung). Die nicht gravimetr. Verf. verwenden das elektr. Hygrometer nach DUMMORE. Das von diesem entwickelte Meßverf. arbeitet mit einem Film von teilweise hydrolysiertem Polyvinylacetat, in dem eine geringe Menge LiCl enthalten ist. Angeführt werden: Die STEADY-STATE-Methode. Hier liegt die Probe zwischen einem Raum mit konstanter hoher rel. Luftfeuchtigkeit (dem Verdampfungsraum) u. einem kleinen Raum mit veränderlicher Luftfeuchtigkeit. Dieser steht durch einen veränderlichen Diffusionswiderstand mit einem größeren Raum, z. B. dem Prüfraum (Absorptionsraum), in Verb. (Abb.) Die Meßtechnik wird beschrieben. Eine Weiterentw. dieser Meth. ist die COMPARISON-Methode (Abb.). Der Diffusionswiderstand steht hier nicht mit der Raumluft in Verb., sondern mündet in eine dritte in Luft von sehr niedriger Feuchtigkeit gefüllte größere geschlossene Kammer. Bei der *Spülgasmeth.* liegt im ankommenden wie im abgehenden Gasstrom je ein elektr. Hygrometer (Abb.). Die *dynam.* Meth.

(Abb.) unterscheidet sich von der STEADY-STATE-Meth. dadurch, daß der Diffusionswiderstand gleich unendlich gesetzt ist, d. h. daß der enge Raum nach außen vollkommen abgeschlossen ist. (Papier 3. 8—14. Januar 1949. Inst. für Lebensmitteltechnologie.) 104.8097

—, *Diakun Holz-Stechhygrometer Auflegehygrometer*. Das DIAKUN-Gerät verwendet zur Feuchtigkeitsbest. von Holz imprägnierte Papierstreifen, deren Farbverlauf auf die Holzfeuchtigkeit reagiert. Der jeweilige Farbton ist ein Maß für die Holzfeuchtigkeit (Genauigkeit 1,5%). Die Messung erfolgt in einem Bohrloch von 7 mm Ø u. 100 mm Tiefe. Dauer der Best. 20 Minuten. Das Meßergebnis wird in % des absol. Trockengewichts abgelesen. — Das *Auflege-* u. das *Holz-Stechhygrometer* beruhen auf dem Prinzip des Haarhygrometers. Das erstere dient nur zu Messungen an dünnen Brettern, Furnieren u. zu reinen Oberflächenbestimmungen, das letztere wird zu Messungen in einem Bohrloch (6 mm Ø, 100 mm Tiefe) bei einem Meßbereich von 3—25% verwendet. (3 Abb.). (Holztechnik 28. 202. Oktober 1948.) 104.8099

Hans Böhringer, *Ein Beitrag zur Faserlängenmessung geschnittener Fasern*. Die Meßverf. für Faserlängenmessung zeigen noch Mängel u. Unklarheiten. In diesem Zusammenhang beschäftigt sich die Arbeit mit der Klärung folgender Fragen: Unzureichender Ausdruck des Begriffes Faserzahlschaulinie; Durchführung der Art der Probeentnahme sowie Gewichts- u. Faserzahlschaulinie als Beurteilungsmaßstab; Anordnung des Faserlängenschabildes bei Mischungen von Fasern mit unterschiedlichem spez. Gewicht; Begriffsordnung für Faserlängenbezeichnungen sowie Auswertung der Faserlängenschabilder; Gütebeurteilung auf zahlenmäßiger Grundlage der Faserlängeneigenschaften. (9 Abb.). (Melliand Textilber. 30. 133—37. April 1949. Textilforschungslabor. Schwarza [Saale].) 104.8102

Helmut Kob, *Zur Vereinheitlichung der Prüfvorschriften für Zellwolle*. Der vorliegende Bericht gibt die wichtigsten Gesichtspunkte der neuen im Sommer 1948 in Paris vom BUREAU INTERNATIONAL POUR LA STANDARDISATION DES FIBRES ARTIFICIELLES (I.A.) ausgearbeiteten Vorschriften im Vgl. mit den derzeit gültigen deutschen Normen (DIN) u. der von der AMERICAN STANDARDS ASSOCIATION (ASTM) als amerikan. Norm anerkannten amerikan. Vorschriften für die Prüfung der Zellwolle wieder. Behandelt werden folgende Gesichtspunkte: Begriffsbestimmungen, Ausdrücke in verschiedenen Sprachen, Musterentnahme, Best. des Handsgewichts, Best. der Faserfeinheit u. Best. der Reißfestigkeit. (Textil-Praxis 4. 155—59. April 1949. Deutsches Forschungsinst. für Textilindustrie Reutlingen-Stuttgart.) 104.8102

