

Nr. 11/12
S. 617—720

1949. II
21. September

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

II. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH., Berlin



Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie	617	b) Organische Verbindungen	684
A ₁ Aufbau der Materie	618	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren	—
A ₂ Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie	625	d) Medizinische und toxikologische Analyse	—
A ₃ Thermodynamik. Thermochemie	627	H. Angewandte Chemie	687
A ₄ Grenzschichtforschung. Kolloidchemie	628	I. Allgemeine chemische Technologie	687
B. Anorganische Chemie	629	II. Feuerschutz. Rettungswesen	—
C. Mineralogische und geologische Chemie	630	III. Elektrotechnik	—
D. Organische Chemie	631	IV. Wasser. Abwasser	688
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie	631	V. Anorganische Industrie	—
D ₂ Präparative organ. Chemie. Naturstoffe	638	VI. Siliciumchemie. Baustoffe	689
Kohlenhydrate	—	VII. Agrilkulturchemie. Schädlingsbekämpfung	691
Glucoside	—	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung	693
Alkalolde	—	IX. Organische Industrie	698
Terpen-Verbindungen	663	X. Färberei. Organische Farbstoffe	701
Natürliche Farbstoffe	—	XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen	703
Gallensäuren	—	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata	707
Sterine	—	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik	708
Hormone	663	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke	—
Vitamine	—	XV. Gärungsindustrie	708
Proteine	664	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	709
Andere Naturstoffe	665	XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.	—
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin	667	XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide usw.	710
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	667	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle	714
E ₂ Enzymologie. Gärung	668	XXI. Leder. Gerbstoffe	—
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog.	669	XXII. Läm. Gelatine. Klebstoffe usw.	—
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	671	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate	—
E ₅ Tierchemie und -physiologie	672	XXIV. Photographie	718
E ₆ Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene	677		
F. Pharmazie. Desinfektion	680		
G. Analyse. Laboratorium	682		
a) Elemente und anorganische Verbindungen	—		

Bibliographie: 618. 625. 667. 671. 677. 680. 682. 692. 698. 701. 709. 710. 714. 718. 720.

Namenregister

- Abderhalden [677].
 Abelin 673.
 Acheson 663.
 Albert 677.
 Albsetti jr. 657.
 Albrecht 669.
 Alexander 711.
 Algemeene Kunst-
 sljde Unie N. V.
 702.
 Allen 703.
 Allied Chemical &
 Dye Corp. 701.
 Ameln 629.
 Amend 699.
 American Cyanamid
 Co. 681.
 American Cyanamid
 & Chemical Corp.
 699.
 Amiel 630.
 Andersen jr. 663.
 Andrews 689.
 Aoto 628.
 Ashkin 619.
 Atlantic Refining Co.
 717.
 Baenziger 624.
 Baker, J. F. 695.
 Baker, W. 652.
 Balsbro 618.
 Banks 661.
 Barnes 695.
 Baukloh [698].
 Baumann 674.
 Beach 713.
 Beck, A. 694.
 Beck, G. E. 678.
 Becker [677].
 Bein 678.
 Benezech 715.
 Bentz 715.
 Bergwein 708.
 Bernhard 669.
 Beyer 644.
 Bhagavantam 621.
 Bickel 693.
 Bieling [671].
 Birch 617.
 Bischof 694.
 Bishop, J., & Co.
 Platinum Works
 698.
 Blachny 709.
 Blanc 670.
 Bock 677.
 Böhme 633.
 Boer, De 620.
 Böttger 694.
 Bogdanow 715.
 Bolsonnas 638.
 Bone 674.
 Bordwell 657.
 Boucher 629.
 Bovey [692].
 Bozel-Maetra, Soc.
 industrielle de pro-
 duits chimiques
 698.
 Bradley 631.
 Brassart, H. A., &
 Co. 696.
 Braun 679.
 Brenet 630.
 Brewer, L. 628.
 Brewer, W. L. 718.
 Brinn 687.
 British Celanese Ltd.
 714.
 Bron 690.
 Brown 638.
 Bruche 714.
 Bruneau 670.
 Brusset 714.
 Buchdahl 705.
 Bucher 667.
 Bueger 621.
 Buffum 694.
 Bulanowa 634.
 Bulaschewitsch 631.
 Bunting 626.
 Callon 694.
 Campbell, A. N. 632.
 Campbell, N. 645.
 Camus 672.
 Carnegie-Illinois
 Steel Corp. 717.
 Carpenter 664. 670.
 Carron 631.
 Carter 711.
 Celanese Corp. of
 America 706.
 Chittrin 628.
 Chrisstewa 672.
 Chsmaljan 682.
 Ciba Pharmaceutical
 Products Inc. 680.
 Cichelli 688.
 Ciupka [710].
 Clayton 674.
 Clews 623.
 Close 642.
 Cochran 621. 623.
 Coffin [618].
 Coffman 640.
 Cohen 670.
 Cole, P. A. 635.
 Cole, W. F. 622.
 Comer 701. 702.
 Comp. Française
 Thomson-Houston
 706.
 Compagnie de Pro-
 duits Chimiques et
 Electrometallurgi-
 ques Alais, Froges
 & Camargue 698.
 Cook 658.
 Cooper 660.
 Cooper, J., & Co.
 Creamer 626.
 Crimora Research
 and Development
 Corp. 698.
 Csáky 669.
 Curschmann [680].
 Curtis 674.
 Davis, D. S. 707.
 Davis, R. T. 636.
 Day 651.
 Deitz 687.
 Delius 679.
 Demling 673.
 Dessauer 699.
 Dey 628.
 Distillation Products
 Inc. 681.
 Dodge 687.
 Doerr [671].
 Dohrmann 682.
 Dopf [714].
 Dorfman 634.
 Dost 674.
 Dougherty 638.
 Downer 658.
 Drews 710.
 Dreyfus 699.
 Dubow 695.
 Ducommun 678.
 Du Pont de Nemours
 E. I., & Co. 699.
 Durand & Huguenin
 A. G. 702.
 Dyson 619.
 Earland 711.
 Eastman Kodak Co.
 719.
 Edelö 704.
 Edsberg 655.
 Edwards 713.
 Ehrenberg 703.
 Eigen 669.
 Eilers 715.
 Ekstein 623.
 Elliel 657.
 Emblem 639.
 Emery 681.
 Engelhardt 715.
 English 685.
 Erdos 682. 684.
 Esch 707.
 Euler, v. 647. 704.
 Evans 699.
 Faes [692].
 Farberow 628.
 Farnworth 711.
 Feild jr. 713.
 Fertman 674.
 Filjanskaja 683.
 Flossosow 692.
 Firestone-Tire & Rub-
 ber Co. 706.
 Fischbach [677].
 Fischer, R. 684.
 Fischer, W. [709].
 Fisher jr. 695.
 Foa 676.
 Foëx 688.
 Formio 704.
 Forsdike 680.
 Frank 649.
 Frantz [618].
 Electrometallurgi-
 ques Alais, Froges
 & Camargue 698.
 Friedman 687.
 Fürst 685.
 Fullard 703.
 Gaebel 713.
 Gautheret 672.
 Gebhardt [680].
 Gelszler 642.
 General Aniline &
 Film Corp. 719.
 720.
 General Electric Co.
 697. 706.
 General Tire & Rub-
 ber Co. 706.
 Genghof 670.
 Gersdorff 665.
 Gesellschaft für che-
 mische Industrie
 in Basel 700.
 Gilles 628.
 Gillespie 648.
 Gilman 644.
 Glaser [667].
 Glaxo Laboratories
 Ltd. 681.
 Glebow 661.
 Gluckert 687.
 Göpp 710.
 Golik 636.
 Golowanow 716.
 Goode 661.
 Goor, van 686.
 Gordon 636.
 Gould 676.
 Grauer 672.
 Green 665.
 Grün 631.
 Gross 673.
 Grossman 659.
 Grote [680].
 Günther 699.
 Gulf Research &
 Development Co.
 718.
 Haddow 667.
 Hagger 637.
 Hamm 701. 702.
 Hammerschmidt
 679.
 Hasselquist 647. 704.
 Hassmann 701.
 Hatch 689.
 Hauek 705.
 Hawley 688.
 Heilbron 658.
 Heimlein [671].
 Hellmig 718.
 Hess 678.
 Heusser 695.
 Hewlett 639.
 Hicks 693.
 Higuchi 707.
 Hildebrandt 708.
 Hill 713.
 Hlucks 619.
 Hippei, v. 627.
 Hock 711.
 Hodgson, D. P. 643.
 Hodgson, H. H. 643.
 Hodgson, M. L. 623.
 Hofmeier 705.
 Holly jr. 718.
 Holman 669.
 Holz 692.
 Honish 711.
 Hoorn, de 629.
 Horvath 677.
 Hughes 622.
 Hurd 655.
 Hyson 651.
 Iford Ltd. 720.
 Imperial Chemical
 Industries Ltd.
 698. 700. 702.
 Ioffe 629.
 Israelshvili 649.
 Jackson 643.
 Jacobs, T. L. 651.
 Jacobs, W. L. 708.
 Jacques 714.
 Jaffe, H. 618.
 Jaffe, J. D. 694.
 Jahn 622.
 Jalandar [682].
 James 718.
 Janistyn 708.
 Jasmund 682.
 Jilfreys 631.
 Jelfmow 712.
 Jenkins 628.
 Jörissen [710].
 Jones, J. I. 701.
 Jones, R. A. 689.
 Jordan [720].
 Jores [680].
 Joslyn 676.
 Junqueira 676.
 Kaan 622.
 Kaeser 602.
 Kahle 667.
 Kalsler, E. 663.
 Kalsler, W. F. 694.
 Kalb 640.
 Kappelmeier 686.
 Karasek 684.
 Karrer 641.
 Kasakow 688.
 Kasanski 634.
 Kauko 689.
 Kay 626.
 Kayan 687.
 Kertesz 709.
 Kessler [718].
 Kidd 642.
 King, F. E. 642.
 King, H. H. 710.
 Kinsinger 711.
 Klene 643.
 Kleinert 685.
 Klemm 617.
 Klingler [677].
 Klingler 673.
 Krieger [667].
 Knoll 630.
 Knorr 635.
 Knox 659.
 Köhler [692].
 Kötzel 715.
 Kofler, A. 684.
 Kofler, L. 684.
 Kolbach 709.
 Kolesnikow 671.
 Kollath 676.
 Kolonoltzew 679.
 Kominek 695.
 Komulainen 689.
 Kon 667.
 Kopper 668.
 Kornejew 682.
 Kossel 620.
 Kraft 650.
 Kraut 675.
 Kreukler 716.
 Krueger 670.
 Krushilin 627.
 Kühn 691.
 Kumetat 719.
 Kunzmann 708.
 Kurtewa 680.
 Kyle 644.
 La Blanchetals 688.
 La Forge 665.
 Landferman 703.
 Lange 683.
 Langenbeck [701].
 Laporte 683.
 Latham jr. 654.
 Lavine [618].
 Leeds 652.
 Leeper 707.
 Lehmann 675.
 Lehninger 685.
 Leitch 654.
 Leonard 651.
 Levins [625].
 Levy 706.
 Liere, van 678.
 Lipson 622.
 Löf 688.
 Lööv 647. 704.
 Lomtewa 704.
 Lundslä 631.
 Ludwig 676.
 Lüers [709].
 Lüge 684.
 Lummus Co. 717.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred Klemm, *Zur Isotopenanreicherung durch elektrolytische Überführung in wässrigen Lösungen*. Kurze mathemat. Behandlung des Problems der Isotopenanreicherung durch elektrolyt. Überführung in wss. Lsgg., wobei die Möglichkeit des Vorliegens folgender Effekte in Rechnung gesetzt wird. Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten gleich stark hydratisierter Ionen — Unterschiede in der Hydratation der Ionen — Isotopieeffekte des Dissoziationsgrades. (Z. Naturforsch. **3a**, 127—28. Febr. 1948. Tailfingen, KWI für Chemie.) 212.13

D. M. C. MacEwan, *Komplexe von Tonen mit organischen Verbindungen*. I. Mitt. *Komplexbildung zwischen Montmorillonit und Halloysit und bestimmten organischen Flüssigkeiten*. Adsorptionskomplexe aus *Montmorillonit* (I) u. *Halloysit* (II) mit verschied. organ. Fl. wurden dargestellt u. untersucht. In diesen Komplexen lagern sich die organ. Moll. zwischen die strukturellen Flächen des Tonminerals ein u. ordnen sich hierbei in parallelen Schichten in Form einer zweidimensionalen Fl. an, wobei sie sich, mit gewissen Ausnahmen, so eben wie möglich lagern. Es werden Komplexe von I mit 1, 2 u. 3 solchen Schichten beschrieben, während Komplexe von II mit mehr als 1 Schicht nicht erhalten werden konnten. Die Verwandtschaft dieses Types von Adsorptionsphänomenen mit der Oberflächenadsorption wird kurz besprochen. — Die mit Komplexen von II erhaltenen Ergebnisse lassen eine direkte Bestätigung **BRANDLEYs** (J. Amer. chem. Soc. **67**, [1945.] 975) auf den Unterss. an Komplexen von I beruhender Annahme der Ausbildung einer CH—O-Bindung an die O-Ionen der Oberfläche des Tonminerals erwarten. Vergleichsdaten über CH—O-Bindungsabstände auf Grund von Messungen an Komplexen von II werden angegeben. Diese zeigen die Wrkg. des Ansteigens der Elektronegativität des anhaftenden Atoms u. des Ansteigens der Bindungsanzahl auf die Erhöhung der Elektronegativität des C. — Diese Komplexe sind geeignet zur Best. der Molekularkonfiguration. Z. B. bekräftigen die gefundenen Ergebnisse die Faltenstruktur des Cyclohexanringes u. die trans-Struktur des 1.4-Dioxanringes. (Trans. Faraday Soc. **44**, 349—87. Juni 1948. Craigiebuckler, Aberdeen, Macaulay Inst. for Soil Res. u. Herts, Harpenden, Pedology Dep.) 207.17

R. C. MacKenzie, *Komplexe von Tonen mit organischen Verbindungen*. II. Mitt. *Erforschung des Äthylenglykol-Wasser-Montmorillonit-Systems unter Verwendung des Karl-Fischer-Reagens*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Wassermengen in *Montmorillonit*-Proben (I), wie sie mittels des **KARL-FISCHER-Reagens** (II) quantitativ wurden, stimmen mit den Gesamt mengen an aufgenommenem W. quantitativ überein. Das aufgenommene W. kann beim Erhitzen auf 195° während 5 Stdn. reversibel entfernt werden. Nach dem Erhitzen auf 200° während der gleichen Zeit ist der Vorgang irreversibel. Die Umwandlungstemp. liegt wahrscheinlich bei 198°. — Eine geringe Modifizierung der Meth. zur Best. von Alkoholen mit Hilfe von II gestattet dessen quantitative Anwendung zur Best. von Äthylenglykol (III) in Zwischenflächen von I—III-Komplexen. Die Best. der Wasser- u. III-Gehh. in bes. hergestellten Proben von I—III-Wasserkomplexen, verbunden mit Röntgenstrahl-unterss. an den gleichen Proben, führt zu folgenden Schlüssen: Der (001)-Abstand bleibt über ein ausgedehntes Gebiet des III- u. Wassergeh. konstant bei 17,1 Å; die Mindestmengen von III u. W., die für diesen Abstand nötig sind, hängen voneinander ab; in Abwesenheit von W. werden 3,3 Moll. III pro Elementarzelle in Form einer bimol. Schicht benötigt, um den Abstand von 17,1 Å zu bilden; in den ersten Stufen des Austausches von III durch W. muß 1 Mol. III durch annähernd 6 Moll. W. ersetzt werden, um den Grundabstand konstant zu halten. (Trans. Faraday Soc. **44**, 368—75. Juni 1948. Craigiebuckler, Aberdeen, Macaulay Inst. for Soil Res.) 207.17

A. J. Birch und **D. K. C. MacDonald**, *Metall-Ammoniak-Lösungen*. (Vgl. C. 1947. 1067) Unter Bezugnahme auf Messungen der Vff. (Trans. Faraday Soc. **43**, [1947.] 792) über den elektr. Widerstand von verfestigten Na-NH₃-Lsgg. nimmt **JAFFE** (vgl. nachst. Ref.) an, daß es sich hierbei entgegen den Anschauungen der Vff. um eine Verb. der möglichen Zus. Na(NH₃)₂ oder vielleicht auch einer nichtstöchiometr. Zus. handelt. Vff. sind weiter der Ansicht, daß es sich hierbei nicht um eine Verb. handelt. Schon rein äußerlich unter-

scheidet sich die nichthomogene Mischung der Metall- u. NH_3 -Krystalle, aus denen das verfestigte Na- NH_3 -Eutektikum besteht, von der homogenen Li-Verbindung. Daß Unterkühlung unter geeigneten Bedingungen eintreten kann, ist ersichtlich aus der Abwesenheit einer latenten Wärme bis -110° , dem Schmelzpunkt des Na- NH_3 -Eutektikums. Dies ist nicht so überraschend, da die Zus. einer gesätt. Lsg. von Na in NH_3 prakt. temperaturunabhängig ist. Das Zusammenziehen beim langsamen Abkühlen u. nachfolgendem Springen des leitenden Materials ist darauf zurückzuführen, daß Na- NH_3 -Lsgg. ein weit größeres Vol. haben als ihre Komponenten. Von diesem Gesichtspunkt aus verhütet die unterkühlte Phase das Springen, u. die Abnahme der Leitfähigkeit beim Erwärmen ist begründet durch die Krystallisation der Phase, welche schneller fortschreitet bei höheren Temp. noch unterhalb -110° . (J. chem. Physics 16. 741. Juli 1948. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor. and Clarendon Labor.) 110.22

Hans Jaffe, *Widerstand in den Systemen Natrium-Ammoniak und Lithium-Ammoniak*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. nimmt Bezug auf Messungen von BIRCH u. MACDONALD (Trans. Faraday Soc. 43. [1947.] 792) über Widerstandsmessungen von Lsgg. von Na in NH_3 , die durch langsame oder schnelle Abkühlung zum Erstarren gebracht worden waren. Der Verfestigungspunkt liegt, wie auch von anderer Seite gefunden wurde, in der Nähe von -110° . Um den geringen Widerstand — bis herab zu $\frac{1}{10}$ Ohm — in dem Temperaturbereich von -110 bis -185° zu erklären, hatten BIRCH u. MACDONALD (vgl. l. c.) das Bestehen einer fl. Phase infolge Unterkühlung des Eutektikums von Na u. NH_3 angenommen. Vf. hält die Existenz einer unterkühlten Phase in Kontakt mit einer festen Komponente über einen Bereich von 70° für sehr unwahrscheinlich. Vf. erklärt das Phänomen durch die Annahme, daß der Verfestigungspunkt der konz. Lsg. auf die Bldg. einer festen Na- NH_3 -Verb. zurückzuführen ist, die ca. 1 Mol Na auf 5 Mol NH_3 enthält. Der sehr niedrige u. reproduzierbare Widerstand der gefrorenen konz. Lsgg. u. der geringe positive Temperaturkoeff. dieses Widerstandes erscheint dann als eine Eig. der festen Verb.; der ziemlich niedrige Widerstand, der in den schnell gefrorenen Lsgg. von ca. 1 Mol Na in 50 Mol NH_3 beobachtet wurde, ist einem kontinuierlichen Netzwerk der festen Verb. in festem NH_3 zuzuschreiben. Vf. vergleicht die feste Verb. von Na u. NH_3 , die von ihm vorgeschlagen wird, mit dem bekanntesten Auftreten einer Verb. in dem Syst. Li- NH_3 , die einen scharfen u. reversiblen Schmelzpunkt bei -181° besitzt mit einer kleinen, aber definierten Schmelzwärme. (J. chem. Physics 16. 743. Juli 1948. Cleveland, O., Benth Development Co.) 110.22

Karl Franz, *Chemische Grundbegriffe*. Jena: Arbeitsgemeinschaft thür. Verleger; Gera: Thüringen-Verlag. 1949. (122 S. m. Abb.) 8^o DM 3,00.

G. H. Whiteford and **R. G. Coffin**, *Essentials of College Chemistry*. 3rd ed. St. Louis: C.V. Mosby Co. 1948. (632 S.) § 4,75.

O. T. Zimmermann and **Irvin Lavine**, *Scientific and Technical Abbreviations, Signs and Symbols*. Dover: Industrial Research Service. 1948. (476 S.) § 7,50.

A₁. Aufbau der Materie.

F. Prunier, *Einige neue Beobachtungen und Experimente und ihre Folgen für die Theorien der Physik*. In einer ersten Mitt. (vgl. Arch. Sci. physiques natur. [5] 28. (153.) [1946.] Heft 4 u. 5) hatte Vf. an Hand neuer Tatsachen die Frage aufgeworfen, ob es nicht vorteilhaft sei, zur Ätherhypothese zurückzukehren. In dem vorliegenden theoret. Teil wird zuerst die Existenz neuer Beziehungen beim Elektromagnetismus nachgewiesen u. die Möglichkeit gezeigt, eine Hydrodynamik aufzubauen, die anscheinend nur die des hypothet. Äthers sein kann. Dann wird eine neue Auslegung der Relativitätstheorie u. der Wellenmechanik, unter möglichst weitgehender Erhaltung des bewährten mathemat. App. dieser Theorien, gegeben. Zum Schluß werden die Bedingungen untersucht, die ein Experiment oder eine Beobachtung erfüllen müssen, damit die Frage nach den Prinzipien einer beliebigen Mechanik durch sie geklärt werden kann. Nur wenn es gelingt, unmittelbar zu den Potentialen der natürlichen Felder vorzudringen, wird die Erfahrung aus den mathemat. richtigen die physikal. wahre Dynamik herausfinden können. (Arch. des Sci. 1. (153.) 7—160. 1948.) 283.78

José A. Balseiro, *Transformationstheorie angewandt auf ein Strahlungsfeld*. Für die experimentelle Physik ist folgende Frage von Bedeutung: Ein Strahlungsfeld, das durch seine Photonenverteilung vollständig beschrieben ist, tritt durch eine opt. Apparatur. Es ist die Photonenverteilung nach dem Durchgang zu bestimmen. Theoret. bedeutet das den Übergang von einem orthogonalen Syst. zu einem anderen. Das Problem ist durch PAULI aufgeworfen worden, der auch einen Weg zu seiner Lsg. gezeigt hat. Vf. zeigt, daß eine allgemeinere Lsg. sich explizit auf die Eigenfunktionen des Strahlungsfeldes beziehend gegeben werden kann. (Physic. Rev. [2] 73. 1346—48. 1/6. 1948. Córdoba Argentina, Córdoba Observatory.) 333.78

Ta-You Wu und Julius Ashkin, Elastische und unelastische Streuung von 100 bis 200 MeV-Protonen oder-Neutronen durch Deuteronen. Vff. haben mit Hilfe der BORNschen Approximation auf der Basis der drei von RARITA u. SCHWINGER angegebenen Formen der Kernpotentiale Formeln für den Wirkungsquerschnitt bei der elast. u. der Gesamtstreuung hergeleitet. Dabei sind auch die Tensorkräfte berücksichtigt, aber mit einer GAUSSschen Funktion für den radialen Teil des Potentials. Numer. Berechnungen sind durchgeführt worden für die Winkelverteilung u. den Gesamtquerschnitt der elast. Streuung bei 100, 150 u. 200 MeV, für das Energiespekt. der gestreuten Protonen in verschiedenen Richtungen u. für die Energiespektren der herausgeschleuderten Neutronen bei den Winkeln 0° u. 30° mit der Richtung der einfachen Protonen für 200 MeV. Die 3 Potentiale weisen erhebliche Unterschiede bei dem Differential- u. dem Gesamtwirkungsquerschnitt sowohl für die elast. als auch für die Gesamtstreuung auf. So ergeben sich z. B. für die Proton-Deuteron-Gesamtquerschnitte bei 100 MeV $0,424$, $0,212$ u. $0,089 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$, während der von BERKELEY beobachtete Wert für 90 MeV bei $0,117 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ liegt. Die Berechnungen zeigen, daß die Interferenz der Amplituden eine wichtige Rolle bei der Best. des Gesamtwirkungsquerschnittes für die Proton-Deuteron-Streuung spielt. Es ist daher keine gute Annäherung, wenn man den Gesamt-p-d-Wirkungsquerschnitt gleich der Summe aus dem p-n-Querschnitt u. dem p-p-Querschnitt für freie Teilchen zusammensetzt. (Physic. Rev. [2] 73. 986—1001. 1/5. 1948. Ann Arbor, Mich., Univ., Randall Labor. of Phys., u. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Phys.) 333.82

Ta-You Wu, Neutron-Proton-Streuung und Bereich der Kernkräfte. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt zunächst einen Überblick über die bisher vorliegenden Theorien zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte bei Streuungen u. vergleicht ihre Ergebnisse mit denen der Experimente. Um eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie u. Vers. zu erreichen, schlägt Vf. vor, für den Triplett- u. Singulettzustand verschiedene Wirkungsbereiche der Kernkräfte anzunehmen, u. zwar $e_n = 2,80 \times 10^{-13}$ u. $e_t = 1,5 \times 10^{-13}$ bzw. $2,0 \times 10^{-13} \text{ cm}$. Exakte Berechnungen der Querschnitte u. des Verhältnisses R des Streuungsanteils in der Richtung π (rückwärts) zu dem in der Richtung $\pi/2$ (senkrecht) auf der Grundlage der verschiedenen Theorien zeigen, daß ein kleinerer Bereich der Kernkräfte für den Triplettzustand bessere Übereinstimmung bringt. Eine vollständige Übereinstimmung jedoch konnte nicht erreicht werden. Es hat aber den Anschein, daß bei Verwendung von 2 verschiedenen Bereichen für den Triplett- u. Singulettzustand u. unter Berücksichtigung der Tensorkräfte mit Hilfe der symm. Theorie Übereinstimmung mit den Experimenten erreicht werden kann. (Physic. Rev. [2] 73. 1132. 1/5. 1948. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Phys.) 333.82

F. J. Dyson, Die Wechselwirkungen von Kernen mit Mesonfeldern. Für die Wechselwrgk. eines Kernfeldes mit einem Pseudoskalarfeld sind zwei Formen berechenbar. Man kann die Wechselwrgk. einmal durch einen Pseudovektor, das andere Mal durch einen Pseudoskalar beschreiben. Vf. führt aus, daß für radiative Prozesse erster Ordnung beide Arten vollständig äquivalent sind u. daß sie für viele Prozesse höherer Ordnung so gut wie äquivalent sind. Auf diese Tatsache hat NELSON schon 1941 hingewiesen (vgl. C. 1943. I. 247). Die Darst. des Vf. jedoch ist umfassender als NELSONS. (Physic. Rev. [2] 73. 920—30. 15/4. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 333.100