Virginia Smelting Co., West Norfolk, Va., übert. von: Lee Leiserson, Chapel Hill, N. C., V. St. A., *Präparat zur Erhöhung der Wirkung von Netz- und Dispergiermitteln*, bestehend aus Na-Alkyl-naphthalinsulfonat u. einem Cycloketon, z. B. Campher, Isophoron, Cyclohexanon u. 1.1.3-Trimethylcyclohexanon. Nach einem Ausführungsbeispiel werden zu 1 Liter W. 0,8 g Campher u. 0,3 Na-Butyl-naphthalinsulfonat gegeben. Zusatz von A., Methyl-, Isopropyl- usw. -alkohol bis zu 1 g/Liter erhöht die Homogenität des Präp. mit dem Netzmittel. Tabelle über die Wrkg. der Präparate. (A. P. 2 453 022 vom 28/4. 1943, ausg. 2/11. 1948.) 823.7961

* Onderzoekingsinstituut „Research“ N. V., *Imprägnierung von Cellulosefäden mit Kautschuk*. Das Material wird vor der eigentlichen Imprägnierung mit der Lsg. eines Phenolmono- oder -dialkohols getränkt, in dem das Phenol in o- oder in o- u. p-Stellung substituiert ist, oder mit einem Salz dieser Alkohole. Der Überschuß der Lsg. wird dann abgepreßt u. der Kautschuk aufgetragen. Dieser wird anschließend auf der Faser ohne Zusatz von S vulkanisiert. Die verwendeten Alkohole werden aus Formaldehyd u. einem monosubstituierten Phenol hergestellt u. brauchen nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert zu werden. Man löst z. B. 20 g p-Kresol in 25 g 20%ig. NaOH, gibt 36 cm³ 35%ig. Formalin dazu, läßt 3 Tage bei n. Temp. stehen u. verd. auf 1 Liter; die Lsg. ist dann gebrauchsfertig. (Holl. P. 61 823, ausg. 15/10. 1948.) 805.7965

Chessie E. Rehberg, Glenside, Pa., V. St. A., *Herstellung und Polymerisation von Alkyl- α -carbalkoxyalkylcarbonaten und ihre Verwendung als Plastiziermittel für Celluloseester oder -äther*. Man mischt 1 (Mol) Oxyssäurealkylester mit 1,1 tert. Amin (Pyridin), kühlt u. rührt langsam unter 40° 1,1 Alkylchlorcarbonat ein; dann hält man 1—5 Sdn. bei 100°, wäscht nach Erkalten mit W., verd. Salzsäure, W., trocknet u. destilliert. Man erhält Verb. der Formel ROCOOCR'R''COOR''', worin R u. R''' Alkyl, Alkenyl oder Alkoxyalkyl u. R' u. R'' H oder Alkyl bedeuten. Folgende α -Carbalkoxyalkyl-Kohlen-

säurealkylester sind unter Zugrundelegung der obengenannten Werte für R, R', R'' u. R''' genannt:

R	R'	R''	R'''	Kp	mm	D ₄ ²⁰
Methyl	Methyl	H	Methyl	80	6	1.1587
Äthyl	"	"	"	110	26	1.1134
"	"	"	n-Butyl	136	18	1.0325
"	"	"	Allyl	129	23	1.0778
"	"	"	Äthoxyäthyl	90	1	1.0791
n-Propyl	"	"	Methyl	98	7	1.0820
Isopropyl	"	"	"	93	7	1.0734
n-Butyl	"	"	"	125	14	1.0604
Isobutyl	"	"	"	115	12	1.0540
Allyl	"	"	Allyl	102	2	1.0790
n-Amyl	H	"	Äthyl	114	2	1.0442
n-Butyl	"	"	sek. Butyl	110	1	1.0206
n-Amyl ¹	Methyl	Methyl	Äthyl	123	7	1.0038
n-Butyl	"	"	"	124	21	1.0162