E. P. Hincks und B. Pontecorvo, Über die Stabilität des neutralen Mesons. ANDERSON u. Mitarbeiter haben photograph. ein 24-MeV-Zerfallselektron festgestellt. Um diese Erscheinung zu deuten, hat man angenommen, daß das μ -Meson (leichtes Meson) zerfallen kann in ein Elektron u. in ein neutrales Partikel, das offenbar ident. ist mit dem neutralen Meson aus den Verss. von LATTES u. Mitarbeiter. Nach GREISEN (C. 1949. II. 10) ist damit zu rechnen, daß das neutrale Meson nach kurzer Lebensdauer in 2 Photonen zerfällt. Vff. haben nun Verss. durchgeführt, aus denen sich die Unvereinbarkeit der Hypothese des Zerfalls der $2,2 \mu\text{s}$ -Mesonen in ein Elektron u. ein neutrales Meson mit der Hypothese des raschen Zerfalls des neutralen Mesons in 2 Photonen ergibt. Die Verss. von SARD u. ALTHAUS (Bull. Amer. physic. Soc. 23. [1948.] 20) lassen einen ähnlichen Schluß zu. Es bleibt natürlich noch die Möglichkeit der Existenz von 2 verschiedenen Arten von neutralen Mesonen. (Physic. Rev. [2] 73. 1122—23. 1/5. 1948. Ontario, Canada, Chalk River Labor., Nat. Res. Council.) 333.100

G. P. S. Occhialini und C. F. Powell, Die künstliche Erzeugung von Mesonen. Die im BERKELEY-Cyclotron erzeugten Mesonen besitzen nach Messungen der Reichweite in photograph. Emulsionen u. der Bahnkrümmung im magnet. Feld eine M. von (313 ± 16) Elektronenmassen. Die Tatsache, daß die negativen Teilchen am Ende ihrer Bahn zumeist Kernzertrümmerungen erzeugen u. ein großer Teil der positiven Teilchen zur Bldg. sek. Mesonen führt, aber keine Kernzertrümmerungen verursacht, u. die Massengleichheit

legen die Vermutung nahe, daß die künstlich erzeugten Mesonen ident. mit den schweren Mesonen der kosm. Strahlung sind, die eine mittlere Lebensdauer zwischen $0,4 \cdot 10^{-10}$ u. $2 \cdot 10^{-3}$ sec besitzen. Aus den Beobachtungen an den künstlichen Mesonen folgt, daß die Lebensdauer größer als 10^{-9} sec sein muß. — Außer den schweren Mesonen werden im Cyclotron auch die leichten Mesonen ($M. = 200$ Elektronenmassen) gebildet; die negativen Teilchen dieser Gruppe führen zu Kernexplosionen. — Daß die Erzeugung der Mesonen schon bei einer α -Energie von ca. 300 MeV einsetzt, kann dadurch erklärt werden, daß die Nukleonen eine innere kinet. Energie von ca. 25 MeV besitzen. (Nature [London] 161. 551—52. 10/4. 1948. Univ. of Bristol.) 204.100

W. Kossel, Neue Krystalloptik. Zusammenfassend behandelt werden die folgenden Themen: Klass. Krystalloptik, LAUES Gitteropt. Erscheinung, Elektronenwellen im Krystall, Röntgeninterferenzen aus Gitterquellen u. Elektroneninterferenzen im konvergierenden Bündel mit den Unterabschnitten: Interferenzstreifen von Elektronenwellen, ihr Verhältnis zu den gewohnten Erscheinungen, dynam. Erscheinungen, Lichtbrechung als einfachste dynam. Erscheinung u. Phänomene der Bänder. (Optik [Stuttgart] 3. 178 bis 200. 1948. Tübingen.) 110.144

F. De Boer, Über die Handhabung der Methode von Evjen zur Berechnung von Madelung-Potentialen. Die Berechnung von MADELUNG-Potentialen eines Ionenkrystals erfolgt üblicherweise nach speziellen mathemat. Methoden durch Summierung von Ausdrücken e_k/r_k , wobei die Beiträge von Ionen in einem unendlich großen Gitter berücksichtigt werden. (e_k = Ladung des Ions k ; r_k = Abstand des Ions k vom Aufpunkt.) Nach EVJEN ist es jedoch ausreichend, einen endlichen Teil des Gitters zu betrachten, sofern dieser Teil insgesamt elektr. neutral ist. Um diese Bedingung zu erfüllen, werden die in den Flächen, Kanten bzw. Ecken dieses Teilkörpers liegenden Ladungen mit dem Faktor $1/2$, $1/4$ bzw. $1/8$ multipliziert. Bei einigen Gittern, z. B. CsCl-Typ, treten dadurch Schwierigkeiten auf, daß die Flächen des Teilgitters mit dessen zunehmender Größe abwechselnd positiv u. negativ geladen sind. Vf. korrt. in diesem Fall die Potentiale an den Grenzflächen um den halben Betrag des Potentialunterschiedes zwischen zwei aufeinander folgenden Ionenschichten. Als Beispiel werden noch MADELUNG-Potentiale für das Spinellgitter berechnet. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 697—702. Nov. 1948. Eindhoven, Niederlande, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Res. Labor.) 448.194

Hermann Möller und Helmut Neerfeld, Die Verwendung des Interferenz-Zählrohrs zur röntgenographischen Spannungsmessung. Es wurde untersucht, ob u. in welchen Grenzen die Verwendung des Interferenzzählrohrs bei der röntgenograph. Spannungsmessung möglich ist. Zu diesem Zweck wurden Verss. mit einem Zählrohrgerät der Bauart Reichs-röntgenstelle durchgeführt. Der Zählrohrstrom beim Durchgang des Interferenzzählrohrs durch die {310}-Interferenzen von CoK α -Strahlung u. durch die {211}-Interferenzen von CrK α -Strahlung an α -Eisen wurde mit einem HELLIGE-Kymographion registriert. Die erhaltenen Intensitätskurven wurden mit den durch Photometrierung von Filmaufnahmen gewonnenen Kurven verglichen. Bei Co-Strahlung ließ sich die mit dem Zählrohrgerät gewonnene Kurve ebenso genau auswerten wie die Photometerkurve. Die Gitterkonstante kann danach auf ca. $7 \cdot 10^{-6}$ Å genau angegeben werden. Bei Cr-Strahlung ist die Zählrohrstromkurve unruhiger als die Photometerkurve u. daher etwas weniger genau auswertbar. — Die wahre Lage der Interferenzlinie kann erst durch Mittelbildg. aus den beiden bei einem Hin- u. Hergang des Zählrohrs gewonnenen Kurven erhalten werden. Bei der einzelnen Kurve erscheint das Maximum verschoben, da das Zählrohr nicht der Anzeigeträgheit entsprechend langsam bewegt werden kann. — Die prakt. Anwendung zur Spannungsmessung in einem Biegevers. mit einer Flußstahlprobe ergab im elast. Bereich Übereinstimmung der Spannungswerte mit den aus Durchbiegung u: Stababmessungen berechneten. Im plast. Bereich wurde in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen die allmählich mit der Durchbiegung zunehmende Ausbildg. von Druckeigenspannungen beobachtet. — Der Hauptvorteil des Interferenzzählrohrs liegt in dem erheblichen Zeitgewinn, den seine Anwendung gegenüber der Filmaufnahme mit nachträglicher Photometrierung bietet. Auch gegenüber der Filmauswertung ohne Photometrierung, die bei scharfen Linien im allg. möglich sein wird, bringt das Zählrohrgerät noch wesentlichen Zeitgewinn. Nachteilig ist die geringere Beweglichkeit des Versuchsgerätes. Außerdem ist die Anwendung des Zählrohrs nur bei größeren Meßstellen (über 30 mm²) möglich. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 187—90. 1948. Düsseldorf, KWI für Eisenforsch.) 244.146

Helmut Neerfeld, Zur Kinematographie von Röntgeninterferenzen. Bei Feinstrukturrohren mit kleinem Brennfleck kann für manche Unterrs. auf die Eintrittsblende zu der Aufnahmekamera verzichtet werden. Auf diese Weise ist es möglich, einen größeren Bereich der Probenoberfläche auszuleuchten u. bei Beachtung der Fokussierungsbedin-

gungen eine bedeutende Verkürzung der Belichtungszeit zu erzielen. Die durch Verwendung einer ebenen Oberfläche bedingte Interferenzlinienverbreiterung für Interferenzen großen u. kleinen Glanzwinkels wurde am Beispiel des α -Fe rechner. untersucht. Es zeigt sich, daß bei Rückstrahlinterferenzen die Verhältnisse insofern sehr günstig liegen, als hier auch bei sehr großen Meßflächen nur eine verhältnismäßig geringe Linienverbreiterung eintritt. Diese Verbreiterung erfolgt bei Aufnahme mit schräger Einstrahlung symm. zur Linienmitte, so daß die Linienlage prakt. unbeeinflusst bleibt. Aus diesem Grunde eignet sich das Aufnahmeverf. bes. gut zur Beobachtung von schnellen Änderungen an Netzebenenabständen mit Hilfe von Rückstrahlaufnahmen. Es wird eine Einrichtung beschrieben, mit der eine laufende Aufnahme der Glanzwinkel u. damit auch der Netzebenenabstände auf gleichmäßig bewegtem Kinofilm möglich ist. — Als Anwendungen des Verf. werden Glanzwinkeländerungen beim Erhitzen eines Aluminiumbleches sowie beim Zugvers. an einer Stahlprobe gemessen. Der Zugvers. ergab, daß die Röntgeninterferenzen bis über die mechan. erkennbare Streckgrenze hinaus ihre Schärfe u. Intensität behielten u. dann plötzlich unscharf u. intensitätsschwach wurden, ohne dabei u. im weiteren Verlauf noch eine merkliche Linienverschiebung zu erleiden. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 181—85. 1948. Düsseldorf, KWI für Eisenforsch.) 244.146

M. J. Buerger, *Der Unsicherheitsfaktor (ambiguity factor) in der Implikationstheorie*. Die Implikation ist bekanntlich eine Transformation einer HARKER-Synth., welche die Eig. hat, die möglichen Lagen von Atomen in der Kristallstruktur anzugeben. Die Lage der Atome ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, welche durch einen Unsicherheitsfaktor $m = M/q$ definiert werden kann; in dieser Gleichung ist M eine (bas.) Grundunsicherheit, welche charakterist. ist für die Symmetrieachsen u. aus den Gruppenprodd. entsteht, q ist ein Entartungsfaktor, welcher eine besondere Art von Äquivalenz dieser Prodd. ausdrückt. Der Unsicherheitsfaktor kann leichter bestimmt werden mit Hilfe der fehlenden Spektren. Es wird gezeigt, daß M der Modul der Transformation von der Implikationszelle zu der Kristallzelle ist u. daß $1/q$ der Anteil gegenwärtiger Spektren ist. Der Unsicherheitsfaktor jeder Implikationsynth. kann daher leicht bestimmt werden aus der Symmetrie u. den charakterist. fehlenden Spektren der Raumgruppe. (Acta crystallogr. [London] 1. 259—63. Nov. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 110.146

W. Cochran, *Röntgenanalyse und die Methode des „steilsten Fallens“ (steepest descents)*. Kurze mathemat. Betrachtungen zu der zuerst von BOOTH C. 1948. II. 561; 935 angegebenen Meth., nach der man von einer beliebigen Ausgangslage beginnend, durch Minimalisierung der von BOOTH angegebenen Funktion $R_2 = \sum (F_0^2 - F_c)^2$ zur richtigen Lage der Atome in einer Kristallstruktur gelangen kann. Vf. zeigt, daß dieses systemat. Verf. nur dann zum Ziel führen kann, wenn die Ausgangskordinaten schon innerhalb eines Bereiches von ca. einem Atomdurchmesser um die richtige Lage angenommen werden. Weiter muß beachtet werden, daß schon ein niedriger Wert für R_2 erhalten wird, wenn das Mol. nur die richtige Orientierung innerhalb der Zelle, aber noch nicht die richtige Lage hat, weil dann dem PATTERSON-Diagramm entsprechend zwar die intramol., aber nicht die intermol. Vektoren koinzidieren. (Acta crystallogr. [London] 1. 273. Nov. 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.146

S. Bhagavantam und D. Suryanarayana, *Krystalsymmetrie und physikalische Eigenschaften: Anwendung der Gruppentheorie*. Es wird ein Überblick gegeben über gruppentheoret. Methoden zur Unters. des Einflusses der Symmetrie auf alle möglichen physikal. Eigg. (Dichte; Pyroelektrizität, Erzeugung von Ladungen durch hydrostat. Druck; therm. Ausdehnung; opt., dielekt. u. magnet. Polarisation; Piezoelektrizität; elektroopt. Kerreffekt; Elastizität; Photoelastizität; Einfl. von Druck auf die elektr. Leitfähigkeit; piezoelekt. Koeff.; elast. Koeff. u. photoelast. Koeff.), die von der Krystalsymmetrie abhängen u. fußend auf der Tatsache, daß alle diese Eigg. die Beziehung zwischen zwei Größen darstellen, von denen jede ein Skalar, Vektor oder Tensor sein kann. In Tabellen wird der Charakter der Transformationsmatrizen für jede mögliche Kombination der obigen Größen angegeben sowie die zur Beschreibung der entsprechenden Phänomene in jeder der 32 Krystallklassen notwendigen unabhängigen Konstanten. (Acta crystallogr. [London] 2. 21—26. März 1949. Waltair, India, Andhra Univ., Dep. of Phys.) 110.146

S. Bhagavantam und D. Suryanarayana, *Photoelastisches Verhalten von Krystallen von Ammoniumalaun*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus den von den Vff. in der vorst. Arbeit angegebenen Tabellen ist ersichtlich, daß in den Krystallklassen T—23 u. T_h—2/m3 des kub. Syst. zur Beschreibung der photoelast. Eigg. von Krystallen aus einem der beiden Klassen vier unabhängige Konstanten notwendig sind u. nicht nur drei Konstanten, wie POCCKELS (1880) angegeben hatte. Zur Klärung dieser Diskrepanz wurden experimentell die photoelast. Eigg. von Ammoniumalaun bestimmt, welcher in der Krystallklasse T_h—2/m3

krystallisiert. Es konnte sichergestellt werden, daß der Krystall vier unabhängige Konstanten benötigt. Die vier streo-opt. Konstanten für Na-D-Licht wurden bestimmt zu $(q_{11}-q_{12}) = 5,93 \times 10^{-13}$, $(q_{11}-q_{13}) = -5,25 \times 10^{-13}$, $q_{44} = -1,15 \times 10^{-13}$, $q_{11} = 5,5 \times 10^{-13}$, $q_{12} = 11,6 \times 10^{-13}$, $q_{13} = 10,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ Dyn}^{-1}$. Die vier strain-opt. Konstanten sind $(p_{11}-p_{12}) = -0,0854$, $(p_{11}-p_{13}) = -0,0756$, $p_{44} = -0,0092$, $p_{11} = 0,38$, $p_{12} = 0,46$ u. $p_{13} = 0,45$. (Acta crystallogr. [London] 2. 26—30. März 1949. Walfair, India, Univ., Dep. of Phys.) 110.146

H. A. Jahn, *Bemerkung zu der Methode von Bhagavantam-Suryanarayana der Aufzählung der physikalischen Konstanten von Krystallen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Meth. zur Best. der Anzahl der unabhängigen Konstanten für jede beliebige physikal. Eig. von Krystallen in den 32 Klassen vorgeschlagen, die etwas von der von BHAGAVANTAM u. SURYANARAYANA beschriebenen Meth. (vgl. l. c.) abweicht, die aber auch zu denselben Ergebnissen führt. Die Meth. besteht darin, zunächst die explizite Form der in Frage kommenden Darst. für die gesamte Gruppe der Drehungen u. Spiegelungen zu finden u. hierauf die Form für die individuellen Krystallklassen durch Spezialisierung zu erhalten. (Acta crystallogr. [London] 2. 30—33. März 1949. Birmingham, Univ., Dep. of Mathematical Physics.) 110.146

E. W. Hughes, *Grenzen der Bestimmung der Phasen mit Hilfe von Ungleichheiten*. Es wird die Ungleichheitsmeth. zur Best. der Vorzeichen von FOURIER-Koeffizienten vom Standpunkt der mittleren Größen der Koeffizienten diskutiert. Es wird theoret. gezeigt u. empir. bestätigt, daß für Krystalle, welche Atome von angenähert demselben Atomformfaktor enthalten, $(\overline{|\hat{F}_{hkl}|^2})^{1/2} = 1/\sqrt{N}$ ist, wo N die Anzahl Atome pro Zelle bedeutet. Es wird empir. gezeigt, daß für $N > \sim 10$ die \hat{F} -Werte um Null verteilt sind gemäß der n. Fehlerkurve. Mit diesen Ergebnissen wird zuerst gezeigt, daß das Quadrat der Ungleichheiten sich wenig mit der Symmetrie ändert, wenn die Anzahl der Atome in der asymm. Einheit konstant gehalten wird. Es wird dann weiter gezeigt, daß die einfachen Ungleichheiten nur die Struktur von nicht zu komplexen Krystallen aufzuklären gestatten u. daß man bei komplizierteren Strukturen auch kompliziertere Ungleichheiten benötigt. (Acta crystallogr. [London] 2. 34—37. März 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crallin Laborr. of Chem.) 110.146

E. W. Hughes, *Eine Erweiterung der Methode von Banerjee zur Bestimmung der Vorzeichen von Fourier-Koeffizienten*. BANERJEE hatte früher (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 141. [1933.] 188) eine Meth. zur Best. der Vorzeichen von FOURIER-Koeffizienten angegeben, welche jedoch nur anwendbar auf Krystalle ist, die nur eine Art von Atomen enthielten. Vf. beschreibt eine Erweiterung der Meth., die es gestattet, die Vorzeichen bei allen nicht zu komplexen Krystallen zu bestimmen. (Acta crystallogr. [London] 2. 37—38. März 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crallin Laborr. of Chem.) 110.146

G. Kaan und W. F. Cole, *Die Messung und die Korrektur von Intensitäten von Röntgeneinkristallaufnahmen*. Es wird zunächst ein kurzer Überblick gegeben über den Einfl. der Größe der Interferenzen in Röntgeneinkristallaufnahmen auf die Fehler bei der Messung der Intensitäten durch visuelle Schätzung u. durch direkte Photometrierung des Negativs. An Hand eines Beispiels wird gezeigt, daß man durch direkte Photometrierung des Negativs einer WEISSENBERG-Schichtlinienaufnahme die Intensitäten mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ erhalten kann. Es werden außerdem Diagramme angegeben zur gleichzeitigen Korrektur von Röntgenintensitäten für LORENTZ- u. Polarisationseffektoren von WEISSENBERG-Schichtlinienaufnahmen sowie für Dreh- u. Schwenkaufnahmen. (Acta crystallogr. [London] 2. 38—43. März 1949. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.146

H. Lipson, *Indizierung von Pulveraufnahmen rhombischer Krystalle*. Beschreibung der allg. Grundlagen der Methode. Die Brauchbarkeit wird an Hand einer Pulveraufnahme von KNO_3 nachgewiesen. (Acta crystallogr. [London] 2. 43—45. März 1949. Manchester, Coll. of Technol., Phys. Dep.) 110.146

M. E. Straumanis, *Die experimentelle Bestimmung der Fehlerlosigkeit von Krystallen aus röntgenographischen und Dichtemessungen*. Es wird eine Meth. beschrieben zum Nachw. von Unvollkommenheiten in Krystallen von Elementen, Verb. u. festen Lsgg. durch Best. der Mol.-Gew. mit Hilfe von Röntgenstrahlen u. durch Dichtemessungen. Die Meth. besteht darin, die röntgenograph. bestimmten Atom- oder Mol.-Gew. M_x mit den auf chem. Wege erhaltenen Daten M zu vergleichen. M_x kann berechnet werden nach der Formel $M_x = KN_x v/d$, wo v das Vol. der Elementarzelle in KX^3 , d die Dichte u. n die Anzahl der Moll. pro Elementarzelle bedeutet. Der Unterschied dieser Formel von ähnlichen Formeln liegt in folgendem: $N_3 = 6,0594 \times 10^{23}$ stellt die AVOGADROsche

Zahl dar, wie sie SIEGBAHN bei seinen Wellenlängenmessungen benutzt hat, u. zweitens $K = 1,0002$ ist ein Faktor, der die Erhöhung des Mol.-Gew. des Calcits von 100,075, wie es SIEGBAHN benutzt hat, auf 100,095 in Betracht zieht, bei welchem Wert der Einfl. der Mischkrystallbildg. berücksichtigt worden ist. Benutzt man \AA -Einheiten, dann ist die AVOGADROSche Zahl $N_0 = 6,02385 \times 10^{23}$, u. ferner fällt der Faktor K fort. Ist nun $M_x - M = -D$, dann sind in dem Krystallgitter leere Gitterplätze vorhanden, ist $M_x - M = +D$, dann besetzen Atome Zwischengitterplätze; ist endlich $M_x - M = 0$, dann ist der Krystall vollkommen. Der Ausdruck $(M_x - M)/M = J$ gibt das Verhältnis der Anzahl unvollkommener Gitterplätze zu allen Gitterplätzen an. Die Ungewißheit einer M_x -Best. ist gegenwärtig $\Delta M = 3,1 \times 10^{-4} M$. Wenn also der absol. Wert von D $3,1 \times 10^{-4}$ überschreitet, dann kann man die Ggw. von Löchern oder Atomen auf Zwischengitterplätzen im Krystallgitter als erwiesen ansehen. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß die Elemente *Ag, Cu, Fe, Pb, Te* sowie LiF , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u. Calcit eine n. Struktur besitzen. Eine n. Struktur besitzen auch die tetragonalen Mischkrystalle der allg. Formel $(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Co}) [\text{Hg}(\text{CNS})_2]$ sowie die α -Phase in den festen Lsgg. des Syst. *Ag-Zn*. (Acta crystallogr. [London] 2. 82—84. April 1949. Rolla, Mo., School of Mines, Univ. of Missouri, Dep. of Metallurgy.) 110.146

Hans Ekstein und Stanley Siegel, *Grenzen der Genauigkeit bei der Bestimmung der Gitterparameter und Spannungen durch die Debye-Scherrer-Methode*. Der Hauptfaktor bei der Begrenzung der gegenwärtig erreichten Genauigkeit der Bestimmungen der Gitterparameter u. von Spannungen durch Röntgenstrahlen ist die spektrale Breite der charakterist. Primärstrahlung. Bei großen Beugungswinkeln, wo die Interferenzlinie am empfindlichsten gegenüber Änderungen der Gitterdimension ist, ist die spektrale Breite vorherrschend über die durch die Geometrie der gewöhnlichen Kollimationssysteme. Die Genauigkeit der Parameterbestimmungen wird hauptsächlich begrenzt durch die Genauigkeit, mit der man das Zentrum einer solchen Interferenzlinie messen kann. Experimentell untersucht wurde die Genauigkeit der Best. des Zentrums einer Interferenzlinie auf einem Film durch sowohl visuelle Schätzung wie durch Photometrierung. Das Ergebnis wird hierbei hauptsächlich beeinflusst durch die Kornfeinheit des benutzten Films u. die hierdurch bedingten Dichteschwankungen der Schwärzung sowie durch die Entwicklungsbedingungen. Ganz allg. ergab sich jedenfalls, daß die gegenwärtige Genauigkeit der Röntgenmessungen bei den Parameterbestimmungen die Grenze erreicht hat, die durch die spektrale Breite der charakterist. Strahlung gegeben ist. (Acta crystallogr. [London] 2. 99—104. April 1949. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Armour Res. Found.) 110.146

M. L. Hodgson, G. J. B. Clews und W. Cochran, *Eine Lochkartenmodifikation der Beevers-Lipson'schen Methode der Fouriersynthese*. Es wird ein Lochkartensyst. für die FOURIERSynth. beschrieben, das man als eine mechanisierte Version der ursprünglichen Meth. von LIPSON u. BEEVERS (Proc. phys. Soc. 48. [1936.] 772) ansehen kann. Das Syst. wurde erfolgreich auf die Auswertung zwei- u. dreidimensionaler FOURIERreihen angewandt. (Acta crystallogr. [London] 2. 113—16. April 1949. London, Victoria House, British Tabulating Machine Co. Ltd., und Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.146

R. C. L. Mooney, *Krystallstruktur des Elements 43, Technetium*. Röntgenaufnahmen ergaben für Technetium eine hexagonale dichtest gepackte Zelle mit den Dimensionen $a = 2,738 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 4,393 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Jedes Atom hat 12 Nachbarn, sechs in $2,706 \text{ \AA}$ u. weitere sechs in $2,738 \text{ \AA}$. Unter Annahme eines Atomgewichtes von 99 errechnet sich eine D. von 11,46. (Physic. Rev. [2] 73. 653. 15/3. 1948. Argonne National Labor.) 110.147

A. S. Wilson und R. E. Rundle, *Die Strukturen von Uranmetall*. Aus Wärmekapazitätsmessungen hatte sich ergeben, daß U in drei Modifikationen auftritt. Durch Röntgenunterss. wurde gefunden, daß die α -Phase bis 640° stabil ist; sie besitzt die von JACOB u. WARREN (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 2588) gefundene rhomb. Symmetrie. Die β -Phase ist zwischen 640 u. 760° stabil u. ist auch eine Phase niedriger Symmetrie. γ -U ist stabil von 760° bis zum Schmelzpunkt u. besitzt ein körperzentriertes kub. Gitter. Von β - u. γ -U wurden Aufnahmen bei hoher Temp. u. auch bei Zimmertemp. erhalten. Die letzteren erhält man am besten durch Abschrecken von U-Proben, die Cr oder Mo in fester Lsg. enthalten. Nach den Erfahrungen der Vff. ist es nicht möglich, reines β - oder γ -U durch Abschrecken auf Zimmertemp. zu erhalten. β -U ergab ein Diagramm, das noch komplexer war als das der α -Phase; die Struktur konnte daher nicht bestimmt werden, doch scheint eine gewisse Ähnlichkeit mit der α -Form zu bestehen. Die Gitterkonstante von γ -U bei 800° beträgt $3,48 \text{ KX}$. Die Gitterkonstante von γ -U bei Zimmertemp. wurde in Abhängigkeit von dem Mo-Geh. bestimmt. Durch graph. Extrapolation

ergibt sich dann für reines γ -U bei Zimmertemp. eine Gitterkonstante von $3,467 \pm 0,005$ KX. (Acta crystallogr. [London] 2. 126—27. April 1949. Ames, Iowa, State Coll., Inst. for Atomic Res.) 110.147

N. C. Baenziger und R. E. Rundle, *Die Struktur von $TiCl_2$* . Pulveraufnahmen an $TiCl_2$ ergeben eine hexagonale Zelle mit den Dimensionen $a = 3,561 \pm 0,005$ Å, $c = 5,875 \pm 0,008$ Å u. 1 Mol. $TiCl_2$ in der Elementarzelle $\rho_{ber} = 3,06$ g/cm³. In dem Gitter liegt 1 Ti in 000 u. 2 Cl in $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$; $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ n mit $n = \frac{1}{4}$. $TiCl_2$ kryst. demnach im CdJ_2 -Typ. (Acta crystallogr. [London] 1. 274. Nov. 1948. Ames, Iowa, State Coll., Inst. for Atomic Res.) 110.147