Man mischt z. B. 5 (Teile) Celluloseacetat mit je 1 α -Carbomethoxyäthylkohlenensäuremethyl-ester, α -Carbäthoxyäthoxyäthylkohlenensäureäthylester, α -Carballyoxyäthylkohlenensäureäthylester oder -allylester, α -Carbo-sek.-butoxymethylkohlenensäure-n-butylester (I) u. α -Carbäthoxyisopropylkohlenensäure-n-amylester oder gleiche Teile dieser Stoffe u. Äthylcellulose, im ersteren Fall in Aceton-Methanolmischung, im zweiten Fall in Aceton, u. erhält Plastifizierung, bis auf die M. Celluloseacetat-I. Diese Komponenten sind nicht miteinander mischbar. Man kann die Kohlenäureester mit 1 oder mehr olefin. Doppelbindungen auch allein oder mit anderen polymerisierbaren Monomeren zu lösl. thermoplast. MM. polymerisieren, die durch weiteres Erhitzen unlösl. gemacht werden können. Man erhitzt eine Mischung aus 99% *Methylacrylat* u. 1% α -Carballyoxyäthylkohlenensäureallylester mit 1% Benzoylperoxyd in ca. 10–40%ig. Lsg. in einem Lösungsm. (Äthylacetat) bei 30–80°. Die viscose Lsg. kann zur Herst. von Überzügen, Imprägnierungen, Filmen oder Platten dienen, die beim weiteren Erhitzen bei 80–150° unlösl. werden. (A. P. 2 453 264 vom 28/1. 1944, ausg. 9/11. 1948.) 811.8047

J. M. Preston, *Fibre Science*. Manchester: The Textile Institute. 1949. (341 S.) 30 s.

Franz Weiß, *Die Verwendung der Kunstseide in der Textilveredlung*. Wien: Springer. 1949. (178 S.).

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

I. A. Ssandomirski, *Das Verbrennen von gasförmigem und flüssigem Brennstoff nach der Methode der flammenlosen Oberflächenverbrennung*. Vf. bespricht die Vorteile der flammenlosen Oberflächenverbrennung von Gasen u. fl. Brennstoffen gegenüber der gewöhnlichen Verbrennung. Bei einem Luftüberschußkoeff. von 1,05–1,0 wird ein CO-Geh. von 0,0–0,8% beobachtet. Das Schema einer nach diesem Verf. von SCHUCHOW konstruierten Dampfkesselanlage wird beschrieben. Weiter werden die von RAWITSCH durchgeführten Verss. der flammenlosen Verbrennung von Moskauer Stadtgas, sowie von Masut besprochen. Der fl. Masut wird dabei in einer Düse unter einem Druck von 300 mm Wassersäule zerstäubt. Bei einem Luftüberschußkoeff. von 1,05 wird eine vollständige Verbrennung erzielt; nach der Erhitzung der Ausmauerung auf 800° ist die Verbrennung im Abstand von 60 mm von der Düsenmündung schon vollständig. Die Berechnung ergibt eine Beanspruchung des Verbrennungsvolumens von 40 000 000 Cal./m³ Stunde. (Энергетический Бюллетень [Energet. Bull.] 1948. Nr. 3. 19–24. März.) 288.8128

F. Dickinson, *Gewerbliche und industrielle Gasverwendung*. Die wissenschaftlichen u. techn. Grundlagen der Verwendung von Brenngasen in gewerblichen u. industriellen Betrieben werden gekennzeichnet, wobei die modernen Aufgaben u. Probleme dieses Gebietes berücksichtigt werden. Im einzelnen wird eingegangen auf: allg. Anwendungsmöglichkeiten im Gewerbe u. in der Industrie; die Verbrennung; Wärmeübergang, Wärmeverluste u. Wärmerückgewinnung; allg. Methoden in Gewerbe- u. Industrieanlagen; Eisen- u. Nichteisenmetall-Industrie; Trocknung u. verwandte Prozesse; Glasindustrie; Nahrungsmittelgewerbe; Erzeugung von Heißwasser u. Dampf; Raumheizung; Temperaturmessung u. Einrichtungen zur Überwachung u. Sicherung der Anlagen. (Gas J. 257. (101.) 33–34. 95–96. 99–100. 143–46. 149–50. 155. 158. 195–96. 201. 246–48. 251–52. 257. 307–10. 315. 362–64. 368. 409–12. 466–68. 534–36. 539–42. 588–90. 656–57. 1949. Newcastle.) 252.8156

L. M. Umanski, *Zur wirtschaftlichen Beurteilung der Anwendung von Methoden der sekundären Erdölgewinnung*. An einigen prakt. Beispielen stellt Vf. die Wirtschaftlichkeit der üblichen Methoden der Erdölgewinnung solchen der sek. Gewinnung u. der Aufrechterhaltung des Druckes in der ölführenden Schicht gegenüber u. zeigt die Vorteile

der modernen Methoden. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 2. 6—9. Febr. 1948. Grosny.) 288.8190

W. W. Lossikow, A. L. Chalif und L. A. Alexandrowa, *Die Anwendung von Rostschutzmitteln bei Schmierölen*. Schmierölzusätze, die aus unverzweigten Fettsäuren bestehen, eignen sich nicht als Rostschutzmittel für *Turbinenöle* infolge ihrer hohen SZ. u. niedriger Demulgiervermögen. Das gleiche gilt für ihre Salze, wie auch für Salze von Harz u. Naphthensäuren. Verbb. mit akt. Gruppen, wie Nitro- u. Halogenverbb. (bes. von Phenolen u. aromat. KW-stoffen wie Trichlorresorcin, p-Dichlorbenzol, o-Nitrochlorbenzol) sind ungeeignet, weil bei ihnen Korrosion auftritt, sobald sich Kondenswasser mit dem Öl vermischt. Befriedigend hinsichtlich des Korrosionsschutzes u. des Demulgiervermögens waren nur 3 Zusätze MT 2, MT 3 u. bes. MT 4, deren Zus. aber nicht angegeben ist. Die Verss. wurden durch Ersetzen von mit Öl benetzten Stahlblechen in Ggw. von Wasserdampf bei 40 u. 70° bis zum Auftreten sichtbarer Korrosion durchgeführt. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 8. 47—52. Aug. 1948.) 295.8220

R. W. B. Johnston, W. G. Appleby und M. O. Baker, *Bestimmung der Olefine in Benzin auf infrarotspektroskopischem Wege*. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wird nicht nur die Gesamtmenge der Olefine bestimmt, sondern es läßt sich auch die Stellung der Doppelbindung ermitteln, was bes. für die Qualitätsbest. mancher Bznn. (Octanzahl) wichtig ist. Vff. beschreiben ein Verf. zur Best. der α -Olefine neben anderen Olefinen vom Typ R-CH=CH-R unter Zuhilfenahme der charakterist. Monoolefin-Absorptionsbanden im Bereich 9,5—11,5 μ u. nach Entfernung der gesätt. u. aromat. KW-stoffe durch Adsorption mit Silicagel. Zum Vgl. dienen Eichkurven aus Mischungen reiner Olefine mit n-Heptan. Diolefine stören nicht; cycl. Olefine können an ihrer allg. schwachen Absorption u. an charakterist. Banden bei 8,7 u. 13,5 μ erkannt werden. Das Verf. eignet sich für katalyt. u. therm. gespaltene u. für reformierte Benzine — 14 Abb. (Kurven) u. 5 Zahlen-tafeln. (Anlytic. Chem. 20. 805—12. Sept. 1948. Houston, Texas, Shell Oil Co.) 241.8254

Petrolite Corp., Ltd., Wilmington, Del., übert. von: Melvin De Groot, University City, und Arthur F. Wirtel, Kirkwood, Mo., V. St. A., *Herstellung eines sauren Partialesters*, welcher wenigstens einen mehrwertigen Alkoholrest, wenigstens einen Diglykolsäurerest u. mehrere Acyloxyreste von Carbonsäuren mit 8—32 C-Atomen enthält. Der Acyloxyrest wird z. B. gebildet von der Ölsäure, Linolsäure, Ricinolsäure, Stearin- u. Oxystearinsäure, Palmitinsäure, Linolensäure, Erucasäure, Clupanodonsäure, Myristinsäure, ferner Naphthensäuren, Mono- u. Dioxystearinsäure, Trioxypalmitinsäure. — 1 Mol *Triricinolein* wird mit 1 Mol *Diglykolsäure* verestert, wobei sich ein Gemisch von sauren Diglykolaten, bes. von einbas. verestertem Triricinolein bildet. Die Veresterung geschieht durch Erhitzen 6—12 Stdn. bei 140—170°. — Ebenso kann 1 Mol *Triricinolein* mit 2 Mol bzw. $2\frac{1}{2}$ — $2\frac{3}{4}$ Mol *Diglykolsäure* verestert werden. Die *Ricinolsäure* wird durch die Formel I $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ u. das *Triricinolein* durch die Formel II wiedergegeben. Bei der Umsetzung von 1 Mol II mit 3 Mol *Diglykolsäure* ent-

steht der saure Triester (III). Neben dieser einfachen Esterbildung können auch noch verzweigte hochmol. Ketten entstehen, indem die freien Carboxylgruppen zu weiterer Veresterung gelangen. — An Stelle von II kann auch der Neutra-lester von Ricinolsäure mit *Pentaerythrit* verwendet werden, u. zwar werden auf 1 Mol des Esters je nach der gewünschten Kupplung 1, 2, 3 oder $3\frac{1}{2}$ Mol Di-

glykolsäure verwendet. — Die nach dem Verf. erhältlichen Ester dienen als Entemulgierungsmittel u. zur Herabsetzung der Oberflächenspannung von Lsgg. sowie als Flutungsmittel bei der Erdölgewinnung. (A. P 2 450 124 vom 13/7. 1945, ausg. 28/9. 1948.) 808.8191