W. H. Zachariasen, *Krystallochemische Untersuchungen der 5f-Serien von Elementen*. I. Mitt. *Neue Strukturtypen*. Es wurden eine große Anzahl von Verbb. röntgenograph. mit Hilfe der Pulvermeth. untersucht; nur in zwei Fällen, $PuCl_3$ u. Na_2UF_6 , wurden auch Einkristalle zur Unters. herangezogen. Ergebnisse: 1) *Strukturtyp UCl_3* — hexagonal mit n (Anzahl der Moll. in der Elementarzelle) = 2, Raumgruppe $C6_3/m - C_{6h}^2$. 2 U, in 2(a), 6Cl in 6(h) mit $x = 0,375$, $y = 0,292$; U — 9Cl = 2,96 Å. In diesem Typ kristallisieren $AcCl_3$ (a_1) = $7,62 \pm 0,02$ Å, (a_2) = $4,55 \pm 0,02$ Å, UCl_3 $7,428 \pm 0,003$, $4,312 \pm 0,003$, $NpCl_3$ $7,405 \pm 0,010$, $4,273 \pm 0,005$, $PuCl_3$ $7,380 \pm 0,001$, $4,238 \pm 0,001$, $AmCl_3$ $7,37 \pm 0,01$, $4,24 \pm 0,01$, $LaCl_3$ $7,468 \pm 0,003$, $4,366 \pm 0,003$, $CeCl_3$ $7,436 \pm 0,004$, $4,304 \pm 0,004$, $PrCl_3$ $7,41 \pm 0,01$, $4,25 \pm 0,01$, $NdCl_3$ $7,381 \pm 0,004$, $4,231 \pm 0,003$, $AcBr_3$ $8,06 \pm 0,04$, $4,68 \pm 0,02$, UBr_3 $7,926 \pm 0,002$, $4,432 \pm 0,002$ α - $NpBr_3$ $7,917 \pm 0,005$, $4,382 \pm 0,005$, $LaBr_3$ $7,951 \pm 0,003$, $4,501 \pm 0,003$, $CeBr_3$ $7,936 \pm 0,003$, $4,435 \pm 0,003$, $La(OH)_3$ $6,510 \pm 0,005$, $3,843 \pm 0,005$, $Pr(OH)_3$ $6,47 \pm 0,03$, $3,76 \pm 0,03$, $Nd(OH)_3$ $6,42 \pm 0,02$, $3,74 \pm 0,02$. — *Strukturtyp $PuBr_3$* : rhomb. mit n = 4; Raumgruppe $Cemm - D_{2h}^{17}$; 4Pu in 4(c) mit $x = 0,25$, $4Br_1$ in 4(c) mit $x = -0,07$, $8Br_{II}$ in 8(f) mit $x = 0,36$, $z = -0,05$; Pu—8Br = 3,08 Å. In diesem Typ kristallisieren β - $NpBr_3$ mit (a_1) = $12,65 \pm 0,05$ Å (a_2) = $4,11 \pm 0,03$ Å (a_3) = $9,15 \pm 0,04$ Å, $PuBr_3$ $12,62 \pm 0,05$, $4,09 \pm 0,03$, $9,13 \pm 0,04$, $AmBr_3$ $12,6 \pm 0,1$, $4,10 \pm 0,04$, $9,10 \pm 0,05$, $NdBr_3$ $12,63 \pm 0,05$, $4,10 \pm 0,03$, $9,15 \pm 0,04$, $SnBr_3$ $12,62 \pm 0,05$, $4,03 \pm 0,03$, $9,06 \pm 0,04$, UJ_3 $13,98 \pm 0,06$, $4,31 \pm 0,03$, $9,99 \pm 0,05$, NpJ_3 $14,00 \pm 0,06$, $4,29 \pm 0,03$, $9,93 \pm 0,05$, PuJ_3 $14,00 \pm 0,06$, $4,29 \pm 0,03$, $9,90 \pm 0,05$, AmJ_3 $14,0 \pm 0,1$, $4,30 \pm 0,05$, $9,9 \pm 0,1$, LaJ_3 $14,1 \pm 0,1$, $4,33 \pm 0,05$, $10,05 \pm 0,10$. — *Strukturtyp Ce_2S_3* : kub. mit n = 10/3; Raumgruppe $J_4 3d - T_d^2$; $10^{2/3}$ — 12 Ce in 12(a), 16S in 16(c) mit $x = -0,083$; Ce—8S = 2,98 Å. In diesem Typ kristallisieren Ac_2S_3 (a) = $8,97 \pm 0,01$, Pu_2S_3 $8,4373 \pm 0,0005$, An_2S_3 $8,428 \pm 0,002$, La_2S_3 $8,706 \pm 0,001$, Cl_2S_3 $8,6173 \pm 0,0005$, Ce_2S_3 $8,6076 \pm 0,0005$. — *Strukturtyp β_2 - Na_2ThF_6* : hexagonal mit n = 1; Raumgruppe $C32 - D_3^2$; 2Na in 2(d) mit $z = 0,385$, 1Th in 1(a), 3F in 3(c) mit $x = 0,600$, 3F in 3(f) mit $\alpha = 0,250$; Na—6F = 2,33 Å, Th—9F = 2,41 Å. Für die isomorphen Verbb. Na_2PuF_6 , $NaLaF_4$ u. $NaCeF_4$ ist n = $\frac{3}{2}$ mit 1,5Na + 0,5Pu in 2(d) u. 1Pu in 1(a). Die Zelldimensionen der in diesen Typen kristallisierenden Verbb. sind: β_2 - Na_2ThF_6 (a_1) = $5,977 \pm 0,005$, (a_2) = $3,827 \pm 0,005$, β_2 - K_2UF_6 $6,53 \pm 0,02$, $4,04 \pm 0,01$, β - Na_2UF_6 $5,94 \pm 0,01$, $3,74 \pm 0,01$, $NaPuF_4$ $6,117 \pm 0,006$, $3,746 \pm 0,004$, $NaLaF_4$ $6,167 \pm 0,001$, $3,810 \pm 0,002$, $NaCeF_4$ $6,140 \pm 0,001$, $3,770 \pm 0,001$. — *Strukturtyp β_1 - K_2UF_6* : hexagonal mit n = 1; Raumgruppe $C62m - D_{3h}^2$; 2K in 2(d), 1U in 1(a), 3F in 3(f) mit $x = 0,640$, 3F in 3(g) mit $x = 0,220$; K—9F = 2,73 Å, U—9F = 2,36 Å. In den isomorphen Verbb. KXF_4 ist n = $\frac{3}{2}$ mit 1,5K + 0,5X in 2(d) u. 1X in 1(a). Die Zelldimensionen sind: β_1 - K_2ThF_6 (a_1) = $6,565 \pm 0,002$, (a_2) = $3,815 \pm 0,001$, β_1 - K_2UF_6 $6,53 \pm 0,01$, $3,77 \pm 0,01$, β_1 - $KLaF_4$ $6,524 \pm 0,001$, $3,791 \pm 0,001$, β_1 - $KCeF_4$ $6,496 \pm 0,001$, $3,750 \pm 0,001$. — *Strukturtyp Ce_2O_2S* : hexagonal mit n = 1; Raumgruppe $C3m - D_{3d}^3$; 2 Ce in 2(d) mit $z = 0,208$, 1S in 1(b), 2O in 2(d) mit $z = -0,137$; Ce—3S = 3,04 Å, Ce—4O = 2,36 Å. In dem Typ kristallisieren die folgenden Verbb.: Pu_2O_2S (a_1) = $3,919 \pm 0,003$, (a_2) = $6,755 \pm 0,010$, La_2O_2S $4,03 \pm 0,02$, $6,88 \pm 0,04$, Ce_2O_2S $4,00 \pm 0,01$, $6,82 \pm 0,03$. Dieser Strukturtyp ist eng mit der Struktur des La_2O_3 verwandt. — *Strukturtyp $Ca(UO_2)_2O_2$* : rhomboedrisch mit n = 1; Raumgruppe $R\bar{3}m - D_{3d}^5$; 1 Ca in 1(b), 1 U in 1(a), 2 O in 2(c) mit $x = 0,109$, 2 O_{II} in 2(c) mit $x = 0,361$; Ca — 8 O = 2,45 Å, U — 2 O_I = 1,91 Å, U — 6 O_{II} = 2,29 Å. Die Zelldimensionen sind für $CaUO_4$ (a) = $6,254 \pm 0,001$ Å, $\alpha = 36^\circ 2' \pm 1'$, S_2UO_4 $6,53 \pm 0,03$, $35^\circ 32' \pm 20'$. Die Struktur enthält lineare O—U—O-Gruppen. — *Strukturtyp UO_2F_2* : rhomboedrisch mit n = 1, Raumgruppe $R\bar{3}m - D_{3d}^5$; a = $5,764 \pm 0,001$ Å, $\alpha = 42^\circ 43' \pm 3'$; 1 U in 1(a), 2 O in 2(c) mit $x = 0,122$, 2 F in 2(c) mit $x = 0,294$; U—2 O = 1,91 Å, U—6 F = 2,50 Å. Die Struktur ist eine typ. Lagenstruktur. — *Strukturtyp U_2F_9* : Kub. mit n = 4, Raumgruppe $J\bar{4}3m - T_d^2$; 8 U in 8(c) mit $x = 0,187$, 12 F in 12(e) mit $x = 0,225$, 24 F in 24(g) mit $x = 0,20$, $z = 0,46$, U—9 F = 2,31 Å. In der isomorphen Verb. $NaTh_2F_9$ werden die sechs Löcher 6(b) von 4 Na-Atomen besetzt. Zelldimensionen: U_2F_9 $a = 8,4545 \pm 0,0005$ Å, $NaTh_2F_9$ $a =$

8,705±0,001. — *Strukturtyp* α -UF₅: tetragonal mit $n = 2$; Raumgruppe $J 4/m-C_{5h}^2$; $a_1 = 6,512 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $a_3 = 4,463 \pm 0,001 \text{ \AA}$. 2 U in 2(a), 2 F_I in 2(b), 8 F_{II} in 8(h) mit $x = 0,32$, $y = 0,11$; U—2 F_I = 2,23 Å, U—F_{II} = 2,20 Å. In dem Gitter liegen Reihen von UF₆-Oktaedern entlang a_3 . — β -UF₅: tetragonal mit $n = 3$; Raumgruppe $J 42d-D_{2d}^{12}$; $a_1 = 11,450 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $a_3 = 5,108 \pm 0,001 \text{ \AA}$, 8 U in 8(d) mit $x = 0,083$, 8 F_I in 8(d) mit $x = 0,278$, 16 F_{II} in 16(e) mit $x = 0,167$, $y = 0,083$, $z = 0$; 16 F_{III} in 16(c) mit $x = 0,42$, $y = 0,125$, $z = 0,445$; U—7 F = 2,23 Å. — γ -Na₂UF₆: rhombisch mit $n = 2$; Raumgruppe $Jmm-D_{2h}^{25}$, $a_1 = 5,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $a_2 = 4,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $a_3 = 11,67 \pm 0,02 \text{ \AA}$, 2 U in 2(a), 4 Na in 4(i) mit $z = 1/3$, 4 F_I in 4(f) mit $x = 1/4$, 8 F_{II} in 8(m) mit $x = 1/4$, $z = 1/6$. Na—8 F = 2,38 Å, U—8 F = 2,38 Å. — Na₃UF₇: tetragonal mit $n = 2$; Raumgruppe $J 4/mmm-D_{2h}^{17}$; $a_1 = 5,448 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $a_3 = 10,896 \pm 0,014 \text{ \AA}$; 2 U in 2(a), 2 Na_I in 2(b), 4 Na_{II} in 4(d), 14 F in 16(m) mit $x = 1/4$, $z = 1/8$. Na—7 F = 2,36 Å, U—7 F = 2,36 Å. — UCl₆: hexagonal mit $n = 3$; Raumgruppe $C_{3h}^2-D_{3d}^3$, $a_1 = 10,95 \pm 0,0 \text{ \AA}$, $a_3 = 6,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$, 1 U_I in 1(a), 2 U_{II} in 2(d) mit $z = 1/2$, 6 Cl_I in 6(i) mit $x = 0,10$, $z = 1/4$, 6 Cl_{II} in 6(i) mit $x = 0,43$, $z = 1/4$, 6 Cl_{III} in 6(c) mit $x = 0,77$, $z = 1/4$. U—6 Cl = 2,42 Å. Die Struktur ist eine typ. Molekularstruktur. — U₃SC₃: tetragonal mit $n = 2$; Raumgruppe $P 4/mbm-D_{2h}^5$; $a = 7,3151 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $a_3 = 3,8925 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, 2 U_I in 2(a), 4 U_{II} in 4(h) mit $x = 0,181$, 4 Si in 4(g) mit $x = 0,389$. U_I—4 Si = 2,96 Å, U_{II}—6 Si = 2,92 Å, Sc—1 Sc = 2,30 Å, U_I—8 U_{II} = 3,32 Å, U_{II}—4 U_I = 3,32 Å. Die Struktur enthält Paare von Si-Atomen. — U₃Si: tetragonal mit $n = 4$; Raumgruppe $J 4/mcm-D_{2h}^{18}$; $a_1 = 6,017 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $a_3 = 8,679 \pm 0,003 \text{ \AA}$, 4 U_I in 4(a), 8 U_{II} in 8(h) mit $x = 0,231$, 4 Si in 4(h). U_I—Si = 3,01 Å, U_{II}—Si = 2,92 Å, U_{II}—4 U_I = 3,02 Å, U_I—8 U_{II} = 3,04 Å, U_{II}—2 Si = 3,17 Å, U_{II}—4 U_I = 3,04 Å. Die Struktur ist eng verwandt mit der von AuCu₃. — α -UO₃: hexagonal mit $n = 1$; Raumgruppe $C 3m-D_{3d}^3$, $a_1 = 3,963 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $a_3 = 4,160 \pm 0,008 \text{ \AA}$. 1 U in 1(a), 1 O_I in 1(b), 2 O_{II} in 2(d) mit $z = 0,17$. U—2 O_I = 2,08 Å, U—6 O_{II} = 2,39 Å. In dem Gitter treten endlose Ketten-O_I—U—O_I—U—entlang a_3 auf. (Acta crystallogr. [London] 1. 265—68. Nov. 1948. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor., Dep. of Phys.) 110.147

W. H. Zachariassen, *Krystalchemische Untersuchungen der 5f-Serien von Elementen*. II. Mitt. Die Kristallstruktur von Cs₂PuCl₆. (I. vgl. vorst. Ref.) Mittels Pulveraufnahmen wurde die Struktur von Cs₂PuCl₆ aufgeklärt. Das Salz kryst. trigonal; die hexagonale Zelle hat die Dimensionen 0,1 = 7,43±0,01 Å, $a_3 = 6,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$ mit $\rho = 4,10 \text{ g/cm}^3$. Diese Zelle enthält ein Mol.; die wahrscheinlichste Raumgruppe ist $C 3m-D_{3d}^3$. In der Zelle liegt 1 Pu in 000; 2 Cs in $\pm(2/3, 1/3, n)$ mit $n = 0,25 \pm 0,03$, 6 Cl in $\pm(x\bar{x}z)$; $(x, 2x, z)$ ($2\bar{x}, \bar{x}, z$) mit $x = 0,17 \pm 0,03$, $z = 0,25 \pm 0,04$. In dem Gitter ist jedes Pu-Atom oktaedr. von 6 Cl-Atomen in einem Abstand von 2,62 Å umgeben. Jedes Cs-Atom ist von 12 Cl-Atomen umgeben, 6 in einem Abstand 3,70 Å u. die restlichen sechs in 3,72 Å. (Acta crystallogr. [London] 1. 268—69. Nov. 1948. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor., Dep. of Phys.) 110.147

W. H. Zachariassen, *Die Kristallstruktur der normalen Orthophosphate des Bariums und Strontiums*. Mit Hilfe von Pulveraufnahmen wurden die Kristallstrukturen von Ba₃(PO₄)₂ (I) u. Sr₃(PO₄)₂ (II) aufgeklärt. Beide Verbb. sind rhomboedr. u. isostrukturell. Die Dimensionen der Elementarrhomboeder ergeben sich zu $c = 7,696 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $\alpha = 42^\circ 35' \pm 2'$, $\rho = 5,25 \text{ g/cm}^3$ für I u. $a = 7,280 \text{ \AA}$, $\alpha = 43^\circ 21' \pm 2'$, $\rho = 4,53 \text{ g/cm}^3$ für II. Das Elementarrhomboeder enthält je 1 Mol.; Raumgruppe ist $R \bar{3}m$. In der Zelle liegt 1 Ba(Sr) in 000, 2 Ba(Sr) in $u_1 u_1 u_1$, $\bar{u}_1 \bar{u}_1 \bar{u}_1$, 2 P in $u_2 u_2 u_2$, $\bar{u}_2 \bar{u}_2 \bar{u}_2$, 2 O in $u_3 u_3 u_3$, $\bar{u}_3 \bar{u}_3 \bar{u}_3$ u. 6 O in xzx ; xzx ; zxx ; $\bar{x}\bar{x}\bar{z}$; $\bar{x}\bar{z}\bar{x}$, $\bar{z}\bar{x}\bar{x}$ mit den Parametern für I $u_1 = 0,208 \pm 0,004$, $u_2 = 0,412 \pm 0,008$, $u_3 = 0,337$, $x = 0,285$, $z = 0,742$, für II $u_1 = 0,208 \pm 0,004$, $u_2 = 0,412 \pm 0,008$, $u_3 = 0,333$, $x = 0,279$, $z = 0,753$. In dem Gitter sind die P-Atome tetraedr. von je vier O-Atomen in einem Abstand von 1,56 Å umgeben; Die Ba- oder Sr-Atome in 000 haben die Koordinationszahl 12 mit 6 O-Atomen in einem Abstand von 3,23 Å (3,10 Å) den restlichen 6 O-Atomen in dem Abstand 2,80 Å bzw. 2,63 Å. Die restlichen Ba- oder Sr-Atome haben die Koordinationszahl 10 mit den Ba—O-Abständen 2,71 (1 O-Atom), 2,80 (3 O-Atome), 2,83 (6 O-Atome) u. den entsprechenden Sr—O-Abständen 2,48, 2,62 u. 2,72 Å. (Acta crystallogr. [London] 1. 263—65. Nov. 1948. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor. Dep. of Phys.) 110.147

Martius Edwards Straumanns and A. Levins. Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1948. (111 S.) \$ 4,50.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Michel Magat, *Über die dielektrische Dispersion des flüssigen Wassers*. Eine Analyse der vorhandenen Daten über DE. ϵ' , Verlustfaktor ϵ'' , Ultrarot-Brechungsquotient n u. -absorptionskoeff. nk des fl. W. von $\lambda = 100 \text{ cm}$ bis $\lambda = 10\mu$ ergibt: W. besitzt in diesem

Bereich 2 Dispersionsgebiete. Das erste Gebiet, in dem die DE. von 80,10 auf 4,10 fällt, liegt zwischen 10 cm u. 1 mm, ist durch die Relaxation der Dipol-Umklapp-Prozesse verursacht u. kann durch die einfache DEBYE-Theorie der anomalen Dispersion mit einer Sprungwellenlänge von $1,75 \pm 0,05$ cm (bei 20°) befriedigend wiedergegeben werden. Die das Umklappen der Dipole behindernde Potentialschranke hat in fl. W. bei 0° den Wert 4,7 kcal, während man in Eis dafür 12,9 kcal findet. Die entsprechenden krit. Wellenlängen der anomalen Dispersion liegen bei 3,15 cm, bzw. $4 \cdot 10^6$ cm. Vf. sieht die entscheidende Ursache für diese Differenz darin, daß die die Potentialschranke bestimmende Ordnung der Umgebung eines Mol. im Fall des Krystallgitters durch die Gesamtheit des Gitters festgehalten wird, während sie im Falle der Fl. in erster Linie von dem betrachteten Mol. selbst bestimmt wird. Die Frequenz des Absorptionsmaximums des fl. W. gibt den reziproken Wert der mittleren Lebensdauer der tetraedr. Assoziationskomplexe an. Das 2. Dispersionsgebiet, in dem die DE. von 4,1 auf 1,42 fällt, liegt zwischen 200μ u. 10μ u. enthält 4 Absorptionsmaxima: 160μ (Drehschwingungen eines W.-mol. innerhalb eines Assoziationskomplexes um dessen Symmetrieachse), 62μ (Pulsationschwingungen des Assoziationskomplexes), 20μ u. 14μ (Drehschwingungen der Moll. um 2 andere Achsen im Assoziationskomplex). In Verallgemeinerung dieser bei W. gefundenen Verhältnisse vermutet Vf., daß bei allen Dipol-Fll. die Orientierungspolarisation aus 2 Teilen besteht: Orientierungspolarisation durch Dipol-Umklapp-Prozesse (polarisation retardée) u. Polarisation durch Orientierung von in Assoziationskomplexen schwingenden Moll. (polarisation de libration). (J. Chim. physique Physico-Chim. Biol. 45. 93—100. April/Mai 1948. Paris.) 292.161

J. G. Powles, *Der Einfluß der molekularen Trägheit auf die dielektrische Absorption*. Erweiterung der alten DEBYE-Theorie der dielektr. Relaxation durch Einführung der Trägheit in den Ansatz für das Gegendrehmoment M: $M = I \frac{d^2\theta}{dt^2} + \varphi \frac{d\theta}{dt}$. Mit dem Näherungsansatz $\frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{kT}{\zeta} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\omega I/\varphi}$, wobei I = Trägheitsmoment des Mol. u. $0 \leq \alpha \leq 1$, erhält man für den Verlustwinkel folgende Beziehung:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{[1 + (1 - \alpha)x][1 + (\omega\tau)^2]}{[1 - x(\omega\tau)^2]^2 + [1 + (1 - \alpha)x]^2 \cdot (\omega\tau)^2} \cdot (\operatorname{tg} \delta)_I = 0,$$

wobei $x = \frac{I}{2kT\tau^2}$, $\tau = \frac{\varphi}{2kT}$ u. $(\operatorname{tg} \delta)_I = 0$ = dem aus der alten DEBYE-Theorie sich ergebenden Wert. Eine Abschätzung des Effekts bei verd. Lsgg. von Aceton, Chlf., Brombzl., Nitrobzl. u. Benzophenon in Bzl. ergibt $x =$ etwa 0,007, womit die Abweichung der $\operatorname{tg} \delta$ -Werte von der alten DEBYE'schen Kurve weit unter der experimentellen Nachweisbarkeit bleibt. Ein beobachtbarer Effekt wäre zu erwarten bei Lsgg. von Benzophenon in Pentan mit Frequenzen oberhalb 10^{11} Hz. Für die Best. von Trägheitsmomenten von Moll. kommt der Effekt nicht in Frage. (Trans. Faraday Soc. 44. 802—06. Okt. 1948. London, Imp. Coll., Electr. Eng. Dep.) 292.161

J. G. Powles, *Bemerkung zu „Der Einfluß der molekularen Trägheit auf die dielektrische Absorption“*. (Vgl. vorst. Ref.) Die vom Vf. behandelte Frage (vgl. l. c.) ist schon von DMITRIJEW u. GUREWITSCH (C. 1946. I. 154) mit im wesentlichen demselben Ergebnis bearbeitet worden. (Trans. Faraday Soc. 44. 844. Okt. 1948.) 292.161

George R. Shelton, Ansel S. Creamer und Elmer N. Bunting, *Eigenschaften von Barium-Magnesium-Titanat-Dielektrika*. Dielektrika aus dem Syst. BaTiO_3 - $4 \text{ MgO} \cdot \text{TiO}_2$ - TiO_2 können aus Mischungen von TiO_2 mit Ba- u. Mg-Carbonat hergestellt werden. Nachbehandeln der gesinterten Proben durch Glühen bei 1250 — 1425° . In zahlreichen Tabellen werden die Ergebnisse von DE.-Messungen (1 MHz, -60° bis $+85^\circ$ u. Verlustmessungen (50 u. 1000 kHz, 20 u. 3000 MHz, 25°) gegeben. Bei 25° variiert die DE. zwischen 12 (hoher MgO-Geh.) u. 1550 (hoher BaO-Geh.). Q, der reziproke Leistungsfaktor, bewegt sich zwischen 8 (hoher MgO-Geh.) u. 10^4 (hoher TiO_2 -Gehalt). Ist der BaO-Geh. $> 30\%$ u. der TiO_2 -Geh. $< 50\%$, so nimmt die DE. noch wochenlang nach abgeschlossener Wärmebehandlung ab, während der Q-Wert anwächst. Lineare therm. Ausdehnung bis zu 0,7% bei Erwärmen von 25° auf 700° . (J. Res. nat. Bur. Standards 41. 17—26. Juli 1948. Washington, National Bureau Standards.) 292.161

H. F. Kay, *Darstellung und Eigenschaften von Krystallen von Bariumtitanat, BaTiO_3* . Die vorliegende Arbeit deckt sich zum Teil mit den früheren Ausführungen von KAY u. RHODES (vgl. C. 1947. 1644). Darüber hinaus wird über Verss. berichtet, die dem Einfl. von Druck oder elektr. Feldern auf die Änderung in der Vertrilligung der BaTiO_3 -Krystalle

galten. (Acta crystallogr. [London] 1. 229—37. Nov. 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.165

B. Matthias und A. von Hippel, *Struktur, elektrische und optische Eigenschaften von Bariumtitanat*. Es wird ein Überblick gegeben über die heutigen Kenntnisse betreffend die Eig. von BaTiO₃. Die von einigen Seiten berichtete Infrarotabsorption ist zurückzuführen auf gelöstes Pt; reine Krystalle ohne O-Defekt sind vollkommen farblos. Mkr. sind die Krystalle unterteilt in ferroelektr. Gebiete. Die Flächen dieser Gebiete parallel zu der polaren Achse sind mit einem Syst. von Streifen bedeckt, die unter 45° zu den Würfelkanten angeordnet sind u. wahrscheinlich Gleitbanden darstellen. In Richtung der polaren Achse erscheinen die Krystalle klar u. zuweilen durchzogen durch Streifen parallel den Würfelkanten. Im polarisierten Licht ist die Struktur der Gebiete durch verschied. Spannungsfarben gek., u. schwarze Grenzlinien markieren die Gebiete, in denen die entgegengerichteten Spannungen verschied. Gebiete sich das Gleichgewicht halten. Bei Anlegung eines elektr. Feldes scheinen sich die Gebietsgrenzen zu verschieben; einige Gebiete wachsen auf Kosten anderer, u. endlich ändern die polaren Achsen ihre Orientierung in plötzlichen Sprüngen von 90° oder 180°. Bei Erhöhung der Temp. zum CURIE-Punkt verschwinden zuerst die 45°-Streifen u. hierauf die Gebiete selbst. Beim Abkühlen erscheinen sie wieder. Beim Abkühlen im elektr. Feld von einer Temp. oberhalb des CURIE-Punktes erscheint der Krystall nur aus einem Gebiet bestehend, zerfällt dann aber weiter in mehrere Gebiete. Durch Druck läßt sich die Gebietsstruktur nicht beeinflussen. BaTiO₃-Krystalle erscheinen im allg. wegen ihrer Spannungen als zweiaxig. Vf. konnten jedoch auch Einkristalle mit so großen Gebieten herstellen, daß sie als nahezu tetragonal erschienen. Polare Achse ist die c-Achse. Bei kleinen Feldstärken ist die DE. parallel zur polaren Achse klein (~ 600 bei 25°) u. senkrecht zu ihr groß (~ 2000 bei 25°). Die Krystalle sind piezoelektr., u. ihre Resonanzschwingungen verschwinden, wenn die DE. sich nach ihrem Maximum zu vergrößert. (Physic. Rev. [2] 73. 268. 1/2. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.) 110.165