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Henry G. Berger, Thomas T. Noland und Everett W. Fuller, Woodbury, N. J., V. St. A., *Stabilisieren von Mineralölfractionen*, bes. von viscosen Mineralölen zwecks Verhinderung einer Oxydation oder sonstigen Veränderung der Öle durch Zusatz eines stabilen öllösl. phosphor- u. schwefelhaltigen Prod., welches durch Einw. von P_2S_5 auf ein KW-stoffgemisch bei 125—260° entsteht. Das KW-stoffgemisch enthält etwa 3—7% Olefine u. 40—60% aromat. KW-stoffe. Man verwendet dazu z. B. ein Crackdestillat (Kp. 230—366°). Davon werden 1000 Gewichtsteile mit 70 P_2S_5 8 Stdn. bei 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Naphtha (Kp. 88—135°) verd., mit 20%ig. Na_2S -Lsg. u. mit W. gewaschen. Nach dem

Filtrieren wird die Naphtha unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Reaktionsprod. enthält 1,19% P u. 3,06% S. Davon wird dem Öl 1% zugesetzt. (A. P. 2 450 405 vom 23/12. 1943, ausg. 5/10. 1948.) 808.8213

Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris, Frankreich, *Herstellung von schwefelfreien hochwertigen Schmierölen aus bituminösen Schiefen*. Den Schiefen wird eine Mittelfraktion zugesetzt, welche bei einer vorhergehenden fraktionierten Dest. als Zwischenfraktion bei der Dest. von Schmierölen u. Gasolin erhalten wurde, u. danach wird dest. u. ein Rohöl gewonnen. Dieses wird einer fraktionierten Dest. unterworfen u. dabei wird eine leichtere u. eine schwerere Fraktion gewonnen. Die leichtere Fraktion wird einer Polymerisation in Ggw. eines Metallhalogenidkatalysators vom FRIEDEL-CRAFTS-Typ unterworfen. Das Polymerisationsprod. wird fraktioniert, dabei werden mehrere Fraktionen abgetrennt, bes. die vorerwähnten Schmieröle, Gasolin u. Zwischenfraktion. Letztere wird mit dem Ausgangsölschiefer gemischt u. auf Rohödestillat verarbeitet. — Zeichnung. (A. P. 2 457 457 vom 24/4. 1945, ausg. 28/12. 1948.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Harold L. Ellender**, Baytown, Tex., V. St. A., *Raffinieren von Mineralschmierölen*, welche einen Neutralisationswert von mehr als 1,0 mg KOH pro g Öl besitzen. Die in den Schmierölfractionen naturgemäß vorhandenen organ. Säuren werden mit Alkalien neutralisiert u. danach fraktioniert dest., wobei fortlaufend soviele Alkali zugesetzt wird, daß das Destillat einen Neutralisationswert von etwa 1,0 mg KOH pro g Destillatöl besitzt. Das Destillat wird danach mit Phenol extrahiert, dem zweckmäßig noch eine geringe Menge W. oder A. zugesetzt wurde. Durch diese Extraktion werden die niedrigviscosen Naphthen-KW-stoffe u. Säuren selektiv entfernt. — Zeichnung. (A. P. 2 451 025 vom 15/11. 1945, ausg. 12/10. 1948.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Arthur C. Skooglund**, Clark Township, Union County, und **Charles C. Swoope**, Union, N. J., V. St. A., *Herstellung von viscosen Olefinpolymeren*, bes. aus Isoolefinen, wie Isobutylen, gegebenenfalls im Gemisch mit einem Polyolefin, wie Butadien, Isopren, Piperylen, Dimethylbutadien, Dimethylallyl oder Myrcen. Als Ausgangsgemisch verwendet man z. B. 70—99,5 Teile Isoolefine u. 30—0,5 Teile Polyolefine mit 4—10 C-Atomen. Die Polymerisation findet bei Temp. zwischen -40 u. -164° in Ggw. eines Lösungsm. für beide Olefine sowie für die Polymerverb. statt. Als Katalysatoren dienen FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren. Geeignete Lösungsm. sind z. B. CS₂, Propan oder Butan. Zur Trennung der Polymerisate aus dem katalysatorhaltigen Reaktionsgemisch wird das kalte Gemisch in eine warme wss. Alkalilsg. von 80—90° F bei einem Druck von 400—500 lbs/sq. in. in feiner tropfenförmiger Verteilung versprüht, dabei wird kräftig gerührt. Während sich die Lsg. der polymeren Verb. erwärmt, verdampft dabei das Lösungsm., u. die Polymeren scheiden sich in der wss. alkal. Lsg. als Bodenprod. ab. — Die erhaltenen polymeren Verb. dienen als Zusatzmittel für Mineralschmieröle zur Erhöhung der Viscosität. — Der verwendete Katalysator, z. B. BF₃ oder AlCl₃, ist beim Aufarbeiten hydrolysiert u. in der wss. alkal. Lsg. gelöst worden. — 3 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 451 047 vom 14/5. 1943, ausg. 12/10. 1948.) 808.8221