W. P. Mason, *Piezoelektrischer oder elektrostriktiver Effekt in keramischem Material aus Bariumtitanat*. Vf. nimmt Bezug auf eine Arbeit von MATTHIAS u. VON HIPPEL (vgl. vorst. Ref.), in welcher diese Autoren die in keram. Material aus polykristallinem BaTiO₃ erhaltenen Resonanzen besprochen hatten u. den beobachteten Effekt als „quadrat.“ piezoelektr. Effekt genannt hatten. Vf. weist darauf hin, daß der in BaTiO₃ beobachtete Effekt nicht der ursprünglichen Definition eines „quadrat.“ piezoelektr. Effektes entspricht, sondern eher analog einem magnetostriktiven Effekt in ferromagnet. Material ist. Es wird theoret. gezeigt, daß der Effekt als ein elektrostriktiver Effekt zweiter Ordnung anzusehen ist. (Physic. Rev. [2] 73. 1398—90. 1/6. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 110.165

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

U. Stille, *Wärmeäquivalent und kalorische Energiemaße*. Für das mechan. (J) u. elektr. (J') Wärmeäquivalent werden aus den vorliegenden Präzisionsbestimmungen die Werte $J = 4,1854 \pm 0,0008 \text{ Erg/cal}_{15}$ bzw. $J' = 4,1846 \pm 0,0008 \text{ J}_{\text{int}}/\text{cal}_{15}$ abgeleitet. Ferner werden die Definitionen für die 10 gebräuchlichsten kalor. Energiemaße zusammengestellt u. die wechselseitigen Umrechnungsfaktoren zwischen diesen sowie der mechan. u. elektr. Energieeinheit Erg bzw. J_{int} ermittelt u. tabellar. zusammengefaßt. (Z. Physik 125. 159—73. 30/10. 1948. Braunschweig.) 283.179

B. Ss. Petuchow, *Experimentelle Untersuchung der Wärmeabgabe bei laminarer Strömung der Flüssigkeit im runden Rohr*. Vf. beschreibt Verss. über die Wärmeabgabe von W. bei laminarer Strömung von oben nach unten in einem runden Rohr von 16 mm Durchmesser u. 2100 mm Länge. Die Kühlfl. strömt in entgegengesetzter Richtung. Die Resultate werden mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen u. eine experimentelle Formel für die Wärmeabgabe in vertikalen Röhren abgeleitet. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1055—65. Juni.) 288.180

G. N. Krushilin, *Wärmeübergang von der Heizfläche zur siedenden einkomponentigen Flüssigkeit bei freier Konvektion*. Vf. betrachtet das Sieden von Fl. an horizontaler Heizfläche unter den Bedingungen der Blasen- u. Filmverdampfung der Fl. an der Heizoberfläche u. analysiert die Abhängigkeit des Koeff. der Wärmeabgabe α u. des krit. Wertes der Wärmeaufnahme q_{kr} (Cal/m² Stde.) von den physikal. Eig. der einkomponentigen Fl. bei freier Konvektion; es wird gezeigt, daß zwischen den physikal. Eig. der Fl. u. den Werten für α u. q_{kr} keine direkte Beziehung besteht. Im einzelnen wird besprochen die Best. der Wärmeabgabe Q' von der Heizoberfläche zur Fl. bei der Bldg. eines

Zentrums der Dampfausbldg. u. der Einfl. der Gesamtzahl Z der Dampfbildungszentren auf den gesamten Wärmefluß Q , ausgedrückt durch die physikal. Konstanten der Flüssigkeit. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 967—80. Juni.) 288.180

Leo Brewer, Paul W. Gilles und Francis A. Jenkins, *Dampfdruck und Sublimationswärme von Graphit*. Die Sublimationswärme des Graphits u. die Dissoziationswärmen von CO u. C₂ (Gas) wurden durch direkte Best. des totalen Dampfdrucks von Graphit nach einer Effusionsgleichgewichtsmeth. sowie durch Best. des Partialdruckes von C₂ (Gas) ein Gleichgewicht mit Graphit festgelegt. Die Sublimationswärme des Graphits zu C (Gas) wurde gefunden zu $\Delta H_0 = 170,39 \pm 0,20$ kcal pro Mol bei 0° K, die des Graphits zu C₂ (Gas) zu $\Delta H_0 = 233,1 \pm 7$ Kcal pro Mol. Die Dissoziationswärmen von C₂ u. CO betragen $4,7 \pm 0,3$ bzw. $11,109 \pm 0,01$ eV. Der Akkomodationskoeff. von C-Gas an Graphit bei hohen Temp. beträgt etwa 0,3. Schließlich wurde nachgewiesen, daß verdampftes Kohlenstoffgas sich in dem ³P elektron. Grundzustand befindet. (J. chem. Physics 16, 797—807. Aug. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys. Dep. of Chem., Radiation Labor.) 110.188

L. N. Chitrin, *Über eine Methode der Untersuchung von Charakteristiken der sekundären Reaktion und der Diffusion beim Verbrennen von Kohlenstoff*. Vf. analysiert die von DAVIS u. HOTTEL (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 26. [1934.] Nr. 8) beschriebene Meth. der Geschwindigkeitsmessung der Verbrennung eines Kohleplättchens, das in ein zylindr. Gefäß in verschied. Tiefe eingetaucht wird, u. zeigt, daß es diese Meth. ermöglicht, die sek. Rkk. der Verbrennung zu verfolgen. Der Transport von O₂ u. den Oxyden des C innerhalb des Gefäßes erfolgt nur auf dem Wege der reinen Diffusion. Die Verbrennungsprozesse u. die Diffusion werden am besten durch die Größe $Z = [d^4/K_0^2]/dL$ charakterisiert, wo K_0^2 die spezif. Verbrennungsgeschwindigkeit, L die Tiefe des Eintauchens des Kohlenplättchens in das Gefäß bedeuten. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1093—1100. Juni. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.190

A. B. Tschernyschew, A. A. Pomeranzew und I. L. Farberow, *Zur Theorie der Verbrennung der Kohle in einem Kanal mit rechtwinkligem Querschnitt*. Es wird der Vorgang des Abbrandes einer Kohlewandung im Kanal von rechtwinkligem Querschnitt unter Bedingungen der nichtisotherm. u. turbulenten Gasströmung behandelt. Die anderen den Kanal umgebenden Wände bestehen aus nichtbrennbaren Materialien. Für beide an der Kohlenoberfläche verlaufenden Rkk. der C-Verbrennung u. der Red. von CO₂ werden die Geschwindigkeiten des C-Verbrauches berechnet u. die Konzentrationsveränderungen von O₂ u. CO₂ im Verlauf des Blasens sowie die Wärmebilanz im Kanal abgeleitet. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1067—78. Juni. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.190

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Arun K. Dey, *Das kolloide Verhalten einiger komplexbildender Systeme*. Am Beispiel der Kupferamminkomplex-Verbb. sowie der FEHLING'schen Lsg. werden die in ihren wss. Lsgg. auftretenden kolloidchem. Vorgänge besprochen; ferner wird auf die Leitfähigkeitsverhältnisse bei verändertem Cu/NH₃-Faktor hingewiesen, die beim Auftreten von Micellen einen Schwellenwert zeigen. Physikal.-chem. Unters. sind in diesen Fällen aufschlußreicher als die gewöhnliche Analyse. (J. Colloid Sci. 3. 473—77. Okt. 1948. Allahabad, Univ.) 116.192

Tyoku Matuhasi und Kunio Aoto, *Bemerkung über den Koagulationsvorgang bei Kolloiden. Gruppenkoagulation*. Bei der serolog. benutzten Koagulation (Agglutination) eines Sols mit zwei Arten A u. B von Antigen-Antikörper-Komplexen besteht der Nd. aus Aggregaten von A u. B, die jedes nur eine gewisse Anzahl A u. B enthalten. Zur Prüfung, ob eine solche als Gruppenkoagulation bezeichnete Koagulation auch bei der gewöhnlichen, meist ungeordneten, Koagulation von Koll. vorkommt, wurde eine mkr. Unters. der Flockung von Malachitgrün + Methylenblau bzw. Malachitgrün + Methylviolett u. Serumkohle + Fe₂O₃-Sol vorgenommen. Alle drei Fälle liefern ein Beispiel für Gruppenkoagulation. (J. Colloid Sci. 3. 63—64. Febr. 1948. Tokio.) 116.195

Jean Perreu, *Über die Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Sauerstoff an Aktivkohle*. (Vgl. C. 1947. 1222.) Die sich über einen Zeitraum von 30—80 Min. erstreckenden Messungen der Adsorptionswärmen (A) von H₂ u. O₂ werden an Kokosnußkohle bei 0° durchgeführt. Im untersuchten Konzentrationsbereich liegt die integrale A von H₂ zwischen 1630 u. 1290 cal/Mol, die differentiale A zwischen 1850 u. 700 cal/Mol. Für O₂ liegt die integrale A zwischen 78870 u. 12530 cal/Mol. Die differentiale A für O₂ fällt

sehr schnell mit zunehmender Konz., als Grenzwert wurden 4000 cal/Mol bestimmt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 907—08. 15/3. 1948.) 205.207

André Mennessier und Raymond Boucher, *Adsorptionsgeschwindigkeit von Aktivkohlen*. Es wird die Adsorptionsgeschwindigkeit von Benzoldampf an Aktivkohlen untersucht. Während der ersten Min. wächst die adsorbierte Menge nahezu linear mit der Zeit. In der Zeit von 60—800 Sekk. ist die adsorbierte Menge $m = m_0 - \exp [(-t/K) + b]$, wobei m_0 den asymptot. Wert nach 800 Sek., K u. b Konstanten u. t die Zeit bedeuten. Zur Charakterisierung der Adsorptionsgeschwindigkeit u. damit der Aktivität der Probe wird die Zeit $\tau = K \ln 2$ eingeführt, bei der $m = m_0/2$ ist. Die Überlegungen gelten für einen Enddruck im Bereich von 0,05—0,4 des Sättigungsdruckes. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 914—16. 15/3. 1948.) 205.207

André Mennessier, Raymond Boucher und Pierre Montigny, *Theoretische Grundlagen für den Koeffizienten τ der Adsorptionsgeschwindigkeit*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß die Vorstellungen LANGMUIRS zur monomol. Adsorption auf Aktivkohlen anwendbar sind. Die Zeit τ erweist sich unter bestimmten Bedingungen als geeignete Größe, katalyt. Aktivitäten zu charakterisieren. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1090—92. 31/3. 1948.) 205.207

H. J. C. Tendeloo, A. E. Mans und G. de Hoogh, *Titration adsorbierter Säuren*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. II. 1387 referierten Arbeit. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 397—403. Juli/Aug. 1948.) 116.207

A. G. Amelin, *Bildung von übersättigtem Dampf und Aerosol beim Vermischen von Gasen, die Dampf enthalten und verschiedene Temperatur besitzen*. Es werden die Bedingungen für die Bldg. von übersättigtem Dampf beim Vermischen dampfhaltiger Gase verschied. Temp. untersucht. — Es konnte gezeigt werden, daß der Übersättigungsgrad von der quantitativen Zus. der zur Vermischung gelangenden Gase abhängt u. ein Maximum aufweisen kann. Die zur Best. dieses Maximums aufgestellte Gleichung konnte durch Verss. mit Nebelbldg. im freien Strahl über einer Warmwasserfläche bestätigt werden. Zugleich wurde eine dynam. Meth. ausgearbeitet, die bei stark wechselndem T u. p die krit. Bedingungen der Nebelbldg. u. den krit. Übersättigungsgrad bei Abwesenheit von Kondensationskernen messend zu verfolgen gestattet. Die erhaltenen Ergebnisse können zur Ausarbeitung eines Verf. dienen, nach welchem die Geschwindigkeit der Bldg. einer neuen Phase bestimmt wird. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 169—79. Mai/Juni 1948. Moskau, Wiss. Forschungsinst. für Düngung u. Insektofungicide, Labor. für Kontakt-Schwefelsäuren.) 261.219

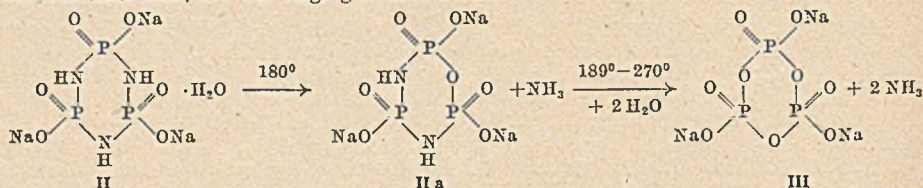
Hellmut Reuther, *Über die Beeinflussung der Stabilität von Aerosolen*. Es wird die Stabilität eines Aerosols dadurch vermindert, daß ein zweites Aerosol erzeugt wird, welches verhältnismäßig rasch anwachsende kettenförmige Sekundärteilchen enthält, an denen die Teilchen des ersten Aerosols angelagert werden. „Mitreißmethode“. Vf. erörtert zunächst eingehend die Faktoren, welche die Stabilität eines Aerosols bestimmen, nämlich Sedimentation u. Teilchenwachstum. Hierbei wird berücksichtigt, daß zusätzliche magnet. oder elektr. Richtkräfte zu kettenförmigen Sekundäraggregaten führen können. Als Modellnebel dient ein nach der Kondensationsmeth. hergestelltes Aerosol aus Montanwachs, das nicht hyroskop. u. bes. stabil ist. Als Maß für die Alterung des Aerosols dient die Veränderung der Sichtverschleierung. Mit einem PULFRICH-Photometer wird die durch den Nebel bewirkte Verringerung des Kontrastes einer schwarz-weiß Fläche gemessen. Durch zusätzliche Erzeugung von Aerosolen mit kettenförmigen Sekundärteilchen aus Naphthalin, Anthracen, Phenanthren u. β -Naphthol wurde der Wachsnebel erheblich rascher koaguliert. Als anziehende Kräfte zwischen den Aerosolteilchen nimmt Vf. LOUDON-VAN-DER-WAALSsche Kräfte an. Neben dieser Mitreißmeth. wird noch die Koagulation durch Ultraschall u. Sprühentladung behandelt. In einer 10-m^3 -Kammer wurden ZnCl_2 , SO_3 - u. Wachs-aerosole 5 Min. einer Sprühentladung (bis 70000 Volt) ausgesetzt, wobei möglichst gleichsinnige Aufladung der Teilchen angestrebt wurde. Es wurde jedoch in allen Fällen ein starker Niederschlagseffekt beobachtet. (Kolloid-Z. 110. 221—40. Sept. 1948. Dresden, TH, Inst. für Elektrochem. u. Phys. Chem.) 448.219

B. Anorganische Chemie.

B. A. Nikitin und E. M. Ioffe, *Über die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen von Edelgasen mit Aluminiumbromid und Aluminiumchlorid*. In Verss., bei denen die Bldg. von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ u. $\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ in einer Radon-Atmosphäre durchgeführt wurde, wurden Verb. des Radons, die den Verb. von H_2S mit AlCl_3 bzw. AlBr_3 analog sind, weder mit AlBr_3 noch mit AlCl_3 festgestellt. Es wird angenommen, daß Edelgase auch mit andern Halogeniden, wie TiCl_4 , CuCl usw. keine mol. Verb. bilden. (Доклады Акаде-

МИИ Hayк СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60, 595—97. 1/5. 1948. Radiuminst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 240.254

Erich Thilo und Rudi Rätz, *Die Konstitution des Natriumtrimetaphosphates* $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ Es wird ein kurzer Überblick über den Stand der derzeitigen Kenntnisse über die Na-Metaphosphate gegeben u. dann gezeigt, daß das aus dem Phosphornitrilchlorid, $[\text{PNCl}_2]_3$ (I), leicht zu gewinnende Na-Trimetaphosphimat, $\text{Na}_3[\text{P}_3(\text{NH}_2)_3\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), durch Hydrolyse bei $\sim 270^\circ$ quantitativ in das sogenannte Na-Trimetaphosphat, $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ (III), übergeht. Bei dem Vers., das 4 Hydrat des (II) zu entwässern, in der Erwartung, daß dieses Entwässerungsprod. dem (III) isomorph sein könnte, ergab sich, daß bei 100° nur 3 H_2O abgegeben werden. Erst bei 180° tritt weiterer Gewichtsverlust ein unter Ablauf einer Rk., die wie folgt gedeutet wird:



Es entsteht aus (II) durch Hydrolyse u. Abspaltung von NH_3 ein Zwischenprod. (IIa), röntgenamorph, dessen Einheitlichkeit nicht gesichert ist. Es hat die Zus. $\text{Na}_3[\text{P}_3(\text{NH})_2\text{O}_7]$. Aus diesem entsteht durch Behandlung mit H_2O -haltiger Luft bei 270° das (III). — Die durch die beim (I) bekannte u. dadurch auch für das (III) nahegelegte Ringstruktur des $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ -Anions wird bewiesen, durch Spaltung des (III) mittels Laugen zum Na-Triphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (IV), das seinerseits durch Kochen mit Mg-Mixtur in äquimol. Mengen von Pyro- u. Orthophosphat hydrolysiert. Bei Vers., aus dem Trinatriumdiammoniumtriphosphat, $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{P}_3\text{O}_{10}] \cdot \text{aq}$, durch therm. Abspaltung von NH_3 u. H_2O den Ring zurückzubilden, wurde zu $\sim 70\%$ MADRELSches Salz der Hochtemp.-Modifikation erhalten. — Es werden folgende neuen Salze der Triphosphorsäure u. ihre Darst. beschrieben: $\text{Ni}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10} \cdot \text{aq}$ aus IV; $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{aq}$ u. $(\text{NH}_4)_4\text{NaP}_3\text{O}_{10} \cdot \text{aq}$ durch Ausfällen des Ni aus den entsprechenden Salzen mit H_2S in NH_3 -Lösung. Die Röntgendaten der wichtigsten in der Arbeit genannten Verb. sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Z. anorg. Chem. 258. 33—57. Febr. 1949. Berlin, Univ., Chem. Inst.) 125.265

Bertold Reuter und Heinz Knoll, *Über farbloses kubisches Siliciumcarbid*. Bei der Verdampfung von Si im Kohleschiffchen oder besser Kohlerohr bei Temp. von 1600° bis 2000° hinterbleibt ein grauer Rückstand. In der Durchsicht farblose bis citronengelbe, bisweilen auch flaschengrüne Krystalle von SiC. Eine Präzisionsbest. ergab kub. Symmetrie mit $a = 4,352 \pm 0,003 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit früheren Werten. Im Kohlerohr gelang die Züchtung von 75μ großen Krystallen. — Die hohe elektr. Leitfähigkeit der farblosen Krystalle, die bei den gelben schwächer ist, erklären Vff. durch Fehlen eines merklichen Übergangswiderstandes zwischen der Kohle u. SiC, da dieses auf der Kohle aufgewachsen ist. Als Gegenelektrode diente eine Wolframnadel. Die hiermit gleichzeitig untersuchte Detektorwirkung des SiC zeigte, daß diese bei den gelben Krystallen größer als bei den farblosen war u. mit steigender Krystallgröße zunahm, wobei der Elektronenstrom in der Richtung vom Krystall zur Nadel floß. (Naturwiss. 34. 372. 1948. aug. Aug. Berlin, TH, Anorg. Inst.) 125.272

Jean Amiel, Jean Brenet und Georges Rodier, *Über die molekulare Struktur des in Leclanché-Elementen benutzten Mangandioxyds*. Die Zunahme der Depolarisations-eigg. des MnO_2 sind mit Änderungen des Elementargitters u. damit mit einer Verkleinerung des Abstands Mn—O verknüpft. Auch bei Messungen der magnet. Suszeptibilität wird für eine aktivierte Probe ein größerer Wert gefunden. Eine mögliche Erklärung liegt in der Annahme einer Änderung der Bindung Mn—O. Nach der PAULINGschen Meth. sind bei (d, δ)-Bindung die Valenzrichtungen um 45° u. bei (d, π)-Bindung um 90° , die Valenzebenen der (d, δ)- u. der (d, π)-Elektronen um 45° gegeneinander geneigt. Vff. sehen darin eine mögliche Erklärung des Verh. des akt. bzw. des inakt. MnO_2 . (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 60—61. 5/7. 1948.) 286.342

C. Mineralogische und geologische Chemie.

George J. Neuerburg, *Schwefel als Befestigungsmaterial für polierte Dünnschliffe*. Es wird die Verwendung von geschmolzenem Schwefel zur Befestigung von Dünnschliffen auf dem Objektträger empfohlen. Die Technik wird beschrieben. (Amer. Mineralogist 33. 88—89. Jan./Febr. 1948. Moscow, Idaho, Univ.) 110.372

Kathleen Lonsdale, *Bemerkung über quantitative Analyse durch Röntgenbeugung*. Kurze Bemerkungen u. Ergänzungen zu den Ausführungen von H. F. CARL (Amer. Mineralogist 32. [1947.] 508) über quantitative röntgenograph. Mineralanalyse. (Amer. Mineralogist 33. 90—92. Jan./Febr. 1948. London, Univ. Coll.) 110.373

Ju. P. Bulaschewitsch, *Theorie der Neutronendurchdringung (Karrotage) in ihrer Anwendung zum Aufsuchen von Erdöl- und Kohlenlagerstätten*. Auf Grund der experimentell festgestellten Größen der für den Prozeß der Zerstreung u. Bindung langsamer Neutronen durch Atomkerne wirksamen Durchmesser errechnet Vf. die Neutronenkonstanten für einige Gesteine u. Mineralien. Er behandelt die Diffusion langsamer Neutronen im zerstreuenden u. absorbierenden Mittel sowie die Abbremsung schneller Neutronen. Vf. zeigt die Abhängigkeit der durch die Neutronen-Durchdringung (Karrotage) ermittelten Charakteristik des Gesteins von den Abmessungen der Neutronensonde. Die vom Vf. aufgestellte Theorie gibt eine wissenschaftliche Begründung des in der Praxis bereits eingeführten Prüfverfahrens mittels Neutronen-Durchstrahlung. (Известия Академии Наук СССР. Серия Географическая и Геофизическая [Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. géogr. géophysique] 12. 155—68. 1948. Swerdlowsk, Berggeolog. Inst.) 195.378

Harold Jeffreys, *Bleiisotope und das Alter der Erde*. Es werden die Arbeiten von HOLMES (Nature [London] 157. [1943.] 680 u. 159. [1947.] 127) u. AHRENS (C. 1948. I. 1386) krit. betrachtet. Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Atomhäufigkeiten von ²³⁸U u. ²³⁵U 139 ist (dieses war früher kleiner), errechnet Vf. einen Wert von 4000 ± 370 Millionen Jahren, der mit dem von HOLMES vergleichbar ist. Dieser Wert ist wahrscheinlich zu groß. Der von AHRENS berechnete Wert (2100 Millionen Jahre) gilt wahrscheinlich für das Alter der Kruste, während der obige höhere Wert anscheinend für die ältesten Felsen zutrifft. (Nature [London] 162. 822—23. 20/11. 1948.) 286.378

Rollin E. Stevens und Maxwell K. Carron, *Einfache Feldprüfungen zur Unterscheidung von Mineralien durch „Abrasions-pH“*. Der Ausdruck „Abrasions-pH“ wird vorgeschlagen zur Bezeichnung von pH-Werten von Suspensionen, welche man erhält durch Zerreiben von Mineralien unter Wasser. Tabellar. werden die pH-Werte angeführt, die man von etwa 280 Mineralien durch Zerreiben in W. erhält. Es ist auf diese Weise möglich, viele Mineralien, die in ihrem Aussehen ähnlich, in ihrer Zus. dagegen verschied. sind, durch diese Probe zu unterscheiden, so z. B. Calcit von Dolomit oder Magnesit, Talk von Pyrophyllit u. Muskovit von Phlogopit. (Amer. Mineralogist 33. 31—49. Jan./Febr. 1948. Washington, U. S. Geological Survey.) 110.380

Ralph E. Grim und W. F. Bradley, *Rehydratation und Dehydratation von Tonmineralien*. Eine Reihe von Tonmineralien (Montmorillonit, Illit, Halloysit u. Kaolinit) werden 1 Stde. auf Temp. von 500—800° erhitzt, auf Zimmertemp. abgekühlt u. in offenen Schalen verschied. lang aufbewahrt. Hierauf wurde mittels differentieller therm. Analyse eine eventuelle Rehydratation untersucht. Montmorillonit zeigte nach Erhitzen auf 500° nach 11 tägigem Stehen eine beträchtliche Aufnahme von adsorbiertem W., dagegen war die Erhitzungstemp. nicht hoch genug, um das (ON)-Gitterwasser anzugreifen. Durch Erhitzen auf 600° war sowohl das adsorbierte W. als auch das (ON)-Gitterwasser entfernt worden. Nach 268std. Stehen war eine geringe Menge adsorbiertes W. wieder aufgenommen worden; auch (ON)-Gitterwasser wird in kleinen Mengen wieder aufgenommen. Nach Erhitzen auf 800° wurde durch Stehen nur eine Spur (ON)-Gitterwasser, dagegen kein adsorbiertes W. aufgenommen. Bei dem Illit wird nach dem Erhitzen auf 600° sowohl adsorbiertes W. wie (ON)-Gitterwasser sehr schnell aufgenommen. Dagegen verläuft die Rehydratisierung von auf 800° erhitztem Illit nur sehr langsam. Bei Halloysit u. Kaolinit bewirkt Erhitzen auf 600° u. anschließendem Stehen nur eine geringe Wiederaufnahme von adsorbiertem u. (ON)-Gitterwasser; bei dem Kaolinit ist die Gitterwasseraufnahme jedoch geringer als bei dem Halloysit. Die erhaltenen Ergebnisse werden an Hand der bekannten Strukturen kurz diskutiert. (Amer. Mineralogist 33. 50—59. Jan./Febr. 1948. Urbana, Ill., Illinois State Geological Survey.) 110.380

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

W. J. P. Neish, *Über die Erhöhung der Löslichkeit von aromatischen Aminen durch Purine*. Eine große Anzahl von organ. Verb. ist in wss. Lsgg. von Purinen besser lösl. als in W. allein. Vf. hat jetzt die Löslichkeit verschied. arom. Purine in W. u. in wss. Lsgg. verschied. Purine bei 37° durch colorometr. Diazotierung nach WESTFALL (J. Nat. Cancer Inst. 6. [1945.] 23) bestimmt. Danach erhöht *Coffein* (I) die Löslichkeit von *2-Amino-fluoren* (II), *2-Naphthylamin* (III), *4-Aminoazobenzol* (IV), *2-Anthramin* (V), *4-Aminostilben*

(VI) u. *Benzidin* (VII) in W., bei Vergrößerung der I-Konz. in der Lsg. wächst die Zahl der I-Moll., die zur Lsg. von 1 Mol. Amin benötigt werden, für II, III, IV u. VII, sie fällt für die weniger lösl. u. schwerer diazotierbaren Amine V u. VI, ähnlich wie bei den KW-stoffen (vgl. WEIL-MALHERBE, *Biochem. J.* 40. [1946.] 367). Bei *Anthracen* ist die 20fache Zahl an I-Moll. für die Erzielung der gleichen Löslichkeitserhöhung erforderlich wie bei V, die Aminogruppe übt also eine spezif. Wrkg. aus. Auch die Löslichkeit von *Sulfa-pyridin*, *Sulfathiazol*, *1-Methoxy-2-amino-4-nitrobenzol* u. *Cinchophen* (*2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*) in W. wird durch Ggw. von I erhöht. Wendet man statt I andere Purine an, so ergibt sich für die erhöhende Wrkg. auf die Löslichkeit von II nachstehende Reihenfolge: *1.3.7.9-Tetramethylharnsäure* > *1.3.7-Trimethylharnsäure* (VIII) > I > *8-Methoxycoffein* > *Theophyllin* > *Adenosin* u. *Adenosin-Mg-triphosphat*. Sie stimmt mit der von WEIL-MALHERBE aufgefundenen überein. Vf. hält danach die Anwesenheit von Peptidgruppen —CO—NH— für günstig bei der Löslichkeitserhöhung, sind diese Gruppen in der Lactinform —N = C—OCH₃ festgelegt, ist die Wrkg. verringert. Analog wirken

Anwesenheit u. Anzahl von CH₃—N=—Gruppen. Bei Ggw. von Mischungen von I u. VIII im Verhältnis 2:1 ist die beobachtete Löslichkeitserhöhung von II um einen konstanten Betrag kleiner als die berechnete, die sich aus der Wrkg. von I u. VIII allein ergibt, I u. VIII sind hier also Antagonisten. — Die Ergebnisse sind von Wichtigkeit bes. auf physiolog. Gebiet. (*Recueil Trav. chim. Pay-Bas* 67. 361—73. Juni 1948. Sheffield Univ.)