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Lawson W. Mixon**, Hammond, Ind., V. St. A., *Hochtemperaturschmieröl für Brennkraftmaschinen*, bestehend aus einem Mineralöl, welchem 0,05—10% eines Metallsalzes von organischen Polythiocarbonaten zugesetzt

werden. Die Zusatzverb. haben die allg. Formel RS—C—SM, worin X = O oder S ist; R ist ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, ferner ein alicycl. oder heterocycl. Rest. M ist ein Metall, z. B. Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Al, Cr, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, Ti, W, V oder Zn. Die organ. Gruppe kann auch anorgan. Substituenten enthalten, z. B. O, S oder P. Bes. geeignet sind die Metallsalze von Terpenpolythiocarbonaten u. von „Keryl“-polythiocarbonaten (I), wobei „Keryl“ die KW-stoffreste von Kerosin-Petroleumfraktionen bedeuten. — Das Zn-Salz von I wird erhalten aus einer Lsg. von 108 g „Keryl“-mercaptan in 300 cm³ A. durch Zusatz von 50 g CS₂ u. Verrühren 15 Min. bei 80° F. Gegen Ende der Rk. wird eine wss. ZnCl₂-Lsg. in geringem Überschuß zugesetzt. Das gebildete Zn-Salz des Keryltrithiocarbonats wird in Form eines rötlich gelben Oles durch Extrahieren mit Hexan gewonnen. (A. P. 2 436 051 vom 29/8. 1944, ausg. 17/2. 1948.) 808.8221

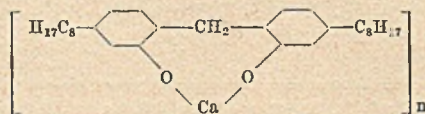
California Research Corp., San Francisco, übert. von: **James O. Clayton**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Getriebeschmieröl für Brennkraftmaschinen*, bes. zur Füllung der Ölwannen an Motoren, bestehend aus einem Mineralschmieröl, welchem 0,1—5 Gewichts-%

eines Erdalkalisalzes von öllösl. Mahoganisulfonsäuren oder von alkylierten Arylsulfonsäuren u. außerdem Metallsalze von Dialkyldithiocarbamaten zugesetzt worden sind. — Als Zusatzstoffe sind z. B. genannt das Ba- u. Ca-Salz von Mahoganisulfonsäuren u. das Ca-Salz der Cetylbenzolsulfonsäure einerseits u. das Zn-, Ca-, Ba- oder Cd-Salz eines Dialkyldithiocarbamats, z. B. des Dibutyldithiocarbamats. (A. P. 2 450 633 vom 31/10. 1944, ausg. 5/10. 1948.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: John G. McNab, Cranford, und Dilworth T. Rogers, Summit, N. J., V. St. A., *Stabilisieren von Mineralschmierölen*, bes. gegen oxydative Einw. des Luft-O₂, durch Zusatz der phosphor- u. schwefelhaltigen Einwirkungsprodd. von P₂S₅ auf ein bas. mehrwertiges Metallsalz einer sauren organ. Verb., z. B. eines Phenols, eines alkylierten Phenols, z. B. tert. Octylphenol, eines Phenolsulfids, z. B. tert. Octylphenolsulfid, einer Petroleumulfonsäure. — 618(Teile) *p-tert.-Octylphenol*, 240 Stearylalkohol u. 1200 raffiniertes Mineralschmieröl werden auf 150° erhitzt u. innerhalb 1½ Stdn. 465 Ba(OH)₂·8 H₂O zugesetzt. Die Temp. wird innerhalb 1 Stde. auf 180° erhöht, dann auf 130° gesenkt u. 266 P₂S₅ zugegeben. Darauf wird die Temp. innerhalb 1 Stde. auf 180—190° erhöht u. danach filtriert. (A. P. 2 451 346 vom 3/3. 1945, ausg. 12/10. 1948. Can. Prior. 13/12. 1943.) 808.8221