218.400

A. N. Campbell und L. A. Prodan, *Eine Apparatur zur verbesserten thermischen Analyse, angewandt auf das Studium des Systems p-Dichlorbenzol-p-Dibrombenzol-p-Chlorbrombenzol*. Bei der Phasenumwandlung fl.-fest macht es im Gegensatz zu den Gefrierpunkten, die auf der Liquiduskurve liegen, Schwierigkeiten, die Schmelzpunkte, also die entsprechenden Punkte auf der Soliduskurve, zu bestimmen, da die Änderung des Temperaturgradienten in der Abkühlungskurve an dieser Stelle nur wenig exakt herauskommt. — Vf. beschreiben an Hand von 3 Abbildungen eingehend einen neuen, verbesserten App., der es ermöglicht, durch therm. Analyse nicht nur die Liquidus- sondern auch die Solidus-Kurve bei der fl.-fest.-Phasenumwandlung von Mehrstoffgemische nzu bestimmen. — Als Beispiel wird das Syst. *p-Dichlorbenzol* (I) — *p-Dibrombenzol* (II) — *p-Chlorbrombenzol* (III) bei Atmosphärendruck innerhalb der Temp. von ca. 50—89° untersucht. Folgende Resultate wurden erhalten: Die exakten Gefrierpunkte der einzelnen reinen Stoffe I, II u. III wurden zu 53,08, 87,30 u. 64,58° ermittelt. Reines I existiert in mindestens 2 Formen. Die Umwandlung erfolgt reversibel bei 39,60°. Die 3 möglichen bin. Systeme sind einander sowohl im fl. wie im festen Zustand in allen Verhältnissen mischbar. Die bin. Systeme I—II u. I—III zeigen Minimumgefrierpunkte bei 52,90 u. 52,96° bei Konz. von 1,22 Mol-% II bzw. 2,57 Mol-% III. Die 3 Gleichgewichtsdiagramme der bin. Systeme zeigen positive Abweichung vom RAOULTschen Gesetz. Die nach den von SELTZ (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 307) angegebenen Gleichungen berechneten Gleichgewichtsdiagramme weichen von den experimentell erhaltenen stark ab. — Das tern. Syst. ist in beiden Zuständen in allen Verhältnissen mischbar u. zeigt keinen Minimumgefrierpunkt. — Sämtliche Ergebnisse sind in Form von Tabellen u. Kurvenbildern wiedergegeben. (*J. Amer. chem. Soc.* 70. 553—61. Febr. 1948. Winnipeg, Canada.)

471.400

H. A. E. Mackenzie und E. R. S. Winter, *Kinetische Untersuchungen in den Lösungsmitteln Essigsäure und Essigsäureanhydrid*. I. Mitt. *Eigenschaften des Lösungssystems*. Zusammenstellung der Eigg. von *Essigsäure* u. *Essigsäureanhydrid* u. Gemischen beider nach der Literatur. Im Gemisch verhalten sich beide ideal bis zu 80 Gew.-% Anhydrid, wie u. a. eine Auswertung der kryoskop. Messungen von PICKERING (*J. chem. Soc. [London]* 63. [1893.] 998) ergibt. Nur die Säure zeigt Assoziation. Ferner gibt es die Ionisationsgleichgewichte $2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ (Autoprotolyse) u. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$. Elektrometr. Unters. mit der Chloranil-Elektrode in Verb. mit Indicatorunters. an Mischungen mit Trichloressigsäure, H₂SO₄, Perchlorsäure deuten auf das Vorhandensein stark saurer Acetyl-Ionen, die durch eine Funktion (pH)CH₃COOH sowie durch HAMMETS Aciditätsfunktion erfaßt werden können. Letztere läßt sich auf Indicator-Messungen zurückführen. Hierzu kommt für W.—H₂SO₃-Gemische, aber auch für Perchlorsäure in Essigsäure—Essigsäureanhydrid 2.6-Dimethoxybenzochinon als Indicator in Frage. Eichkurven für die photoelektr. Absorptionsmessung des Farbumschlags (tief rot) u. Beispiel einer Auswertungstabelle sind gegeben. Die bes. hohe Acidität von Acetylperchlorat, welches aus Acetylchlorid u. Silberperchlorat in Essigsäureanhydrid unter Ausfallen von AgCl entsteht, jedoch sehr unbeständig ist, läßt sich mit dem Indicator kurzzeitig erkennen. (*Trans. Faraday Soc.* 44. 159—71. März 1948. London, South Kensington, Imperial Coll. of Sci. and Technol.)

332.400

H. A. E. Mackenzie und E. R. S. Winter, *Kinetische Untersuchungen in den Lösungsmitteln Essigsäure und Essigsäureanhydrid*. II. Mitt. *Die Thiele-Acetylierung von Benzochinon und Toluchinon (experimentell)*. (I. vgl. vorst. Ref.). Benzochinon (I) u. Toluchinon (II) sind in Essigsäure (III)–Essigsäureanhydrid (IV) stabil. Kleine Mengen von Säure katalysieren die Acetylierung, die bei Temperaturkonstanz von $\pm 0,02^\circ$ in einem Reaktionsgefäß vorgenommen u. durch Abpipettieren von Proben verfolgt wird. An Letzteren wird die restliche Chinonmenge iodometr. bestimmt. Bei genügendem Überschuß an Lösungsm. u. unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Sulfonierung des IV kommt man mit H_2SO_4 als Katalysator auf eine Rk. erster Ordnung. Bei $HClO_4$ bzw. H_3PO_4 treten störende Nebenrkk. weniger auf. Der Wassergeh. der 60%ig. $HClO_4$ muß berücksichtigt werden, da er IV zu III hydrolysiert. $AgCl_2O$ katalysiert kaum. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt vom Verhältnis IV zu III (dimor) ab u. hat somit gewisse Beziehungen zur Aciditätsfunktion. Geschwindigkeitskonstanten u. Aktivierungsenergien sind tabellar. zusammengestellt. Letztere beträgt 14,4 bzw. 13,6 kcal/Mol für I bzw. II, wenn bis zu 80 Vol.-% IV vorhanden ist; darüber hinaus ergeben sich kleinere Werte. Die summar. Geschwindigkeitsformel ist

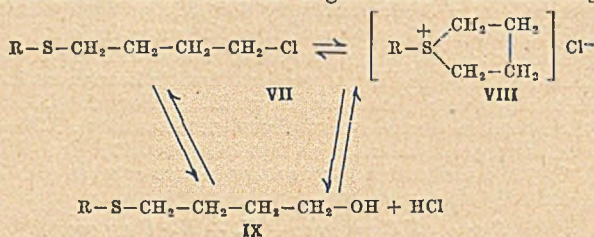
$$K_0 = \frac{CH_2OH_4 (K_1 C(OH_3CO)_2 + K_2 + K_3 \cdot C(OH_3COOH)_2)}{C(CH_3COOH)_1}$$

mit $K_3 = 0$ für I. CCl_4 -Zusatz ergab keine Änderung. Aus I entsteht mit IV allein fast nur 1.2.4-Triacetoxybenzol; mit IV:III = 1:1 dagegen außerdem 1.2.4.5-Tetraacetoxybenzol. Letzteres entsteht nicht, wenn dem IV das aus $CH_3COCl + AgClO_4$ in IV entstehende Reaktionsgemisch hinzugefügt wird. — II ergibt die analogen Reaktionsprodukte. (Trans. Faraday Soc. 44. 171–81. März 1948. London, South Kensington, Imperial Coll. of Sci. and Technol.) 332.400

H. A. E. Mackenzie und E. R. S. Winter, *Kinetische Untersuchungen in den Lösungsmitteln Essigsäure und Essigsäureanhydrid*. III. Mitt. *Die Thiele-Acetylierung von Benzochinon und Toluchinon (theoretisch)*. (II. vgl. vorst. Ref.). Die im vorst. Ref. erwähnten reaktionskinet. Ergebnisse bezüglich der Acetylierung von Benzochinon (I) bzw. Toluchinon (II) in Essigsäure (III)–Essigsäureanhydrid (IV) nach THEILE mit Perchlorsäure als Katalysator lassen sich theoretisch deuten, wenn man prim. einen Angriff des Acetyliens bzw. des solvatisierten Protons auf einen Chinon-Sauerstoff annimmt, wobei diese ihrerseits durch das Gleichgewicht $CH_2COOH_2 + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons CH_3CO + (CH_3COOH)_2$ miteinander in Beziehung stehen. Die theoret. erhaltene Geschwindigkeitsgleichung ist zwar mit der experimentell erhaltenen nicht ident., gibt aber die Ergebnisse auch ganz gut wieder. Die Diskussion der möglichen Reaktionsprod. ergibt bei I in Übereinstimmung mit dem Experiment das Hydrochinondiäacetat; 1.2.4.5-Tetraacetoxybenzol u. 1.2.4-Triacetoxybenzol entstehen, wenn III u. IV in vergleichbaren Mengen vorhanden sind. Bei geringem III-Geh. ist vorwiegend das Acetylion wirksam, u. es entsteht hauptsächlich das letztgenannte Endprodukt. Entsprechend entstehen aus II: Toluhydrochinondiäacetat; 1.2.4.5-Tetraacetoxytoluol u. die drei isomeren Triacetoxytoluole; letztere allein im Falle geringeren III-Geh. des Reaktionsgemischs. Die experimentell ermittelten Aktivierungsenergien lassen sich qualitativ durch den angenehmen Reaktionsmechanismus deuten. (Trans. Faraday Soc. 44. 243–53. April 1948. London, South Kensington, Imperial Coll. of Sci. and Technol.) 332.400

Horst Böhme und Karl Sell, *Die Hydrolyse halogenierter Äther und Thioäther in Dioxan-Wasser-Gemischen*. In Fortsetzung der Unters. über Hydrolyse halogenierter Äther u. Thioäther (vgl. C. 1941. I. 3204) wird die Hydrolyse β -, γ - u. δ -halogenerter Äther im Vgl. zu entsprechenden Thioäthern in wss. Dioxan bei 100° untersucht. Die Geschwindigkeitsmessungen, die durch Titration der gebildeten Säure ausgeführt wurden, ergab, daß β -Chloräthyläthylsulfid (I) ca. 10000 mal schneller hydrolysiert wird als β -Chloräthyläthyläther (II); in ähnlicher Weise verläuft die Hydrolyse von β -Chloräthylphenylsulfid (III) u. von $\beta\beta'$ -Dichloräthylsulfid (IV) 1000 mal schneller als die von β -Chloräthylphenyläther (V) u. $\beta\beta'$ -Dichloräthyläther (VI). Bei den entsprechenden γ -Chlorpropylverb. ist ein derartiger Unterschied der Hydrolysegeschwindigkeiten zwischen der Äther- u. Thioätherreihe nicht vorhanden. Ihre Hydrolysegeschwindigkeit entspricht der von n-Butylchlorid oder 1.4-Dichlorbutan u. ist von der gleichen Größenordnung wie II, V u. VI. Von den δ -halogenierten Verb. reagiert δ -Chlorbutylphenylsulfid 20 mal schneller als δ -Chlorbutylphenyläther u. etwa 5 mal langsamer als III. Die Reaktionsfähigkeit der halogenierten Thioäther läßt sich damit in die Reihe $\alpha > \beta > \delta > \gamma$ einordnen (vgl. auch BENNETT u. HOCK, J. chem. Soc. [London] 1947. 477). — Während die gefundenen Verhältnisse bei α -halogenierten Verb. durch die Annahme einer kryptoion. Spaltung der C–Cl-Bindung eine befriedigende Deutung erfahren, ist

der Reaktionsverlauf bei β -halogenierten Verbb. komplizierter Natur, obwohl gleichfalls eine kryptoion. Spaltung der C-Cl-Bindung wahrscheinlich gemacht werden kann. Ferner konnte gezeigt werden, daß I, III u. IV auch mit Alkoholen unter Bldg. der entsprechenden Äther reagieren. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit der δ -halogenierten Thioäther (VII) wird mit der Bldg. intramol. Sulfoniumsalze (VIII) in Zusammenhang gebracht (vgl. BENNETT u. Mitarb. J. chem. Soc. [London] 1929, 2567), deren Existenz sich aus der Differenz zwischen acidimetr. u. gravimetr. Cl-Bestimmungen ableiten ließ.



Es konnte nicht entschieden werden, ob das Vorhandensein von VIII in direktem Zusammenhang mit der Kinetik der Hydrolyse der VII zu bringen ist. Vielmehr wird ein unabhängiger Verlauf der Rkk. VII \rightarrow VIII u. VII \rightarrow IX angenommen. — Eine Wrkg. der SO- u. SO₂-Gruppe auf die Hydrolysegeschwindigkeit wurde nicht beobachtet; die I, III u. IV entsprechenden Sulfone u. Sulfoxyde besitzen Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von Halogenalkylen. (Chem. Ber. 81. 123—30. März 1948. Berlin-Dahlem, KWI für Physikal. Chem. u. Elektrochemie, u. Marburg, Univ., Pharmazeut.-Chem. Inst.) 179.400

W. Albert Noyes jr. und Leon M. Dorfman, *Photochemische Untersuchungen*. 40. Mitt. *Der Mechanismus der photochemischen Zersetzung von Aceton*. (Vgl. C. 1948. I. 801.) Nach einer krit. Besprechung der bisher vorliegenden Arbeiten über die photochem. Zers. von Aceton begründen Vff. ausführlich den von ihnen vorgeschlagenen Mechanismus, der zum größten Teil, wenn nicht vollständig, durch Bldg. freier Radikale gek. ist. Die einzelnen Reaktionsschritte werden besprochen u. ihr Auftreten bewiesen. Bei höheren Drucken, bei denen Wandeffekte zu vernachlässigen sind, lassen sich definitive Schlußfolgerungen ziehen. In dem Gebiet jedoch, in dem sowohl homogene wie heterogene Rkk. auftreten, lassen sich sichere Beweise für alle Schritte nicht erbringen; sie würden auch schwer zu erlangen sein. (J. chem. Physics 16. 788—97. August 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) 110.400

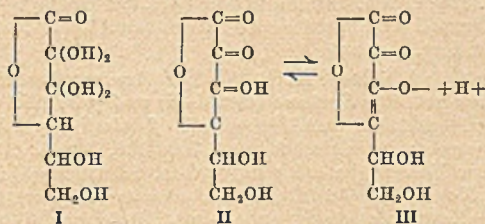
B. A. Kasanski und T. F. Bulanowa, *Die Hydrierung von Cyclopentan in Gegenwart von Nickel und Palladium*. Die Hydrierung von Cyclopentan (I) in Ggw. von Ni auf Kieselgur ergab bei 200° keine Rk., bei 250° wurden 29% I in CH₄ umgewandelt, das fl. Kondensat bestand fast ganz aus unverändertem I. Bei 300° Reaktionstemp. betrug die Umwandlung in CH₄ 34%; das fl. Kondensat enthielt nur ca. 4% *n*-Pentan (II), die Restfraktion über 49,3° zeigte Rk. auf Aromaten. Die Hydrierung von II in Ggw. von Ni-Kieselgurkatalysator führt ebenfalls zu CH₄ neben unverändertem II u. etwas Aromaten. Die Hydrierung von I in Ggw. von Pd auf akt. Kohle bei 250, 275 u. 300° lieferte bei einmaligem Durchgang unverändertes I. Nur in Ggw. von Pt auf akt. Kohle wird I ohne Nebenrkk. in II umgewandelt (vgl. C. 1947. 1078). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 83—86. 1/9. 1948.) 288.400

Gabriel Stein und Joseph Weiss, *Chemische Effekte durch Bestrahlung*. Frühere Unterr. lassen darauf schließen, daß die Bestrahlung von Bzl. u. Benzoesäure in wss. Lsg. durch γ -, Röntgen- usw. Strahlen die Abspaltung der Hydroxylgruppen bewirkt, so daß es möglich sein sollte, die entsprechenden, die OH-Gruppen enthaltenden Substanzen zu isolieren. Hier werden beide Substanzen mit 200 kV-Röntgenstrahlen in einer Dosis von 10⁶ r bestrahlt. Aus der wss. Lsg. des Bzl. konnten 0,1 Millimol Phenol u. eine Reihe anderer Substanzen (bes. Diphenyl) in geringer Menge isoliert werden. Aus der wss. Lsg. der Benzoesäure konnten nach der Bestrahlung 0,1 Millimol von Oxybenzoesäuren isoliert u. durch Farbrkk. nachgewiesen werden. In beiden Fällen hängt die Ausbeute vom pH-Wert der Lsgg. ab. — Die Oxydationsprodd. durch Bestrahlung sind ähnlich denen, die bei biol. Oxydationen dieser Substanzen auftreten. (Nature [London] 161. 650. 24/4. 1948. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, King's Coll.) 204.400

Harris Rosenkrantz, *Ultrarote Absorptionsspektren der Tocopherole und strukturverwandter Stoffe*. Es werden die Ultrarotspektren abgebildet zwischen 2 u. 12 μ von: natürlichem α -, γ - u. δ -Tocopherol, α -Tocopherolacetat, α -Tocopherolsuccinat, α -Tocopherol-

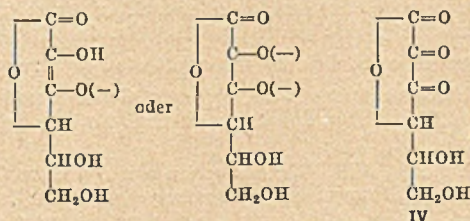
palmitat, γ -Tocopherolpalmitat, ferner von synthet. α -Tocopherol, α -Tocopherolacetat, α -Tocopherolchinon, α -Tocopherolhydrochinontriacetat, 2,5,6-Trimethylhydrochinon, 1,4-Naphthochinon, 2-Methyl-1,4-Naphthochinon u. 1,4-Benzochinon. Frequenzlage der Banden u. Unterschiede der Spektren werden qualitativ im Zusammenhang mit der Struktur der Moll. diskutiert. Für analyt. Zwecke sind die Banden bei 3,0, 6,3, 8,0, 8,6 u. 10,9 μ brauchbar, da sie für die Tocopherole charakterist. Merkmale aufweisen. (J. biol. Chemistry 173. 439—47. April 1948. New York City, Cornell Univ., Medical Coll., Dep. of Physiol.) 345.400

E. Schauenstein, *Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure*. I. Mitt. (vorl. Mitt.). Durch Behandlung von l-Ascorbinsäure mit verschied. Oxydationsmitteln entsteht schließlich ein Stoff, dessen UV-Absorptionsspekt. in allen Fällen übereinstimmende Werte aufweist. Die spektrograph. Unters. der Oxydation mit H₂O₂ ergibt bei 20° eine 20-tägige Reaktionsdauer. Die Oxydation führt zunächst zu einem tagelang beständigen Zwischengleichgewicht, in dem etwa 87% der Ascorbinsäuremoll. wahrscheinlich als doppelt hydratisierte Dehydroascorbinsäure (I) vorliegen, wogegen etwa 13% in folgendem Gleichgewicht angenommen werden können:



Der Endkörper bildet sich nach etwa 90 Stdn. aus dem Zwischengleichgewicht I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III, u. zwar zunächst vorwiegend aus der im Überschuß vorhandenen Form I u. erst gegen Ende der Rk. aus II u. III. Der Endstoff weist wahrscheinlich die Gruppe —C—C—C— mit drei Sauerstoffatomen unterhalb.

auf. Die auf Grund der von MICHAELIS berechneten Dissoziationskurven gemessene Absorption der beiden Ionenformen von l-Ascorbinsäure ergibt die Übereinstimmung der Wellenzahlen der Höchstwerte von zweiwertigem Anion u. reversibel oxydierter Form. Dadurch erscheint die Annahme der Triketoform für die reversibel oxydierte Ascorbinsäure begründet. Die UV-Absorption der beiden Ionenformen der l-Ascorbinsäure läßt an Hand der p_H-Werte u. der opt. Aktivität als Struktur der beiden Ionen den ungeöffneten Laktanring annehmen:



Da Ascorbinsäure in Metaphosphorsäurelsg. in die Triketoform übergeht, ist es wahrscheinlich, daß die elektrochem. in HCl-Lsg. erhaltene Triketoform tatsächlich reversibel oxydierte l-Ascorbinsäure darstellt u. durch die Formel IV wiedergegeben wird. Die Möglichkeit, Ascorbinsäure in HCl-Lsg. elektrochem. in eine absorptionsspektrograph. genau bestimmbare, reversible Form überzuführen, erscheint als Grundlage für eine qualitative u. quantitative Best. der l-Ascorbinsäure aussichtsreich. (Mh. Chem. 78. 415—16. Mai 1948. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chemie.) 397.400

H. V. Knorr, *Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Tetraphenylisoporphins und dessen Zinksalzes*. Kurzer Hinweis auf die Meßmethodik. Die in einer Tabelle für verschied. Wellenlängen angegebenen mol. Absorptionskoeffizienten wurden an Benzollsgg. der Stoffe gemessen. Die Maxima des Hauptfluoreszenzbereiches liegen bei 656,6 u. 723,3 m μ . (Physic. Rev. [2] 74. 115. 1/7. 1948. Antioch Coll.) 135.400

Barbara A. Wright und Peter A. Cole, *Vorläufige Untersuchung der Krystallstruktur von l-Prolin*. Wasserfreie Krystalle von l-Prolin wurden erhalten aus A., der zuvor mit

wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet war. Durch den A. wurde langsam trockene Luft geleitet. Auf diese Weise wurden nadelförmige, doppelbrechende Krystalle von rechteckigem Querschnitt erhalten. Da die Krystalle äußerst hygroskop. sind, wurden sie mit einer sehr dünnen Schicht von Cellulosenitrat überzogen durch Eintauchen der Krystalle in eine 4%ig. neutrale Amylacetatlösung. WEISSENBERG- u. Drehkrystallaufnahmen ergaben die Dimensionen der rhomb. Zelle zu $a = 11,64 \text{ \AA}$, $b = 9,05 \text{ \AA}$, $c = 5,18 \text{ \AA}$. Mit einer experimentell bestimmten D. von 1,35 ergeben sich 4 Moll. pro Elementarzelle. Raumgruppe ist $P 2_1 2_1 2_1$. (Acta crystallogr. [London] 2. 129—30. April 1949. Beverly, Mass., United Shoe Machinery Corp., Res. Div.) 110.400

J. S. Rowlinson, *Molwärme von Melhaldampf*. Aus dem spektroskop. beobachteten Wert der Rotationshemmung für CH_3OH von 1300 cal/Mol folgt ein Entropiewert von 57,62 bei 25° u. 1 at., wogegen aus dem beobachteten Entropiewert von $58,63 \pm 0,25$ eine Rotationshemmung von 3400 cal/Mol folgen würde. Zur Aufklärung der Diskrepanz wurde die Molwärme des Dampfes im Temperaturbereich von 64—176° mittels Ultraschall von 570 u. 1200 kHz bestimmt mit dem Ergebnis, daß der spektroskop. Wert der Rotationshemmung von 1300 cal/Mol bestätigt wurde. Zur Erklärung der Entropiedifferenz wird angenommen, daß, ähnlich wie bei Eis, der Ordnungszustand der Wasserstoffbindungen im Krystall sich nicht einstellt. (Nature [London] 162. 820—21. 20/11. 1948. Oxford, Phys. Chem. Labor.) 205.400

Donald F. Othmer und Sidney A. Savitt, *Die Zusammensetzung der Dämpfe von siedenden binären Lösungen. Die Systeme Phenol- β - und γ -Picolin und 2,6-Lutidin*. Die Fl.-Dampf-Phasengleichgewichte von Phenol mit β -Picolin, γ -Picolin, 2,6-Lutidin u. 2,6-Dimethylpyridin wurden bei Drucken von 700, 600, 400 u. 200 Torr. bestimmt u. die Werte der latenten Wärme in cal/g angegeben. Sämtliche Gemische bilden Maximumazeotrope. Die Konz. der Aminbasen im azeotropen Gemisch wird größer mit fallendem Druck. Die Extrapolation der erhaltenen Werte macht es wahrscheinlich, daß bei genügend hohen Drucken die Azeotrope verschwinden. Aus den Ergebnissen werden die Aktivitätskoeffizienten errechnet u. gegen den Gesamtdruck aufgetragen, was auch mit den Partialdrucken u. den Dampfzuss. durchgeführt wird. Die erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert u. sind in Form von Tabellen u. Kurvenbildern niedergelegt. (Ind. Engng. Chem. 40. 168—74. Jan. 435. März 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst. of Brooklyn.) 471.400

A. S. Golik und Ss. D. Rawikowitsch, *Untersuchung des Viscositätskoeffizienten isomorpher Stoffe*. Nachdem GOLIK bei früheren Unterss. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 5. [1941.] 54; Украинский Хемічний Журнал [Ukrainisch. chem. J.] 1948. Nr. 2) gefunden hatte, daß die Viscosität isomorpher Stoffe um so größer ist, je höher die krit. Temp. liegt, wird nunmehr der physikal. Sinn dieser Beziehung an $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, $p\text{-H}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ u. C_{10}H_8 untersucht. Im Gegensatz zu BERNAL (Proc. Roy. Soc. [London] 163. [1937.] 319) zeigen Vff., daß die krit. Temp. bei Stoffen einheitlicher Molekularstruktur um so größer ist, je höher die latente Verdampfungswärme (nicht: Schmelzwärme) ist, die ihrerseits proportional der Bindungsenergie ist. Daher ergibt sich die Viscosität als $\eta = A \cdot \exp\left[\frac{T_k}{T} f(V)\right]$, wo $f(V)$ eine Funktion des Molekylvolumens ist. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 86—89. Jan. 1949. Kiew, Pissarschewski-Inst. für Physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 496.400