Texas Co., New York, übert. von: Rush F. McCleary, Beacon, und Stiles M. Roberts, Glenham, N. Y., V. St. A., *Stabilisieren von Mineralschmierölen für Brennkraftmaschinen* unter Erhöhung ihrer Reinigungswrkg. u. ihre oxydations- u. korrosionsverhindernden Eigg. durch Zusatz von 0,1—5 Gewichts-% eines mit Öl mischbaren, einringigen arom. Methylthioäthers, welcher wenigstens einen Substituenten in Form von Sulphydrylresten oder von Metallsalzen davon an dem arom. Ring enthält, u. eines geschwefelten Terpen-KW-stoffes oder eines geschwefelten fetten Öles oder Esters. — Genannt sind z. B. folgende Zusatzgemische: Amylthiomethyloctyl-Ba-Phenolat u. geschwefeltes Spermöl oder geschwefeltes Terpinolen oder geschwefelter Ölsäureäthylester. — Von den arom. Thioätherverb. sind z. B. noch genannt Amylthiomethyltridecylphenol u. -tridecylthiophenol, Di-(butylthiomethyl)-octylphenol u. -octylthiophenol, Amylthiomethyldioctadecyl-naphthol u. -thionaphthol, Di-(amylthiomethyl)-undecylresorcin, Amylthiomethyldioctylpyrogallol, Di-(butylthiomethyl)-phenol, Di-(amylthiomethyl)-resorcin, Tri-(amylthiomethyl)-resorcin, Butylthiomethylcyclohexylphenol u. -dicyclohexylphenol, Octylthiomethyl-dicyclohexylresorcin, Amylthiomethyl-diphenylresorcin, Octylthiomethyl-naphthhenylpyrogallol, Phenylthiomethyloctylphenol, Phenylthiomethyloctylresorcin, Cyclohexylthiomethyloctadecyl-naphthol, Di-(cyclohexylthiomethyl)-hydrochinon, Benzylthiomethyldiundecylhydrochinon, Naphthhenylthiomethyloctyl-naphthol. (A. P. 2 451 037 vom 13/5. 1941, ausg. 12/10. 1948.) 808.8221

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Wallace J. Yates, Martinez, Calif., V. St. A., *Stabilisieren und Korrosionsfestmachen von Mineralschmierölen* durch Zusatz von 0,01—0,5 Gewichts-% *Tetramethyldiaminodiphenylmethan* u. einem gesätt. *Bernsteinsäurealkylester* mit mindestens 16 C-Atomen im Alkylrest, gegebenenfalls mit etwa 1,0% eines *N-Arylnaphthylamins*, wie *Phenyl-α-naphthylamin*, oder von *Di-tert.-butylparakresol*. Außerdem sind weitere zahlreiche Antioxydationsmittel als Zusatzmittel genannt, z. B. schwefelhaltige Mittel, bes. Mercaptane, Thiophene, Thionaphthole u. Polysulfide, ferner Thiazole, wie Mercaptobenzothiazol, u. die Schwefelungsprodd. von Olefinen, polymeren Olefinen u. chloriertem Paraffinwachs, bes. Polychlorparaffinwachs. Als wirksame Reinigungsmittel werden Metallsalze von harzartigen Kondensationsprodd., z. B. das Ca-Salz des Reaktionsprodd. von *Isocetylphenol* u. *Formaldehyd* (I), genannt. Die Verb. I hat die Formel



worin n eine Zahl von 2—4 bedeutet. (A. P. 2 440 530 vom 4/11. 1944, ausg. 27/4. 1948.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: John C. Zimmer, Union, und Raphael Rosen, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Verhinderung des Schäumens von Schmierölen, Schmierfetten, hydraulischen u. Stoßdämpferölen* durch Zusatz von 0,0001—10 Gewichts-% eines schaumhindernden Mittels in Form einer viscosen, nicht flüchtigen polymeren Verb. eines chlorierten u. fluorierten Olefin-KW-stoffes mit 2—10 C-Atomen, dessen polymere Verb. etwa 10—50 C-Atome im Mol. enthält. Als schaumhindernde Mittel sind z. B. geeignet die *Polymeren des Trichlortrifluorpropan*s, welche erhalten werden durch Kochen