R. T. Davis und T. W. De Witt, *Die Adsorption von Butan an Glaskugeln*. Eine Aufnahme der Adsorptions- u. Desorptions-Isothermen des Butans (neben N_2) bei -78° , -46° u. 0° u. Drucken von $< 0,0001$ bis dicht zur Sättigung an mkr. Glaskügelchen von wenigen μ Durchmesser führt zu folgenden Ergebnissen: Die nach der Gleichung von CLAUDIUS-CLAPEYRON berechnete Adsorptionswärme bleibt, bis mehrere % der Oberfläche durch den adsorbierten Gasfilm bedeckt sind, konstant, worauf sie mit weiter steigender Adsorption ungefähr logarithm. abnimmt. Ein Vgl. der experimentell ermittelten Adsorptionswärme u. -entropie mit der nach der Theorie von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (BET) berechneten Daten zeigt, daß diese Theorie in ihrer Fähigkeit, für den Einzelfall diese thermodynam. Funktionen vorzubestimmen, versagt. Für die unabhängige Best. von $E_1 - E_L$ sowie den Quotienten $a_1 b_2 / a_2 b_1$ zur Berechnung der Größe c in der Theorie von BET wird das Diagramm $\log c - 1/T$ benutzt. Für den speziellen Fall der Adsorption von Butan an Glas ist die Größe $a_1 b_2 / a_2 b_1$ von 1 nicht sehr verschieden. Analoge Behandlung einiger anderer Daten dagegen führt zu einem Wert für $a_1 b_2 / a_2 b_1 > 1$ u. einen ungewöhnlich niedrigen Betrag für $E_1 - E_L$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1135—41. März 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) 116.400

M. Gordon, *Reaktionskinetik adiabatischer Systeme*. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Massenwirkungsgesetz u. ARRHENIUS-Gleichung, Temperaturkonstanz

von Reaktionswärme H u. mittlerer spezif. Wärme C u. Nichtmitwrkg. von Folgerkk. bei der Wärmebilanz werden die Grundgleichungen für die Änderung der Temp. mit der Zeit bei chem. Rkk. in adiabat. abgeschlossenen Systemen entwickelt. Die Ermittlung der kinet. Konstanten, bes. der Ordnung n der Rk., der Aktivierungsenergie E u. des linearen Faktors X der ARRHENIUS-Gleichung in Verb. mit der charakterist. S -Kurve des Temperaturverlaufs, wird gezeigt u. die vollständige Integration der Grundgleichung

$$\pm dT/dt = X(C/H)^{n-1}(T_f - T)^n e^{-E/RT}$$

(T_f ist die asymptot. Endtemp.) erläutert. Die Meth. eignet sich bes. für das Polymerisationsgebiet, wo die bisherigen isothermen Ansätze wegen des mangelhaften Temperatenausgleichs schwer anwendbar sind. Temperaturintervalle von 10° erlauben mit geeigneten Mitteln schon genügend genaue Messungen. Genannt sind: Polymerisation von Styren (von BRICKWEDDE adiabat. gemessen, vgl. India Rubber Wld. 1946. 227) u. Methylmethacrylat; von Vinylverbb., katalysierte Polymerisation von Phenol- u. Kresol-Formaldehyd-Harzen; Vulkanisation durch Butadien-Styren-Copolymerisation mit Schwefel; Vulkanisation von Gummi. (Trans. Faraday Soc. 44. 196—202. April 1948.) 332.400

Oskar Hagger, *Neue Katalysatoren zur Polymerisation der Äthene bei Raumtemperatur.* Styrol u. Methacrylsäuremethylester werden von *p*-Toluolsulfinsäure (I) bei 20° schneller polymerisiert als von Benzoylperoxyd bei 60° . Die Polymerisation mit I verläuft ohne Induktionsperiode, sie wird durch Hydrochinon nicht gestört, Chinhydrin wirkt beschleunigend, während Chinon in stöchiometr. Mengen inaktiviert. Die bei tieferer Temp. hergestellten Prodd. sind weicher, können aber durch Nachtempern gehärtet werden. — Die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation mit I kann durch die ARRHENIUSsche Gleichung dargestellt werden. (Helv. chim Acta 31. 1624—30. 15/10. 1948. Zürich, Gebrüder de Trey, Akt.-Ges.) 257.400

John H. L. Watson, *Elektronenmikroskopie von Strahlungs-Polymerisationsprodukten.* Elektronenmikrographien von Polymerisationsprodd. des Acetylens zeigen, daß sie je nach den Polymerisationsbedingungen von verschied. Struktur sind, so daß bei den anfänglich generell als „Cuprene“ bezeichneten Hochpolymeren zweckmäßig unterschieden wird zwischen den unter dem Einfl. von Katalysatoren polymerisierten „Cuprenen“ (I), den unter α -Strahlen-Bombardement polymerisierten „Alprenen“ (II) u. den unter Corona-Entladungen polymerisierten „Coprenen“ (III). Auch rein äußerlich sind deutliche Unterschiede vorhanden. I, bei ca. 300° gebildet, ist eine braune, leichte, trockene, korkähnliche M., II, bei n. Temp. u. Druck entstanden, ist ein weiches braunes Pulver, III wird erhalten in der Form fester, spröder Schichten. Im Elektronenmutterbild zeigen sich auch noch Unterschiede innerhalb der drei unterschiedenen Typen, z. B. bei I je nach dem bes. verwendeten Katalysator, ohne jedoch das Charakterist. der Type zu verleugnen. I erscheint bei Elektronenmikrographien stets von fasriger Struktur, II als runde Teilchen, die miteinander willkürlich durch kurze dicke Glieder verbunden sind, während III fast strukturlose Filme ergibt. Die Faser von I hat sowohl eine Quere wie eine Längsstruktur u. ist stets röhrenförmig mit verschied. Querschnitten wie quadrat, rechteckig, oval, rund, hexagonal u. dgl. Die Teilchen bei II sind relativ groß u. variieren in der Größe von Probe zu Probe zwischen 300 u. $800 \mu\mu$ im Durchschnitt. Ihre Form scheint vollkommen rund. Die Verbindungsglieder sind etwa 50 — $100 \mu\mu$ lang. Obgleich der Polymerisationsmechanismus bei Cyanwasserstoffpolymeren (IV) ähnlich dem von II ist, sind im Elektronenmikrobild einige Unterschiede. Die Form der Teilchen ist bei IV variabel, wenn auch größtenteils rund u. etwa von gleicher Größenordnung wie bei II. Einige sind oft von bes. Größe u. bestehen aus 2 — 3 Einzelteilchen. Die Cyanogen-Polymere, unter α -Strahlenbeschuß entstanden, zeigen geringere Partikelgrößen von im Mittel $130 \mu\mu$. Diese Teilchen sind oft gradkantig. Die Filme von III zeigen eine äußerst feine Struktur (vgl. C. 1947. 444; 1948. I.1172). (J. physic. Colloid Chem. 52. 470—74. März 1948. Detroit, Mich., Henry Ford-Hosp.) 300.400

F. Würstlin, *Die elektrische Messung der Kettenbeweglichkeit von linearen hochmolekularen Substanzen.* Messungen der DE. u. des dielektr. Verlustes (DV.) bei 10^7 Hz als Funktion der Temp. an linearen hochmol. Substanzen, deren Kettenelement polare Gruppen enthält, ergeben: 1) Wenn die Substanz amorph ist oder zumindest merkliche amorphe Anteile enthält, zeigt sie die bekannte DEBYEsche anomale Dispersion der DE. mit zugehörigem DV.-Maximum. Daß diese Absorption durch Platzwechsellvorgänge der Kettenelemente hervorgerufen wird, zeigt die weitgehende Parallelität zwischen der in Abhängigkeit von der Molekülgröße aufgetragenen Temp. des DV.-Maximums u. der entsprechenden Kurve der „Einfriertemp.“ (ET.) nach JENCKEL u. UEBERREITER

(C. 1938. II. 3753.) 2) Das Eintreten der „Kettenbeweglichkeit“ kann durch ET. u. Temp. des DV.-Maximums in ergänzender Weise gemessen werden u. ist die einzige durch die Struktur der Kettenelemente bedingte Größe, die an einem weiten (z. B. Polyvinyläther, Polyacrylsäureester u. Polyvinylchlorid umfassenden) Bereich von hochmol. Substanzen gemessen werden kann. 3) Die ET. ist diejenige Temp., von der an — bei steigenden Temp. — die einzelnen Kettenelemente sich zu bewegen beginnen, während bei der „Fließtemp.“ die ganzen Fadenmoll. in Bewegung geraten. 4) Vgl. der *Polyester aus 1,3-Butandiol u. Adipinsäure* (I) u. der *Polyester aus 1,4-Butandiol u. Adipinsäure* (II): Die nichtkrystallisierbare Substanz I zeigt anomale DE.-Dispersion zwischen -30 u. $+30^{\circ}$ mit hohem DV.-Maximum bei 0° . Der krystallisierbare Ester II hat bei -40° dieselbe DE. wie I (reine Verschiebungspolarisation). Mit steigender Temp. wächst seine DE. sehr viel langsamer als bei I, ist von 0° bis etwa 40° wieder konstant, steigt von 50 bis 60° steil an u. mündet mit scharfem Knick in die I-Kurve. Die Dispersion zwischen -30 u. 0° ist vom üblichen DV.-Maximum begleitet (nur $\frac{1}{3}$ der Höhe des bei I gefundenen Maximums) u. rührt vom Beweglichwerden der Kettenelemente in den amorphen Bereichen der Substanz her. Die oberhalb 40° beobachtete plötzliche DE.-Zunahme ist nicht von DV.-Maximum begleitet u. entsteht durch das Aufschmelzen der kryst. Teile, in denen die Dipole unbeweglich festlagen. Man hat damit also charakterist. Äußerungen des amorphen u. des krystallinen Anteils, die getrennt beobachtet werden können — solange sich die beiden Temperaturbereiche der DE.-Änderung nicht überschneiden. 5) Die ET., bzw. die Temp. des DV.-Maximums, ist eine Funktion des Polymerisationsgrads, die sich mit steigendem Mol.-Gew. einem konstanten Wert nähert. Deutung: Die Bewegung eines Kettenelements setzt infolge der starken Kopplung zwischen den einzelnen Elementen eine bestimmte Zahl von Nachbar-elementen in Bewegung. Sobald die Molekülgröße die Größe dieses Kopplungsbereiches übertrifft, bleiben ET. usw. konstant. Für Unterss. des Zusammenhangs zwischen chem. Konst. u. ET. wird daher zweckmäßig dieser vom Polymerisationsgrad unabhängige Maximalwert benutzt. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 110. 71—78. Aug. 1948. Ludwigshafen [Rhein].) 292.400

A. R. Mayor und C.-G. Boissonas, *Änderung der spezifischen Wärme des Kautschuks in Abhängigkeit von der Dehnung*. Die spezif. Wärme des Kautschuks wird bei 13 u. 25° in einem Calorimeter bei Dehnungen bis zu 350% auf $0,3\%$ bestimmt. Nichtvulkanisierte Proben zeigen bis 300% Dehnung keine Änderung der spezif. Wärme, bei vulkanisierten Proben tritt eine schwache Erhöhung auf, etwa $0,002$ cal/g-grad bei 100% Dehnung. Es zeigen aber auch vulkanisierte Proben konstante Werte der spezif. Wärme bis etwa 200% Dehnung, dann tritt aber plötzlich eine sehr starke Erhöhung ein, die den angegebenen Wert der ersteren Proben zehnfach übersteigen kann. Neopren zeigt das gleiche Verhalten. Die plötzliche Erhöhung der spezif. Wärme oberhalb einer bestimmten Dehnung wird mit der Schmelzwärme eines Teiles der Krystallite in Verb. gebracht, die bei einigen Proben beobachtete schwache Erhöhung entspricht wahrscheinlich dem Schmelzen von Krystallisationskeimen. (Helv. chim. Acta 31. 1514—32. 1510. 1948. Neuchâtel, Univ.) 205.400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Robert W. Brown und Gregg Dougherty, *Die thermische Zersetzung einiger Polymethylolverbindungen*. Die therm. Zers. einer Anzahl von Polymethylolen in Ggw. von Al- u. Cu-Katalysatoren findet auf 2 verschiedenen Wegen statt, wobei die Elektronenaffinität anderer Gruppen des Mol. maßgebend ist. — (Alle FF. kor.) 2,2-Dimethylpropanediol (1.3) wurde mit akt. Al auf $200-210^{\circ}$ erhitzt. Die Hauptprodd. waren CH_3OH (I) u. 70% Isobutyraldehyd; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, gelbe Nadeln aus Essigester, F. $181-182^{\circ}$. Es wurde folgender Reaktionsmechanismus (Typ A) angenommen: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{C}^+ + \text{CH}_2\text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHOH} + \text{CH}_3\text{OH}$. Außerdem wurden Spuren von HCHO (II) (2,4-Dinitrophenylhydrazon, aus verd. A., F. $164-165^{\circ}$) gefunden. — 2,2-Dioxyethylpropanol-(1) zers. sich beim Erhitzen mit Al auf $240-270^{\circ}$ zu flüchtigen Produkten. Hauptprodd. waren 70% α -Methylacrolein (III) (Kp. $67-69^{\circ}$; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, rötliche Nadeln aus Essigester, F. $200-201^{\circ}$ (Zers.); Semicarbazon, Nadeln aus W., F. $196-197^{\circ}$) I u. W., entsprechend dem Reaktionsmechanismus: $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2\text{OH})_2 \rightarrow (\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}^+ + \text{CH}_2\text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{C} = \text{CHOH} + \text{CH}_3\text{OH}$; $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{C} = \text{CHOH} \rightarrow (\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO} \rightarrow (\text{CH}_3)(\text{CHO}) \cdot \text{C} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Außerdem wurde II gebildet. — 2,2-Dioxyethylbutanol-(1) reagierte bei $250-260^{\circ}$ mit Al entsprechend, 60% α -Äthylacrolein, Kp. $75-82^{\circ}$; Semicarbazon, Nadeln aus verd. A., F. $184-184,5^{\circ}$. Das Auftreten von II wurde mit folgendem Reaktionsmechanismus (Typ B) erklärt: $(\text{R})(\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{CX} \rightarrow (\text{R})(\text{CH}_2\text{OH})(\text{X})\text{C}^- + \text{CH}_2\text{OH}^+ \rightarrow (\text{R})(\text{CH}_2\text{OH})(\text{X})\text{CH} + \text{HCHO}$; X = aktivierende Gruppe. — Pentaerythrit (IV) zers.

sich bei 250—320° in Ggw. von Al zu gasförmigen Prodd., die viel CO₂ enthielten, sowie 12—20% III, I, II u. W.; bei Ggw. von Cu-Bronze statt Al entstand bei 250—260° 50% III auf Kosten der Bldg. von I, entsprechend dem Reaktionsmechanismus (Typ B): $C(CH_2OH)_4 \rightarrow (CH_2OH)_2C^- + CH_2OH^+ \rightarrow (CH_2OH)_3 \cdot CH + HCHO$; $(CH_2OH)_3 \cdot CH \xrightarrow{W} CH_2=C(CH_2OH)_2 \rightarrow (CH_3)(CH_2OH) \cdot CH \cdot CHO \rightarrow (CH_3)(CHO) \cdot C=CH_2 + H_2O$. Die Bldg. von I weist darauf hin, daß die Rk. zum Teil nach Typ A verläuft. Hierbei wird nicht gleichzeitig 2-Oxymethylpropanol-(1)-al-(3), bzw. daraus durch Wasserabspaltung 2-Oxymethylpropanal-(1) u. daraus durch Abspaltung von II Acrolein gebildet, sondern infolge der festen H-Bindung zwischen den Moll. von IV fängt die entweichende Methylolgruppe ein Proton eines benachbarten Mol. ein, um damit Polymerisate zu bilden. Die Zers. von Dipentaerythrit gab die gleichen Prodd. wie die Zers. von IV. In Ggw. von Al entstand bei 245—300° 25% III, in Ggw. von Cu bei 250—260° 44% III, so daß die Ätherbindung zwischen 2 Moll. IV den Verlauf der Zers. nicht wesentlich zu beeinflussen scheint. (J. org. Chemistry 13. 173—78. März 1948. Princeton Univ., Frick Chem. Labor.) 374.490

A. F. McKay, *Eine neue Methode zur Herstellung von Diazomethan. N-Methyl-N-nitroso-N'-nitroguanidin* (MCKAY u. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 3028) (I) gibt mit wss. KOH Diazomethan (II) in 72,6%ig. Ausbeute. — I kann im Dunkeln bis zu 2 Monaten aufbewahrt werden; es wirkt hautreizend u. wird bei längerer Rückflußerhitzung mit 95%ig. A. partiell zu N-Methyl-N'-nitroguanidin denitrosiert. — Charakterisierung von II durch Herst. des Methylesters aus Stearinsäure. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1974—75. Mai 1948. Kingston, Ont., Queens Univ., Dep. of Chem.) 320.538

C. L. Hewitt, *Isomere des 2-Chlorvinylchlorarsins*. Das durch Einw. von Acetylen auf AsCl₃ in Ggw. von AlCl₃ erhaltliche „Lewisit“, enthält als wirksamen Bestandteil in der Hauptmenge 2-Chlorvinylchlorarsin (I) (vgl. GREEN u. PRICE, J. chem. Soc. [London] 119. [1921.] 448). Unter Verwendung von HgCl₂ oder CuCl wird gleichfalls ein I erhalten, das, wie durch Oxydation mit H₂O₂ zu trans-2-Chlorvinylarsinsäure (II) festgestellt werden konnte, der trans-Reihe angehört. Neben der trans-II konnte aus der Mutterlauge eine cis-II isoliert werden, die in definiertes cis-I zurückverwandelt werden konnte. Eine fraktionierte Dest. des I-Gemisches erwies sich als weniger günstig, da bei längerem Erhitzen eine Disproportionierung zu AsCl₃ u. 2,2'-Dichlordivinylchlorarsin (III) beobachtet werden konnte. — Beide, cis- u. trans-I, können durch ihr Verh. gegen kalte Lauge unterschieden werden. Während sich cis-I in NaOH unter Bldg. des Na-Salzes des Arsinoxyds ohne Gasentw. löst, das in cis-I zurückverwandelt werden kann, zers. sich trans-I unter Bldg. von Na-Arsenit u. Acetylen. Die Verss. trans-I in cis-I durch Bestrahlen mit UV-Licht zu isomerisieren, ergaben im wesentlichen eine Disproportionierung; in Ggw. von Luft entsteht die gegen UV-Bestrahlung beständige II. Mit POCl₃ liefert trans-II eine Mischung der cis-trans-Isomeren, AsCl₃, cis- u. trans-Dichloräthylen u. Tetrachloräthan.

Versuche: trans-II, C₂H₂O₃ClAs, aus mit AlCl₃ gewonnenem I in W. durch Einleiten von Cl₂ u. Einengen der Lsg., aus W. Nadeln, F. 130—131°. Das gleiche Prod. entsteht auch aus mit HgCl₂ u. CuCl erhaltenen I-Präparaten. — cis-II: Aus 40 kg einer aus AsCl₃ in Tetrachloräthan in Ggw. von CuCl in Triäthanolaminchlorhydrat-Lsg. mit Acetylen erhaltenen Mischung werden 16 kg abdestilliert. Das u. a. cis-I, trans-I u. III enthaltende Destillat wird mit Cl₂ in W. oxydiert u. durch Einengen der wss. Lsg. 1,9 kg trans-II abgetrennt. Der aus der Mutterlauge erhaltene Sirup wird in konz. HCl mit SO₂ red.; hieraus cis-I, Kp.₇ 57,2—57,6°, Ausbeute 225 g, neben wenig (20 g) trans-I, Kp.₇ 65°. Aus cis-I durch Schütteln mit W. u. Behandeln des erhaltenen Arsinoxyds mit H₂O₂ in der Kälte u. Einengen cis-II, C₂H₂O₃ClAs, aus Aceton mit Chlf. bei —40°, F. 90—91°. — cis-I, C₂H₂Cl₂As, aus cis-II in konz. HCl mit SO₂ u. einer Spur Jod, Kp.₅ 51—52°. cis-I, 2-Chlorvinylarsinoxyd, aus cis-I mit W. Platten, F. 131°; das trans-Isomere schm. bei 143°. — Zur Best. von cis-I wird in Chlf. gelöst, mit 4n NaOH geschüttelt u. die wss. Lsg. nach dem Ansäuern mit Jod titriert. — Die Isomerisation von trans-I in CS₂ mit AlCl₃ in der Kälte liefert neben AsCl₃ nach der Zers. III u. 2,2',2'',2''-Trichlortrivinylarsin. Beim Bestrahlen von trans-I mit der Hg-Lampe entsteht innerhalb 24 Stdn. trans-II; nach dem Bestrahlen im geschlossenen Gefäß werden 16,1% AsCl₃, 54,6% trans-I, 8,5% cis-I u. 10,8% III erhalten. Das aus trans-II mit POCl₃ erhaltene Reaktionsprod. kann durch Dest. in cis- u. trans-Dichloräthylen, Kp. 55°, POCl₃, Kp. 100—110°, AsCl₃ + Tetrachloräthan, Kp. 120—130°, u. I, das nur wenig cis-I enthält, Kp.₁₁ 85—86°, getrennt werden. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1203—05. August. St. Helens, Lancs., Sutton Oak, Chem. Defence Res. Establishment.) 179.565

C. A. McDowell, H. G. Emblem und E. A. Moelwyn-Hughes, *Eine Bestimmung der Strukturen der isomeren 2-Chlorvinylchlorarsine*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Messung des Dipol-

moments für die beiden isomeren 2-Chlorvinyl-dichlorarsine (I) (vgl. HEWETT, vorst. Ref.) ergab, daß dem gewöhnlich „Lewisit“ genannten Prod. die *trans*-Form u. dem „Isolewisit“ die *cis*-Form zuzuordnen ist. Gemessen wurden Lewisitproben, $n_D^{20} = 1,6105$, $D_4^{20} = 1,8877$, enthaltend eine Spur Jod, eine jodfreie Probe, $n_D^{20} = 1,6106$, $D_4^{20} = 1,8873$ u. eine Isolewisitprobe, $n_D^{20} = 1,5888$, $D_4^{20} = 1,86827$. Die Werte für die Dipolmomente $\mu = 2,21$ D bzw. $\mu = 2,61$ D unterscheiden sich um $\Delta\mu = 0,4$, was in der Größenordnung den bei den isomeren *p*-Benzophenonen u. *o*-Methyläthern der *p*-Benzaldoximen (vgl. TAYLER u. SUTTON, J. chem. Soc. [London] 1933. 63) gemessenen Werten entspricht. Die Möglichkeit, daß dem Isolewisit die Konst. eines 1-Chlorvinyl-dichlorarsins zugeordnet werden kann, wurde auf Grund dieser Messungen ausgeschlossen, da für dieses ein Dipolmoment von $\mu = 1,15$ D berechnet werden konnte. Der für „Isolewisit“ gemessene Wert liegt zwischen den Werten, die sich für ein *cis*-I mit bzw. ohne frei drehbare $AsCl_2$ -Gruppe berechneten. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1206—08. Aug. Cambridge, Univ., Dep. of phys. Chem., Liverpool, Univ., Dep. of phys. and inorgan. Chem.) 179.565

G. H. Whiting, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften des cis-2-Chlorvinyl-dichlorarsins*. Von den in den beiden vorst. Ref. dargestellten u. in ihrer Konst. festgelegten *cis-trans*-isomeren 2-Chlorvinyl-dichlorarsinen (I) werden die physikal.-chem. Eigg. bestimmt u. miteinander verglichen. — *cis*-I, F. $-44,7^\circ$, Dampfdruck (25°) = 1,562 mm Hg, $\log p = 8,4131 - 2450,2/T$, $Kp_{760} = 160,8^\circ$, L_V^{25} (latente Verdampfungswärme bei 25°) = 11220 g Cal/Mol, L_V (beim Kp.) = 11220, mol. Kp.-Depression = $34,7^\circ$, $D_4^{25} = 1,8598$, $D_4^t = 1,9018 - 0,00168 t$, $n_D^{25} = 1,5859$, $n_D^t = 1,6003 - 0,000575 t$, $[R_L]_D = 37,388$, $\eta_{25} = 0,0169$ g/cm sec., $\log \eta = 590/T - 3,571$. — *trans*-I, F. $-1,2^\circ$, Dampfdruck (25°) = 0,40 mm Hg, $\log p = 48,660 - 13,297 \log T - 4815,3/T$, $Kp_{760} = 196,6^\circ$, $L_V^{25} = 15150$, L_V (beim Kp.) = 9620, mol. Kp.-Depression = $45,6^\circ$, $D_4^{25} = 1,8793$, $D_4^t = 1,9210$ bis 0,00167 t, $n_D^{25} = 1,6076$, $n_D^t = 1,6201 - 0,0050 t$, $[R_L]_D = 38,089$, $\eta_{25} = 0,0205$, $\log \eta = 699/T - 4,033$. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1209—10. Aug. Sutton Oak, Chem. Defence Res. Establishment.) 179.565

D. D. Coffman, G. H. Kalb und A. B. Ness, *Vinyläther von Oxyessigsäureestern und ihre Polymere*. Acetylen wird in Ggw. von Katalysatoren aus HgO u. einem BF_3 -Methanol-Komplex von Oxyessigsäureestern leicht aufgenommen unter Bldg. von Acetaldehyd-di-(carbalkoxymethyl)-acetalen. Schlechtere Ausbeuten ergibt die Verwendung von Mercuriphosphat als Katalysator. Das Acetaldehyd-di-(carbomethoxymethyl)-acetal (I) kann durch Pyrolyse zu 70—82% in Carbomethoxymethylvinyläther (II) übergeführt werden. In Ggw. von BF_3 in CH_2Cl_2 -Lsg. polymerisiert sich II schon bei -78° schnell u. fast quantitativ, die entstehenden Prodd. ähneln dem Polyisobutylen, sie sind lösl. in Halogen- oder O-haltigen Lösungsmitteln, zeigen alle typ. Rkk. der Carbomethoxygruppe, können z. B. zu wasserl. Polycarbonensäuren hydrolysiert u. durch NH_3 zu Amidien umgewandelt werden. Kautschukähnliche Mischpolymerisate entstehen mit Isobutylen, viscose Copolymere mit Propylen u. Isobutylvinyläther. — I, $C_8H_{14}O_6$, $Kp_2 = 114 - 116^\circ$; $n_D^{25} = 1,4308$; $D_4^{25} = 1,1652$. Acetaldehyd-di-(carboisobutoxymethyl)-acetal, $C_{14}H_{26}O_6$, aus C_3H_2 u. Oxyessigsäureisobutylester in Ggw. von HgO -u. BF_3 -Methanol, $Kp_2 = 130 - 131^\circ$, $n_D^{25} = 1,4308$; $D_4^{25} = 1,0204$. — II, $C_6H_8O_3$, aus I durch Pyrolyse in Ggw. von Ag mit Asbest als Träger bei 260—300°, $Kp_{49,5} = 76,7^\circ$; $n_D^{25} = 1,4232$; $D_4^{25} = 1,0531$. (J. org. Chemistry 13. 223—26. März 1948. Wilmington, Du Pont de Nemours u. Co.) 218.640

Albert D. Swensen und Warren E. Weaver, *Organische Fungicide*. III. Mitt. Die Darstellung einiger α,α -Dichloracetamide. (II. vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 1144.) Im Anschluß an frühere Mitt. über α -Bromacetyl- u. α -Brompropionylderiv. von aliphat. Aminen wurde eine Anzahl ähnlicher α,α -Dichloracetamide dargestellt. In der Literatur sind bisher nur wenige α,α -Dichloracetamide beschrieben worden. Die nachstehend aufgeführten α,α -Dichloracetamide wurden durch Umsetzung der betreffenden Amine mit α,α -Dichloracetamid in Äthylendichlorid bei -10 bis -20° gewonnen. Die niederen Glieder der Reihe besitzen einen campherartigen Geruch u. zeigen keine zu Tränen reizenden Eigenschaften. Im Gegensatz zu den früher beschriebenen Bromamiden sind einige der dargestellten disubstituierten Amide feste Körper. Die Mol.-Refrr. von *N*-Amyl- u. *N*-Heptylderiv. zeigten beträchtliche Exaltation. Die *N*-Methyl- u. *N*-Äthylverb. wurden aus W. die anderen aus verd. A. umkristallisiert. α,α -Dichlor-*N*-methylacetamid, $C_3H_7ONCl_2$, F. 79° , $Kp_8 = 98^\circ$. (Alle FF. unkorrigiert.) Ausbeute 72%. — α,α -Dichlor-*N,N*-dimethylacetamid, $C_4H_9ONCl_2$, $Kp_8 = 97^\circ$, $D_4^{25} = 1,3256$, $n_D^{25} = 1,4931$; Ausbeute 76%. — α,α -Dichlor-*N*-äthylacetamid, $C_4H_9ONCl_2$, F. 59° , $Kp_8 = 104^\circ$; Ausbeute 77%. — α,α -Dichlor-*N,N*-diäthylacetamid, $C_6H_{11}ONCl_2$, $Kp_4 = 100^\circ$, $D_4^{25} = 1,2074$, $n_D^{25} = 1,413$; Ausbeute 85%. — α,α -Dichlor-*N*-propylacetamid, $C_5H_{11}ONCl_2$, F. 50° , $Kp_7 = 111^\circ$; Ausbeute 89%. — α,α -Dichlor-*N,N*-dipropylacetamid, $C_8H_{17}ONCl_2$, $Kp_{0,3} = 87^\circ$, $D_4^{25} = 1,1337$, $n_D^{25} = 1,4779$; Ausbeute 81%. — α,α -Dichlor-*N*-isopropylacetamid, $C_5H_{11}ONCl_2$, F. 127° ; Ausbeute 45%. — α,α -Dichlor-*N,N*-diisopropylacetamid, $C_8H_{17}ONCl_2$, F. $81 - 82^\circ$, $Kp_{0,5}$

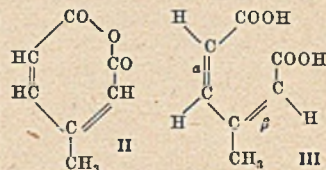
75°; Ausbeute 62%. — α,α -Dichlor-*N*-allylacetamid, C₈H₉ONCl₂, Kp._{0,8} 93°, D₄²⁵ = 1,2801, n_D²⁵ = 1,4068; Ausbeute 87%. — α,α -Dichlor-*N*-butylacetamid, C₈H₁₁ONCl₂, F. 43°, Kp._{0,3} 88°; Ausbeute 74%. — α,α -Dichlor-*N*-*N*-di-*n*-butylacetamid, C₁₀H₁₉ONCl₂, Kp.₁ 109°, D₄²⁵ = 1,0893, n_D²⁵ = 1,4746; Ausbeute 78%. — α,α -Dichlor-*N*-isobutylacetamid, C₈H₁₁ONCl₂, F. 83°, Kp._{0,2} 87°; Ausbeute 71%. — α,α -Dichlor-*N*-*N*-diisobutylacetamid, C₁₀H₁₉ONCl₂, F. 103—104°, Kp._{0,1} 92°; Ausbeute 58%. — α,α -Dichlor-*N*- α -methylpropylacetamid, C₈H₁₁ONCl₂, F. 87°, Kp._{0,3} 91°; Ausbeute 59%. — α,α -Dichlor-*N*-*N*-bis- α -methylpropyl]acetamid, C₁₀H₁₉ONCl₂, Kp._{0,3} 101°, D₄²⁵ = 1,1146, n_D²⁵ = 1,4788; Ausbeute 57%. — α,α -Dichlor-*N*-*n*-amylacetamid, C₇H₁₃ONCl₂, Kp._{0,3} 95°, D₄²⁵ = 1,1501, n_D²⁵ = 1,4751; Ausbeute 77%. — α,α -Dichlor-*N*-*N*-di-*n*-amylacetamid, C₁₂H₂₃ONCl₂, Kp._{0,3} 121°, D₄²⁵ = 1,0613, n_D²⁵ = 1,4736; Ausbeute 78%. — α,α -Dichlor-*N*-(α -methyl-*n*-butyl)-acetamid, C₈H₁₃ONCl₂, F. 72—73°, Kp.₁ 98°; Ausbeute 75%. — α,α -Dichlor-*N*-*n*-hexylacetamid, C₈H₁₅ONCl₂, F. 31—32°, Kp.₁ 116°; Ausbeute 74%. — α,α -Dichlor-*N*-(β -äthyl-*n*-butyl)-acetamid, C₈H₁₅ONCl₂, F. 58°, Kp._{0,2} 93°; Ausbeute 77%. — α,α -Dichlor-*N*-*n*-heptylacetamid, C₉H₁₇ONCl₂, Kp._{0,3} 115°, D₄²⁵ = 1,0943, n_D²⁵ = 1,4733; Ausbeute 85%. — α,α -Dichlor-*N*-*n*-octylacetamid, C₁₀H₁₉ONCl₂, F. 31—32°, Kp._{0,3} 124°; Ausbeute 88%. — α,α -Dichlor-*N*-(β -äthyl-*n*-hexyl)-acetamid, C₁₀H₁₉ONCl₂, Kp._{0,5} 123°, D₄²⁵ = 1,0820, n_D²⁵ = 1,4749; Ausbeute 89%. — α,α -Dichlor-*N*-*n*-decylacetamid, C₁₂H₂₃ONCl₂, F. 40°, Kp._{0,2} 140°; Ausbeute 80%. (J. Amer. chem. Soc. 70, 4060—61. Dez. 1948. Washington, D. C., Chem. Div. of the Naval Res. Labor.) 117.644

P. Karrer, R. Schwyzer und A. Neuwirth, *Oxydation von 4-Methyl-o-benzochinon zu cis-cis- β -Methylmuconsäureanhydrid*. 4-Methyl-*o*-benzochinon (I) wird mit Phthalpersäure in ca. 25%ig. Ausbeute zu *cis-cis- β -Methylmuconsäureanhydrid* (II) oxydiert u. II mit W. zu *cis-cis- β -Methylmuconsäure* (III) verseift. Theoret. möglich sind 4 *cis-trans*-isomere β -Methylmuconsäuren (*trans-trans*, *cis-cis*, *cis-trans*, *trans-cis*); in der Literatur sind bisher eine höherschm. Form, F. 290—292° (*trans-trans*) u. eine tieferschm. Säure vom F. 173° (PAULY u. Mitarbeiter, Liebig's Ann. Chem. 403. [1914.] 119 usw.) beschrieben, die vielleicht mit III ident. ist. — Die Existenzfähigkeit von III scheint die von L. PAULING (C. 1940. I. 1811) auf dem Carotinoidgebiet aufgestellte Theorie, nach der in Carotinoidmoll. nur an jenen C—C-Doppelbindungen, die eine CH₃-Gruppe tragen, u. an der zentralen C—C-Doppelbindung des Mol. *cis*-Konfiguration möglich sein soll, zu widerlegen, weil in III eine Atomanordnung vorliegt, die derjenigen der Carotinoide völlig gleicht, u. an der —CH—CH-Gruppe keinerlei Widerstand gegen die Ausbildg. der *cis*-Konfiguration beobachtet wird. Vgl. hierzu den Bixin-Abbau nach KARRER u. die von L. ZECHMEISTER (C. 1946. I. 21) gegen die *cis*-Konfiguration an der drittletzten C—C-Doppelbindung von Bixin geäußerten Zweifel.

Versuche: 2,8 g I werden in 20 cm³ Chlf. gelöst u. mit einer 0,072 bzw. 0,095 mol. Lsg. von Phthalmonopersäure (10% Überschuß) in trockenem Ae. unter Kühlung versetzt. Beim Aufarbeiten mit Bzl. u. PÄe. erhält man ein Öl u. krystallines II, F. 75—76°, u. hieraus mit W. III, F. 170,5—171,5°. Aus dem Öl mit 2nNaOH eine mikrokristalline β -Methylmuconsäure, die nach F. u. Misch-F. mit III übereinstimmt. — Aus II u. trockenem NH₃-Gas *cis-cis- β -Methylmuconsäuremonoamid*, F. 147—149° (Zers.). (Helv. chim. Acta 31. 1210—14. 2/8. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 320.707

Wilhelm Wenner, *Meso- α,β -diaminobernsteinsäure*. Eine verbesserte Meth. zur Darst. von *Meso- α,β -bis-(benzylamino)-bernsteinsäure* (I) aus *Meso- α,β -dibrombernsteinsäure* u. Benzylamin mit Ausbeuten von mindestens 80% wurde beschrieben, wobei als Zwischenprod. ihr *Dibenzylaminsalz* isoliert wurde, das durch katalyt. Hydrierung mit Pd auf Kohle in mindestens 90%ig. Ausbeute *Meso- α,β -diaminobernsteinsäure* (II) gab. Diese direkte Umwandlung zeigt, daß die Substitution der Br-Atome in der *Meso- α,β -dibrombernsteinsäure* durch Benzylaminogruppen ohne ster. Änderungen verläuft. Verb. I oder ihre Alkalisalze ließen sich nicht debenzylieren. Die aus dl- α,β -Dibrombernsteinsäure u. Benzylamin in A. erhaltene dl- α,β -Bis-(benzylamino)-bernsteinsäure führte bei der Hydrierung infolge Umlagerung zu II (vgl. KUHN u. ZUMSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 59. [1926.] 479), was durch Überführung in das *Dibenzoylderiv.* bewiesen wurde.

Versuche: *Meso- α,β -bis-(benzylamino)-bernsteinsäure* (I), C₁₈H₂₀O₄N₂, Rk. ohne Lösungsm., krystallines Pulver, durch Fällen aus alkal. Lsg. mit Essigsäure, F. 218—230°, Rk. in A. oder Methanol, Umkrystallisieren aus Essigsäure unter Zugabe von W.; *Dibenzylaminsalz*, C₃₂H₃₈O₄N₄, kryst., wenn bei der Darst. der vorigen die alkoh. Lsg. nach der Rk. mit viel W. verd. wurde, Prismen aus W., F. 211—222°; *Monohydrochlorid*, C₁₈H₂₁O₄N₂Cl, aus I u. HCl, Krystalle; *Dihydrobromid*, C₁₈H₂₂O₄N₂Br₂, aus I u. 48%ig. HBr, F. 155° (Zers.). — *Meso- α,β -diaminobernsteinsäure* (II), C₄H₈O₄N₂, aus I durch



Hydrierung in HCl-Lsg. u. Ggw. von 10%ig. Pd-Kohle bei 25° u. ca. 250 at, F. 281—284° (Zers.), oder in Methanol (+ HCl) mit 20%ig. Pd-Kohle u. ca. 500 at, Krystalle aus verd. HCl, F. 303—305° (Zers.), oder in Essigsäure (+ HCl) mit 10%ig. Pd-Kohle bei etwas höherer Temp. u. ca. 400 at, Krystalle aus W., F. 305—306° (Zers.). — dl- α,β -Bis-(benzylamino)-bernsteinsäure, C₁₈H₂₀O₄N₂, nach Umfällen aus alkal. Lsg., F. 215°; ihr Hydrochlorid, C₁₈H₂₁O₄N₂Cl, aus verd. HCl, F. 175—176° (Zers.); ihr Dihydrobromid, C₁₈H₂₂O₄N₂Br₂, F. 175° (Zers.). Hydrierung der freien Säure gab II, Krystalle, F. 324 bis 326° (Zers.), deren Dibenzoylverb., C₁₈H₁₆O₆N₂, Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 208 bis 210°, dem Dibenzoylderiv. der Meso-Verb. entsprach. (J. org. Chemistry 13, 26—30. Jan. 1948. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche, Inc.) 341.846

D. A. Kidd und F. E. King, Darstellung von Phthalyl-l-glutaminsäure. (Vgl. auch BILLMAN u. HARTING, C. 1949. I. 1108). Phthalyl-dl-glutaminsäure, C₁₃H₁₁O₆N, entsteht aus Phthalsäureanhydrid u. l-Glutaminsäure in sd. Pyridin u. Erwärmen der als Verdampfungsrückstand verbleibenden Phthalaminsäure mit Essigsäureanhydrid, zunächst als Anhydrid (I); nach dem Umlösen aus W. F. 189—190°. Die Racemisierung unterbleibt, wenn die Oxazonolbildung durch Anwendung von l-Glutaminsäurediäthylester (II) verhindert wird. Phthalyl-l-glutaminsäure, C₁₃H₁₁O₆N, über den aus II u. Phthalsäureanhydrid in kaltem Ae. erhaltenen Ester mit SOCl₂ u. Verseifen des Säurechlorids mit 2 n Säure, F. 158—159°, [α]_D¹⁸ = -27,4° (in 0,33 n Soda). I unterscheidet sich von den übrigen Acylglutaminsäureanhydriden in seiner Rk. mit NH₃ u. γ -Amiden u. in dem Abbau mit NaOBr, wobei 1,3-Diaminobuttersäure(?) gebildet wird. (Nature [London] 162, 776. 13/11. 1948. Oxford, Dyson Perrins Labor., u. Nottingham, Univ.) 179.847

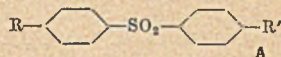
M. A. Spielman, A. O. Geisler und W. J. Close, Antikonvulsivische Drogen. II. Mitt. Einige Acylharnstoffe. (I. vgl. J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1021). Die Beobachtung, daß 2-Phenylbutyrylharnstoff deutliche antikonvulsiv. Eig. zeigt, regte dazu an, neue Acylharnstoffe darzustellen u. pharmakolog. zu untersuchen. Die antikonvulsiv. Wrkg. wurde bestimmt durch Prüfung der Drogen auf ihre Eignung, Konvulsionen, die an Mäusen durch Elektroschock oder durch Injektion von Metrazol hervorgerufen waren, zu mäßigen oder zu unterdrücken. Es wurde gefunden, daß von den aliphat. Harnstoffderiv. diejenigen die stärkste Aktivität zeigen, die sek. oder tert. Säuren mit ca. 7 C-Atomen enthalten. Mit steigendem Mol.-Gew. nimmt die antikonvulsiv. Wrkg. ab, u. die Verb. zeigen hypnot. Eigenschaften. In der aromat. Serie scheint Phenacylharnstoff am stärksten wirksam zu sein, während α -Thienylacetylharnstoff prakt. inakt. ist.

Versuche: 2-(p-Chlorphenyl)-butyronitril, C₁₅H₁₀NCl, durch Umsetzung von p-Chlorphenylacetonitril mit Äthylbromid bei Ggw. von NaNH₂ in Toluol unter Kühlung, Kp._{0,5} 102—107°, n_D²⁵ = 1,5243 (nicht ganz rein erhalten); Ausbeute 71%. — 2-(p-Chlorphenyl)-buttersäure, C₁₀H₁₁O₂Cl, aus vorst. Nitril beim Kochen mit wss.-alkoh. KOH. Krystalle aus Cyclohexan + PAc., F. 83—85°. — Die nachstehend beschriebenen Acylharnstoffe wurden dargestellt aus Harnstoff u. den entsprechenden Säurechloriden ohne Lösungsm. oder in sd. Benzol. Angaben über die antikonvulsiv. Wrkg. s. Original. Iso-butyrylharnstoff. — Pivaloylharnstoff. — 2-Methylbutyrylharnstoff. — Isovalerylharnstoff. — Isocaprolylharnstoff, C₇H₁₄O₂N₂, Blättchen aus A., F. 183—184°. — 3-Methylvalerylharnstoff, C₇H₁₄O₂N₂, F. 200—202°. — 2-Methylvalerylharnstoff. — 2-Äthylbutyrylharnstoff. — 2,2-Dimethylbutyrylharnstoff. — 2-Methylisovalerylharnstoff, C₇H₁₄O₂N₂, F. 161—162°. — 2-Äthyl-2-methylbutyrylharnstoff, C₈H₁₆O₂N₂, F. 136—137°. — 2,3-Dimethylvalerylharnstoff, C₈H₁₆O₂N₂, F. 142—144°. — 3-Methylcaproylharnstoff. — 2-Äthylvalerylharnstoff, Krystalle aus A., F. 204—206°. — 2-Äthylisovalerylharnstoff, C₈H₁₆O₂N₂, F. 200—201°. — 2-Äthylcaproylharnstoff. — 2-n-Propylvalerylharnstoff. — Isoheptanoylharnstoff, C₈H₁₆O₂N₂, F. 190—191°. — 2-Äthylcaproylharnstoff, C₉H₁₈O₂N₂, F. 173—174°. — 2-Äthyl-3-methylvalerylharnstoff. — 3,4-Dimethylcaproylharnstoff, C₈H₁₈O₂N₂, F. 145—147°. — 3-Äthylheptanoylharnstoff, C₁₀H₂₀O₂N₂, F. 158—159°. — 2-Äthyl- Δ^4 -pentenoylharnstoff, C₈H₁₄O₂N₂, F. 194—195°. — 2-n-Butyl- Δ^4 -pentenoylharnstoff. — 2-Isopropyl- Δ^4 -pentenoylharnstoff. — 2-Allyl- Δ^4 -pentenoylharnstoff, C₉H₁₄O₂N₂, F. 154—156°. — Hexahydrobenzoylharnstoff. — Cyclohexylacetylharnstoff. — Benzoylharnstoff. — Phenacylharnstoff. — 2-Phenylpropionylharnstoff, C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 158—159°. — 3-Phenylpropionylharnstoff, C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 220 bis 221°. — 2-Phenylbutyrylharnstoff. — 2-Phenylisobutyrylharnstoff, C₁₁H₁₄O₂N₂, F. 124 bis 126°. — o-Tolylacetylharnstoff, C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 228—230°. — m-Tolylacetylharnstoff, C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 211—213°. — p-Tolylacetylharnstoff, C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 224—226°. — 2-Phenylvalerylharnstoff, C₁₂H₁₆O₂N₂, F. 151—152°. — 2-Phenylisovalerylharnstoff, C₁₂H₁₆O₂N₂, F. 178—181°. — p-Äthylphenacylharnstoff, C₁₁H₁₄O₂N₂, F. 200—202°. — 4-Phenylbutyrylharnstoff, C₁₁H₁₄O₂N₂, F. 173—174°. — 2-Phenylcaproylharnstoff, C₁₃H₁₈O₂N₂, F. 153 bis 154°. — 2-Phenyl- Δ^4 -pentenoylharnstoff. — 1-Naphthylacetylharnstoff, C₁₃H₁₂O₂N₂, F. 250 bis 251°. — 2-Naphthylacetylharnstoff, C₁₃H₁₂O₂N₂, F. 232—234°. — Diphenylacetylharnstoff. — o-Chlorphenacylharnstoff, C₉H₉O₂N₂Cl, F. 244—246°. — p-Chlorphenacylharn-

stoff, C₉H₉O₂N₂Cl, F. 228—230°. — 2-[*p*-Chlorphenyl]-butyrylharnstoff, C₁₁H₁₃O₂N₂Cl, F. 142—145°. — 2-Thienylacetylharnstoff, C₇H₅O₂N₂S, F. 203—204°. — 2-Furylacetylharnstoff, C₇H₅O₃N₂, F. 186—187°. — Phenoxyacetylharnstoff, C₉H₁₀O₃N₂, F. 180—181°. — 2-Phenoxybutyrylharnstoff, C₁₁H₁₄O₃N₂, F. 157—158°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4189 bis 419. Dez. 1948. North Chicago, Ill., Abbott Labor.) 117.1055

Richard D. Kleene, Nitrierung von (*p*-Bromphenyl)-cyclopentan. Wird (*p*-Bromphenyl)-cyclopentan (I) mit einem Gemisch von 70%ig. HNO₃ u. 98%ig. H₂SO₄ (1:1) nitriert, so entsteht bei der Red. des Nitrierungsprod. mit Sn u. HCl u. Acetylierung (3.5-Diacetaminophenyl)-cyclopentan C₁₅H₂₀O₂N₂, Nadeln aus verd. A., F. 233—234°; die Aktivierung des Br sieht Vf. als Beweis für den Eintritt der Nitrogruppen in o-Stellung an. Bei Nitrierung mit HNO₃ allein entstehen nur Gemische, aus denen 1-Nitro-4-brombenzol isoliert werden konnte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 866—67. Febr. 1948. Chicago, Ill.) 218.1113

Ernest L. Jackson, Einige *N*-Alkyl-, *N*-Carboxyalkyl- und *N*-Oxyalkylderivate von 4.4'-Diaminodiphenylsulfon. Die Synth. von 4.4'-Diaminodiphenylsulfonderivv. der nebenst. Formel A, in der im allg. nur eine der beiden Aminogruppen durch einen Alkyl-, Carboxyalkyl- oder Oxyäthylrest substituiert ist, erfolgte entweder durch direkte Alkylierung oder Carboxyalkylierung von 4.4'-Diaminodiphenylsulfon (I), das im Überschuß angewendet wurde, oder durch Alkylierung oder Oxyäthylierung von 4-Amino-4'-nitrodiphenylsulfon (II) u. anschließende Red. der NO₂-Gruppe mit Fe u. 1,5%ig. HCl in alkoh. Lösung. — Folgende Verb. der Zus. A sind genannt: R = NH₂, R' = NH₂ (I); R = NO₂, R' = NH₂ (II); R = NO₂, R' = NHC₂H₅, F. 223—224°; R = NH₂, R' = NHC₂H₅ (VI), F. 199—200°; R = NHCOC₆H₅, R' = NHC₂H₅ (IX), F. 226—227°; R = NO₂, R' = NHCH₂CH₂OH (IV), F. 210—211°; R = NH₂, R' = NHCH₂CH₂OH (XIV), F. 143,5—144,5°; R = NHCH₂CH₂OH, R' = NHCH₂CH₂OH (III), F. 187—188°; R = NO₂, R' = NHCH₂COOH, F. 231—232°; R = NH₂, R' = NHCH₂COOH, F. 202—203°; R = NH₂, R' = NH(CH₂)₂COOH, F. 127—128°; R = NH₂, R' = NH(CH₂)₃CH₃, F. 192 bis 193°; R = NH₂, R' = NH(CH₂)₄CH₃, F. 148—149°; R = NH₂, R' = NH(CH₂)₁₃CH₃ (X), F. 174—174,5°; R = NO₂, R' = NH(CH₂)₁₃CH₃ (XI), F. 98—99°; R = NO₂, R' = NHCH₂C₆H₅ (V), F. 149—150°; R = NH₂, R' = NHCH₂C₆H₅ (XII), F. 188,5—189°; R = NH₂, R' = N(CH₂C₆H₅)₂ (XIII), F. 223—224°; R = N(CH₂C₆H₅)₂, R' = N(CH₂C₆H₅)₂ (VII), F. 199—200°.



Versuche: Direkte Oxyäthylierung von I mit einer äquimol. Menge 2-Bromäthanol lieferte nur 4.4'-Bis-(β-oxyäthylamino)-diphenylsulfon (III); die Monoxyäthylver. XIV wurde daher durch Oxyäthylierung von II zu IV u. Red. hergestellt. — Aus II u. Benzylchlorid (VIII) in äquimol. Mengen hauptsächlich V, daneben wenig 4-Nitro-4'-dibenzylaminodiphenylsulfon. — Als Alkylierungsmittel für die Herst. von VI diente C₂H₅J; sonst wurden die *n*-Alkylbromide, ferner Bromessig- u. Brompropionsäure verwendet. — VII aus 3,5 Mol VIII u. 1 Mol I. — IX, aus VI u. Benzoylchlorid, ist nicht diazotierbar. — XI aus II u. Myristylbromid; Red. zu X. — XII u. XIII durch Red. des Reaktionsgemisches aus II u. VIII. — Einige Verb. zeigen Wrkg. gegen Pneumokokken u. Tuberkeln. (J. Amer. chem. Soc. 70. 680—84. Febr. 1948. Bethesda, Md., U. S. Public Health Serv., National Inst. of Health, Div. of Phys.) 320.1233

Herbert H. Hodgson, Douglas P. Hodgson und Ernest W. Smith, Die Darstellung von 2.2'-Dichlor-4.4'-dinitrodiphenylsulfid und 2'-Chlor-4.4'-dinitro-2-aminodiphenylsulfid und einigen Derivaten und Versuche zur Cyclisierung zu Thiazinen. Während Thiazinderivv. durch schwefelnden Ringschluß aus substituierten Diphenylaminen in bekannter Weise erhalten werden, macht die Darst. aus Diphenylsulfiden überraschende Schwierigkeiten. Schon der Vers., 2.2'-Dichlor-4.4'-dinitrodiphenylsulfid (I) mit NH₃ unter Druck oder Phthalimid u. 4.4'-Dinitro-2.2'-diaminodiphenylsulfid (II) zum Ring zu schließen, war erfolglos. 2.2'.4.4'-Tetranitrodiphenylsulfid (III) liefert bei der Red. weder II noch das entsprechende Tetraaminodiphenylsulfid; mit (NH₂)₂S entstand, offenbar als Folge einer Hydrolyse über 2.4-Dinitrothiophenol (R₂S + H₂S → 2 RSH) 2.2'.4.4'-Tetranitrodiphenylsulfid (IV). Selbst 2-Chlor-4.4'-dinitro-2-aminodiphenylsulfid (V) konnte durch HCl-Abspaltung nicht zu einem Thiazinderiv. umgesetzt werden. Vf. nehmen an, daß diese negativen Ergebnisse darauf zurückzuführen sind, daß das Diphenylsulfid-Mol. nicht eben gebaut ist (vgl. hierzu auch HODGSON u. MARSDEN, J. Soc. Dyers Colourists 60. [1944.] 210).