mit einer Lsg. von KOH u. Isopropylalkohol etwa 4 Stdn. unter Rückfluß. (A. P. 2 449 631 vom 18/10. 1945, ausg. 21/9. 1948.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Eugene Lieber**, New York, N. Y., und **Edward P. Cashman**, Bayonne, N. J., V. St. A., *Mittel zur Herabsetzung des Stockpunktes von Schmierölen*, bes. von paraffinhaltigen Mineralschmierölen, bestehend aus dem Kondensationsprod. von *aliphat. Nitrilen von höhermol. Fettsäuren* mit 16 bis 18 C-Atomen mit *Naphthalin*. Hierfür sind z. B. geeignet die Nitrile der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Laurinsäure, Myristinsäure u. Margarinsäure sowie von Fettsäuregemischen, wie sie aus den natürlichen Ölen u. Fetten gewonnen werden. Die Fettsäurenitrile können auch substituiert sein, z. B. Phenylstearinsäurenitril, oder von mehrbas. Säuren, z. B. Azelainsäure, gebildet werden. Die andere aromat. Kondensationskomponente kann ein aromat. KW-stoff oder eine Oxy- oder Aminverb. davon sein. Genannt sind z. B. Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Bzl., Toluol, Xylol, Amylbenzol, Phenol, Kresol, Naphthol, Amylphenol, Anilin, Xylidin. Die Kondensation wird in Ggw. von FRIEDEL-CRAFTSSchen Katalysatoren u. von Lösungsmitteln, z. B. Kerosin, Schwersphätha, höherchlorierten niedermol. KW-stoffen, z. B. Tetrachloräthan o. Dichlorbenzol, ausgeführt. — 200 g *Fettsäurenitril* aus einem Fettsäuregemisch von Säuren C₁₇ u. C₁₈ u. 100 g *Naphthalin* werden in Tetrachloräthan gelöst, auf 180° F erwärmt u. mit 30 g AlCl₃ innerhalb 30 Min. bei 200° F versetzt. Danach wird die Reaktionstemp. auf 250° F erhöht u. 2½ Stdn. dabei gehalten. Beim Aufarbeiten erhält man das Kondensationsprod. in Form eines braunen viscosen Öles. — Von den Kondensationsprodd. werden den Schmierölen 0,1—5% zugesetzt. (A. P. 2 454 394 vom 7/9. 1945, ausg. 23/11. 1948.) 808.8221

Buckeye Laboratories Corp., Ohio, übert. von: **Charles J. Egger** und **Robert H. Webster**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von leicht flüchtigen Verunreinigungen aus gebrauchten Schmierölen*, bes. von Brennkraftmaschinen. Das Öl wird in einer erhitzten Kammer unter vermindertem Druck fein zerstäubt u. dabei die verdampften leichter sd. Anteile von den höhersd. Schmierölen getrennt. Die von außen beheizte Kammer befindet sich in einem zweiten Behälter, der mit einem fl., wärmeübertragenden Medium gefüllt ist u. in welches die Kammer eintaucht. Eine die Heizfl. u. die Kammer umgebende Rohrschlange dient zum Vorwärmen des Öles vor dem Versprühen. Die Heizfl. wird durch elektr. Heizkörper auf Temp. gehalten. — Zeichnung. (A. P. 2 451 668 vom 17/3. 1943, ausg. 19/10. 1948.) 808.8221

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: **Ernest T. White**, Jackson Heights, und **Reuben Carl Robinson**, New York, N. Y., V. St. A., *Rosthinderndes Schmierfett*, bestehend aus einem *Mineralschmieröl*, dem soviel einer fettsauren Alkaliseife, z. B. Na- oder Li-Seife zugesetzt wird, daß das Öl eine schmierfettähnliche Konsistenz erhält, u. außerdem werden noch 0,1—5 Gewichts-% einer Verb. zugesetzt, welche der allg. Formel Y—R—O—(CH₂·CH₂·O)₅—H entspricht. R ist ein aromat. Ring der Bzl-, Anthracen-, Phenanthren-, Naphthalinreihe. Y ist eine aliphat., cycloaliphat., araliphat. oder aromat. Gruppe mit wenigstens 4 C-Atomen. Solche Verbb. sind z. B. *Octylmethylphenoxytetraäthoxyäthanol* u. *Octylphenoxytetraoxyäthanol*. Gegebenenfalls werden noch oxydationshindernde Mittel zugegeben, z. B. Alkylphosphite, Phenyl- α -naphthylamin, Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Benzidin. — 85,25 (Gewichtsteile) naphthen. Schmieröl, welches bei 100° F eine Viscosität von 60 Sek. (S. U. V.) besitzt, u. 13 *Li-Stearat* werden innig gemischt u. unter Rühren auf 380—410° F erhitzt. Zu dem geschmolzenen Prod. werden 1 Teil *Phenyl- α -naphthylamin* u. 0,75 *Octylmethylphenoxytetraäthoxyäthanol* gegeben. Man verrührt 5—10 Min. u. läßt die M. nach dem Ausgießen abkühlen. Man erhält ein festes Schmierfett. (A. P. 2 450 321 vom 9/4. 1947, ausg. 28/9. 1948.) 808.8223

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79 u. 61 91; für den Verlag: H. Kacasser, Berlin. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 35021. Bezieht. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/1-2 II. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres vierzehntäglich in Doppelnummern, später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 55.—, Einzelheft DM 5.—, Doppelheft DM 10.—, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis vier Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig, M 301. — Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.