Versuche: 3.4-Dichlornitrobenzol, C₆H₃O₂NCl₂, aus o-Dichlorbenzol (nach SANDMEYER aus o-Chloranilin) in H₂SO₄ (D. 1,84) mit KNO₃ bei 0° neben 2.3-Dichlornitrobenzol, oder in H₂SO₄ (D. 1,84) mit HNO₃ (D. 1,5) bei 0°, aus Methanol Nadeln, F. 43°. — I, C₁₂H₆O₄N₂Cl₂S, aus dem Letztgenannten mit Na₂S · 9 H₂O in sd. wss. A., aus 80%ig. Essigsäure gelbe Nadeln, F. 166°, neben 2-Chlor-4-nitrophenetol u. 3.4-Dichloranilin.

— 2,2'-Dichlor-4,4'-dinitrodiphenylsulfoxyd, $C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S$, aus I mit HNO_3 (D. 1,5), aus Eisessig unter Zugabe von W. schwach braungelbe Nadeln, F. 184°. 2,2'-Dichlor-4,4'-dinitrodiphenylsulfon, $C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S$, in wenig Essigsäureanhydrid mit 30%ig. H_2O_2 , aus 80%ig. Essigsäure Nadeln, F. 169°. — V, $C_{12}H_6O_4N_3ClS$, aus 2-Chlor-5-nitranilin mit $Na_2S \cdot 9 H_2O$ u. $NaHCO_3$ in sd. A. unter Zugabe von 3,4-Dichlornitrobenzol in A., aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 211°; *Acetylverb.*, $C_{14}H_{10}O_6N_3ClS$, aus Eisessig schwach gelbe Prismen, F. 187°. — II konnte 1. mit konz. HCl , 2. mit verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbad, 3. mit $ZnCl_2$ bei 200°, 4. mit 67%ig. H_2SO_4 bei 200° u. 5. in sd. 50%ig. H_2SO_4 nicht zum Ring geschlossen werden. IV wird bei der Einw. von NH_3 u. H_2S auf eine Suspension von III in A. erhalten; nach dem Fällen mit Säure u. Extrahieren des gelben Nd. mit Eisessig als Rückstand erhalten, aus Pyridin oder Anilin gelbe Krystalle, die bei ca. 300° explodieren (vgl. CLAAS, Ber. dtsh. chem. Ges. 45. [1912.] 753). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1104—06. Aug. Huddersfield, Techn. Coll.) 179.1235

Henry Gilman und Robert H. Kyle, *Meta-Umlagerung bei der Reaktion von p-Bromanisol mit Lithiumdiäthylamid*. o-Halogenanisole u. verwandte Verbb. lagern sich mit Alkaliamiden in fl. NH_3 u. mit Lithiumdialkylamiden in Ae. um unter Bldg. von m-Amino- u. m-Dialkylaminoäthern (GILMAN u. AVAKIAN, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 349; GILMAN u. NOBIS, C. 1947. 40; GILMAN u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2106). Nunmehr wurde gefunden, daß auch p-Bromanisol sich mit Lithiumdiäthylamid in sd. Ae. umlagert unter Bldg. von m-Methoxydiäthylanilin (*Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_8N_4$, F. 142,5—143,5°); nebenher entsteht als n. Kondensationsprod. p-Methoxydiäthylanilin (*Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_8N_4$, gelbe Prismen, F. 122—123,5°). — Im Hinblick auf die Ähnlichkeit der Umlagerungen mit Alkaliamiden in fl. NH_3 u. mit Lithiumdialkylamiden in Ae. erscheint es wahrscheinlich, daß dem aus 2-Bromdibenzofuran u. $NaNH_2$ erhaltenen Reaktionsprod. (GILMAN u. ARAKIAN, l. c.) 3-Aminodibenzofuran beigemischt war. Ferner ist zu vermuten, daß bei der Umsetzung von p-Bromdimethylanilin mit Lithiumdiäthylamid gleich der entsprechenden Rk. mit o-Bromdimethylanilin (GILMAN u. NOBIS, l. c.) auch m-N,N'-Dimethyl-N,N'-diäthylphenylendiamin gebildet wird. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3945—46. Nov. 1948. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Dep. of Chemistry.) 117.1260

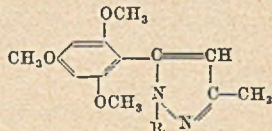
Irwin A. Pearl, *Reaktionen von Vanillin und seinen Derivaten*. VI. Mitt. *Die Reaktion von Vanillin mit Mercurioxyd*. (V. vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 3071.) Hierzu vgl. C. 1948. I. 48. Bei mehrst. Kochen von Vanillin (I) mit HgO u. wss. Alkali erhält man eine Lsg., aus der mit H_2SO_4 5-Oxymercurivanillin (II), $C_8H_8O_4Hg$, Nadeln, F. 235°, ausgefällt wird. Zur Identifizierung wurde II in das *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_6Hg$, F. 196 bis 198°, dieses mit $NaCl$ in 5-Chlormercurivanillin, $C_8H_7O_3ClHg$, F. 242—243°, u. letzteres mit J in 5-Jodvanillin, F. 176°, übergeführt. — Wird die aus I, HgO u. Alkali hergestellte Lsg. mit SO_2 angesäuert, so entsteht Vanillinsäure, F. 209—210°, in 65%ig. Ausbeute sowie metall. Hg . Bei sehr langem Kochen von I mit techn. HgO u. Alkali tritt teilweise Entcarboxylierung der entstandenen Vanillinsäure ein unter Bldg. von 11% *Guajacol*. — Die Toxizität von II ist gegenüber Mikroorganismen beträchtlich, gegenüber Fischen aber erheblich geringer als die von andern bekannten antisept. Mitteln. Man kann II als mildes Desinfektionsmittel verwenden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2008—10. Juni 1948. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chemistry.) 132.1549

Irwin A. Pearl und Donald L. Beyer, *Reaktionen von Vanillin und seinen Derivaten*. VII. Mitt. *Einige neue Ester von Vanillinsäure und damit verwandten Säuren*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Wie früher mitgeteilt (PEARL u. MCCOY, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 3071; Food Ind. 17. [1945.] 1458), sind einige Ester der Vanillinsäure für gewisse Bakterien stark giftig u. daher als Konservierungsmittel von Wert. In vorliegender Arbeit werden neue Ester der Vanillinsäure, o-Vanillinsäure u. 5-Chlorvanillinsäure beschrieben u. die wachstumhemmende Wrkg. derselben auf Mikroorganismen untersucht. Die Darst. der Ester erfolgte nach früher (l. c.) beschriebenen Methoden. Die Chlorhydrinester lassen sich durch Umsetzung von Vanillinsäure mit Chlorhydrinen oder Glykolen in Ggw. von HCl gewinnen. Die Struktur des aus Glycerin u. Vanillinsäure erhältlichen Vanillinsäure-2,3-dichlorpropylester wurde sichergestellt durch Vgl. mit dem aus Vanillinsäure u. Glycerin-1,2-dichlorhydrin synthetisierten Produkt. Glykolester sind erhältlich mit Hilfe der Carbäthoxymeth., durch Umsetzung von Chlorhydrinen mit K-Vanillat u. durch Kochen von Vanillinsäure mit Glykolen ohne Kondensationsmittel. Die wachstumhemmenden Konz. dieser Ester wurde für 3 typ. aerobe Mikroorganismen, *Aerobacter aerogenes* (nicht sporenbildend), *Bacillus mycoides* (sporenbildend) u. *Aspergillus niger* bestimmt. Nähere Angaben s. Original! Folgende Ester wurden dargestellt: *Vanillinsäure*-[β -methoxyäthyl]-ester, $C_{11}H_{14}O_6$, aus Vanillinsäure u. 2-Methoxyäthanol in Ggw. von H_2SO_4 , Krystalle aus PAe., F. 39°, Kp.₄ 160°; Ausbeute 61%. (Wenn nicht anders erwähnt, wurden alle folgenden Ester nach derselben Meth. erhalten.) — *Vanillinsäure*-[β -äthoxyäthyl]-ester, $C_{12}H_{16}O_6$, Kp.₃ 142°, $n_D^{21} = 1,5345$;

Ausbeute 50%; *Monohydrat*, C₁₂H₁₆O₅ · H₂O, aus PAe., F. 47—48°. — *Vanillinsäure*-[β-butylglyoxyäthyl]-ester, C₁₄H₂₀O₅, Kp.₄ 176°, n_D^{21,8} = 1,5099; Ausbeute 38%. — *Vanillinsäure*-[β-(β-äthylbutyloxy)-äthyl]-ester, C₁₆H₂₄O₅, nach der HCl-Meth. aus Vanillinsäure u. [β-Oxyäthyl]-[β-äthylbutyl]-äther, Kp.₃ 200°, n_D²⁴ = 1,5161; Ausbeute 73%. — *Vanillinsäure*-[β-phenoxyäthyl]-ester, C₁₆H₁₆O₅, HCl-Meth., F. 113°; Ausbeute 81%. — *Vanillinsäure*-[β-(methoxyäthoxy)-äthyl]-ester, C₁₃H₁₈O₆, HCl-Meth., Kp.₃ 216—219°, n_D²³ = 1,5398; Ausbeute 40%. — *Vanillinsäure*-[β-(β-äthoxyäthoxy)-äthyl]-ester, C₁₄H₂₀O₆, HCl-Meth., Kp.₃ 209°, n_D²³ = 1,5305; Ausbeute 61%. — *Vanillinsäure*-[β-chloräthyl]-ester, C₁₀H₁₁O₄Cl, F. 58—59°, Kp.₃ 161°; Ausbeute 74%, nach der HCl-Meth. 59%. — *Vanillinsäure*-[β-chlorpropyl]-ester, C₁₁H₁₃O₄Cl, HCl-Meth., F. 40°, Kp.₂ 162°; Ausbeute 57%. — *Vanillinsäure*-[γ-chlorpropyl]-ester, C₁₁H₁₃O₄Cl, HCl-Meth., F. 67—68°, Kp.₄ 192 bis 204°; Ausbeute 52%. — *Vanillinsäure*-[β,γ-dichlorpropyl]-ester, C₁₁H₁₁O₄Cl₂, Krystalle aus PAe., F. 42—43°, Kp.₃ 195°; Ausbeute 63%; nach der HCl-Meth. 60%. — *Vanillinsäure*-[β,β'-dichlorpropyl]-ester, C₁₁H₁₂O₄Cl₂, Kp._{0,5} 190°, n_D²⁴ = 1,5513; Ausbeute 40%. — *Vanillinsäure*-[α-trichlormethyloxypropyl]-ester, C₁₂H₁₃O₄Cl₃, beim Kochen von Trichlortert.-butylalkohol mit Vanillinsäure in Toluol, F. 138—139°; Ausbeute 10%. — *Vanillinsäure*-[β-oxyäthyl]-ester, C₁₀H₁₂O₅, aus K-Vanillat u. Glykolchlorhydrin oder beim Kochen der Säure mit überschüssigem Äthylenglykol, Krystalle aus Chl., F. 85—86°, Kp.₂ 198°; Ausbeute 52% bzw. 25%. — α,β-Bis-[vanilloyloxy]-äthan, C₁₈H₁₈O₈, aus Carbäthoxyvanilloylchlorid u. Äthylenglykol über Äthylenglykolbiscarbäthoxyvanillat (C₂₄H₂₆O₁₂, F. 139°), Krystalle aus verd. A., F. 144°; Ausbeute 33%; in 20%ig. Ausbeute entsteht dieselbe Verb. beim Kochen von Vanillinsäure mit überschüssigem Äthylenglykol ohne Kondensationsmittel neben Vanillinsäure-[β-oxyäthyl]-ester. — *Vanillinsäure*-[β-oxypropylester, C₁₁H₁₄O₅, aus K-Vanillat u. Propylenchlorhydrin, Kp.₁ 175°; Ausbeute 42%. — *o*-Vanillinsäuremethyl-ester, Krystalle aus PAe., F. 64—65°; Ausbeute 87%. — *Äthylester*, Kp.₃ 121°, n_D²⁰ = 1,5342; Ausbeute 75%. — *Propylester*, C₁₁H₁₄O₄, Krystalle aus verd. A., F. 52°; Ausbeute 91%. — *Isobutylester*, C₁₂H₁₆O₄, F. 52—53°, Kp._{3,5} 139°; Ausbeute 52%. — *Butylester*, C₁₂H₁₆O₄, F. 39—40°, Kp._{1,5} 131°; Ausbeute 80%. — *Isoamylester*, C₁₃H₁₈O₄, Kp.₂ 147°, n_D²² = 1,5160; Ausbeute 85%. — *Amylester*, C₁₃H₁₈O₄, F. 55—56°; Ausbeute 94%. — *o*-Vanillinsäure-[β-äthylbutylester], C₁₄H₂₀O₄, Kp.₂ 144°, n_D²² = 1,5174; Ausbeute 83%. — *o*-Vanillinsäure-[β-äthoxyäthyl]-ester, C₁₂H₁₆O₅, Krystalle aus PAe., F. 31°, Kp.₄ 157—163°; Ausbeute 60%. — *o*-Vanillinsäure-[β-phenoxyäthyl]-ester, C₁₆H₁₆O₅, F. 93°; Ausbeute 86%. — *o*-Vanillinsäurephenylester, C₁₄H₁₂O₄, Krystalle aus verd. A., F. 66°; Ausbeute 35%. — *5*-Chlorvanillinsäuremethyl-ester, C₉H₉O₄Cl, F. 136—137°; Ausbeute 95%. — *Äthylester*, C₁₀H₁₁O₄Cl, F. 119—120°; Ausbeute 91,5%. — *Propylester*, C₁₁H₁₃O₄Cl, F. 117—118°; Ausbeute 92%. — *Butylester*, C₁₂H₁₅O₄Cl, F. 109—110°; Ausbeute 84%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1066—68. März 1949.)

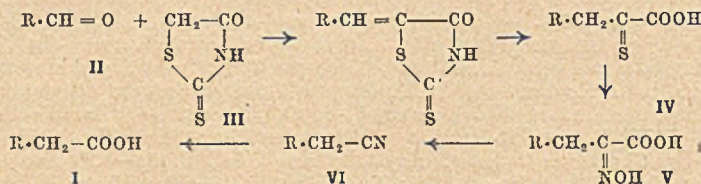
117.1549

H. Schmid und Th. M. Meijer, *Über die Konstitution des Eugenons*. Die Summenformel C₁₀H₁₂O₄ u. die Konst. eines 2,6-Dimethoxy-4-oxyacetophenons, die dem *Eugenon* (I), einer krystallinen Verb. aus wildwachsenden Gewürznelken, zugeteilt worden waren (TH. M. MEIJER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. [1946.] 843), erwiesen sich als unrichtig. Die Methoxylwerte passen auf eine Summenformel C₁₀H₇O₂(OCH₃)₃. I, das mit FeCl₃ eine weinrote Farbrk. zeigt, reagiert mit p-Nitrophenylhydrazin zu der Verb. II, F. 221—222° (unlös. in Soda oder Lauge; keine FeCl₃-Rk.). Aus I u. GIRARD-Reagens „P“, H₂N-NH-CO-CH₂-N⁺C₅H₅Cl⁻, keine Ketonfraktion, sondern Verb. III, F. 164—165° (unlös. in Lauge; keine FeCl₃-Rk.). — Mit J₂ gibt I in alkal. Medium CH₃J; hieraus folgt, daß in II u. III tatsächlich substituierte 3-Methylpyrazole vorliegen u. daß I eine α,γ-Diketogruppierung enthalten muß. Diese Annahme wird durch die Bldg. eines grünen Cu-Salzes von I bestätigt; für die Farbrk. mit FeCl₃ u. die Löslichkeit in Soda u. Lauge ist die Enolform des Diketons verantwortlich. — Die Struktur des 2,4,6-Tri-methoxybenzoylacetons für I ergibt sich aus der Umsetzung mit CrO₃ bzw. HJ. Mit jenem bildet sich 2,6-Dimethoxy-p-chinon unter oxydativer Abspaltung der einen Methoxygruppe, mit diesem unter Entmethylierung u. innerer Wasserabspaltung (aus der Enolform) 2-Methyl-5,7-dioxychromon, F. 276—277°. Schließlich wurde I nach dem Verf. von JOCHUM u. v. KOSTANECKI (Ber. dtsh. chem. Ges. 37. [1904.] 2099) synthet. aus 2,4,6-Trimethoxyacetophenon u. Essigester gewonnen. Keine F.-Erniedrigung mit natürlichem I (97—98°). — UV-Absorption analog der von 4-Methoxy- u. 2,4-Diäthoxybenzoyl-aceton. (Helv. chim. Acta 31. 748—52. 30/4. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 320.1598



Neil Campbell und John E. McKail, *Die Darstellung von Halogenphenyllessigsäuren*. Halogenphenyllessigsäuren (I) werden nach einer Meth. von GRÄNACHER (Helv. chim.

Acta 5. [1922.] 610; 6. [1923.] 458) aus den entsprechenden Halogenbenzaldehyden (II) durch Umsetzung mit *Rhodanin* (III) über die Stufen Halogenphenylthiobrenztraubensäure (IV), α -Oximino- β -halogenphenylpropionsäure (V) u. Halogenphenylacetonitril (VI) erhalten (vgl. z. B. auch PLUCKER u. AMSTUTZ (C. 1940. II. 2742). Da der Wert dieser Meth. von der Zugänglichkeit des III abhängig ist, wird ein verbessertes Verf. für seine Darst. ausgearbeitet. Es beruht auf der Beobachtung, daß bei der Behandlung von CS₂ in A. mit NH₃ (vgl. JULIAN u. STURGIS, C. 1935. II. 1702) *Ammoniumdithiocarbamat* (VII) im Temperaturbereich zwischen 5 u. 15° als Hauptreaktionsprod. gebildet wird. Es wird angenommen, daß das bei -5° im wesentlichen gebildete *Ammoniumtrithiocarbonat* (VIII) unter den gewählten Bedingungen mit NH₃ in VII übergeht: CS(SNH₂)₂ → NH₂·CS·S·NH₄ + H₂S. — Die Trennung der nach der Meth. von BEDSON (J. chem. Soc. [London] 37. [1880.] 94) erhältlichen Mischung von *o*- u. *p*-Bromphenyllessigsäure (IX u. X) wurde durch Fraktionieren der Säurechloride u. Ester versucht. Die chromatograph. Trennung der Anilide, *p*-Toluidide u. β -Naphthalide war nur teilweise erfolgreich. Bei der Darst. der Letztgenannten entstanden reichliche Mengen β -*Dinaphthylamin* (XI). Ferner wurde beobachtet, daß die β -Naphthalide stärker adsorbiert werden als ihre α -Isomeren.



Versuche: Die FF. wurden nach KOFLER oder FUCHS (Mikrochemie 15. [1934.] 242 u. C. 1938. II. 3122) bestimmt. — VII, durch Einleiten von NH₃ in eine Lsg. von CS₂ in A. + Ac. bei 5–15° als Niederschlag. III aus VII durch Eintragen in chloressigsaures Na u. Ansäuern der Lsg. bei 80–90°, F. 165–170°; Ausbeute 44%. *Carboxymethyltrithiocarbonat*, CS(SCH₂COOH)₂, aus VIII mit chloressigsaurem Na, gelbe Krystalle, F. 172°. *Thiocarbamylthioglykolsäure*, NH₂·CS·CH₂·COOH, analog aus VII, gelbe Krystalle F. 137°. VII u. VIII können durch Farbkr. mit Nitroprussidnatrium u. mit SnCl₂ u. Pb-Acetat unterschieden werden. — *o*-Chlorbenzylidenrhodanin (XII), C₁₀H₆ONClS₂, aus *o*-Chlorbenzaldehyd mit III in sd. Eisessig in Ggw. von Na-Acetat, gelbe Nadeln, F. 192°; Ausbeute 97% (vgl. ANDREACH, Mh. Chem. 49. [1923.] 132); 93% *m*-Chlorbenzylidenrhodanin, C₁₀H₆ONClS₂, aus Eisessig gelbe Prismen, F. 233°; 93% *p*-Chlorbenzylidenrhodanin, C₁₀H₆ONClS₂, gelbe Nadeln, F. 231–32; 80% *o*-Brombenzylidenrhodanin, C₁₀H₆ONBrS₂, aus Eisessig orange Nadeln, F. 183,5°; 96% *m*-Brombenzylidenrhodanin, C₁₀H₆ONBrS₂, gelbe Nadeln, F. 238°; 84% *p*-Brombenzylidenrhodanin, C₁₀H₆ONBrS₂, gelbe Prismen, F. 237–238°. — β -*o*-Chlorphenylthiobrenztraubensäure (XIII), C₉H₇O₂ClS, aus XII durch Verseifen mit 8%ig. NaOH bei 50–55°, Ansäuern in der Kälte u. Fällen der konz. alkoh. Lsg. mit W., aus Methanol oder PAe. Prismen, F. 134–135°, oder Nadeln, F. 142–143°; Ausbeute 72% (vgl. ANDREACH, l. c.); 84% β -*m*-Chlorphenylthiobrenztraubensäure, C₉H₇O₂ClS, strohgelbe Nadeln aus Bzn., F. 134°; 84% β -*p*-Chlorphenylthiobrenztraubensäure, C₉H₇O₂ClS, aus A. gelbe Prismen, F. 169–171°; erstarrt wieder bei 202–204° (vgl. GENDELMAN, Mh. Chem. 43. [1922.] 537). *Bis*-(*m*-chlorzimtsäure)- α -disulfid, [C₁₀H₇·CH=C(COOH)·S]₂ (?), C₁₈H₁₂O₄S₂Cl₂, als Nebenprod. aus verd. A. gelbe Prismen, F. 221–222°. 70% *o*-Bromphenylthiobrenztraubensäure, C₉H₇O₂BrS, aus PAe. citronengelbe Prismen, F. 142–143°; 81% *m*-Bromphenylthiobrenztraubensäure, C₉H₇O₂BrS, aus Bzn. schwach gelbe Nadeln, F. 133–134°; 75% *p*-Bromphenylthiobrenztraubensäure, C₉H₇O₂BrS, F. 165–180°; konnte nicht gereinigt werden. — α -Oximino- β -(*o*-chlorphenyl)-propionsäure, (XIV), C₉H₈O₃NCl, aus XIII, mit NH₂OH in sd. A. aus wss. A., F. 156°; Ausbeute 83%; 100% α -Oximino- β -(*m*-chlorphenyl)-propionsäure, C₉H₈O₃NCl, aus Bzn. Nadeln, F. 149° (Zers.); 100% α -Oximino- β -(*p*-chlorphenyl)-propionsäure, C₉H₈O₃NCl, F. 170° (Zers.); eine Probe schm. bei 182°; 100% α -Oximino- β -(*o*-bromphenyl)-propionsäure, C₉H₈O₃NBr, aus Bzl. Nadeln, F. 150° (Zers.); 93% α -Oximino- β -(*m*-bromphenyl)-propionsäure, C₉H₈O₃NBr, aus Bzl. Nadeln, F. 151°; 85% α -Oximino- β -(*p*-bromphenyl)-propionsäure, C₉H₈O₃NBr, aus Toluol Prismen, F. 173°. — *o*-Chlorphenylacetonitril (XV), C₈H₆NCl, aus XIV mit sd. Essigsäureanhydrid, Abdest. des Lösungsmittels u. Extrahieren des Rückstandes mit Ae., Kp.₁₁ 123–125°; Ausbeute 64%; 55% *m*-Chlorphenylacetonitril, C₈H₆NCl, Kp.₁₀ 134–136°; 80% *p*-Chlorphenylacetonitril, C₈H₆NCl, Kp.₁₂ 137–139°, aus PAe. Nadeln, F. 31–32°; 88% *o*-Bromphenylacetonitril, C₈H₆NBr, Kp.₁₃ 140–141°; 70% *m*-Bromphenylacetonitril, C₈H₆NBr, Kp.₁₀ 145–147°, aus PAe.

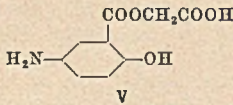
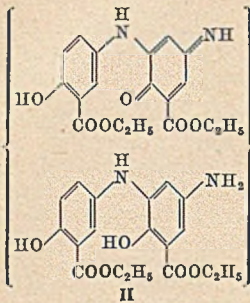
Nadeln, F. 27—28°; 72% *p*-Bromphenylacetonitril, C₈H₈NBr, Kp.₁₀₋₁₂ 152—156°, aus Pae. Blättchen, F. 48°. — *o*-Chlorphenyllessigsäure, C₈H₇O₂Cl, aus XV in sd. 60%ig. H₂SO₄ oder 20%ig. alkoh. KOH, F. 93—95°; *p*-Nitrobenzylester, C₁₅H₁₂O₄NCl, aus A. Prismen, F. 70—71°; *m*-Chlorphenyllessigsäure, C₈H₇O₂Cl, aus wss. A. Platten, F. 77°; *p*-Nitrobenzylester, C₁₅H₁₂O₄NCl, aus A. Krystalle, F. 74—75°; *p*-Toluidid, C₁₅H₁₄ONCl, aus verd. Essigsäure Krystalle, F. 138°; *p*-Chlorphenyllessigsäure, C₈H₇O₂Cl, aus Bzn. Nadeln, F. 104—106°; *p*-Nitrobenzylester, C₁₅H₁₂O₄NCl, aus A. Prismen, F. 117°; IX, C₈H₇O₂Br, aus Bzn. Nadeln, F. 104—105° (vgl. FIESSER C. 1941. I. 2114); *p*-Nitrobenzylester, C₁₅H₁₂O₄NBr, aus Methanol Platten, F. 74—75°; *p*-Toluidid, C₁₅H₁₄ONBr, aus Eisessig Prismen, F. 183—184°; Äthylester, C₁₀H₁₁O₂Br, aus Pae. Prismen, F. 38—39°; Anilid, C₁₄H₁₂ONBr, aus A. Prismen, F. 153—154°; *m*-Bromphenyllessigsäure, C₈H₇O₂Br, aus W. Nadeln, F. 102—103°; *p*-Nitrobenzylester, C₁₅H₁₂O₄NBr, aus Methanol Krystalle, F. 75—76; *p*-Toluidid, C₁₅H₁₄ONBr, aus verd. Essigsäure, F. 135°; X, C₈H₇O₂Br, F. 113 bis 115° (vgl. CZAPLICKI, KOSTANECKI u. LAMPE, Ber. dtsh. chem. Ges. 42. [1909.] 828); *p*-Nitrobenzylester, C₁₅H₁₂O₄NBr, aus A. Prismen, F. 128—129°; *p*-Toluidid, C₁₅H₁₄ONBr, aus Bzl. Prismen, F. 203°; Anilid, C₁₄H₁₂ONBr, F. 174—176°. — *p*-Brommandelsäurenitril, C₈H₈ONBr, aus *p*-Brombenzaldehyd u. KCN in W., aus Bzl. + Pae., F. 78—79°. Hieraus X, aus Pae. u. wss. A. F. 111,5—114°, neben einem Prod. vom F. 126 bis 127°. — *o*-Chlormandelsäurenitrilbenzoat, C₁₅H₁₀O₂NCl, aus dem aus *o*-Chlorbenzaldehyd erhaltenen *o*-Chlormandelsäurenitril mit Benzoylchlorid in Pyridin als Öl; liefert mit Pt-Schwarz in Tetralin kein Nitril. — *p*-Methoxyphenylacetonitril, C₈H₉ON, aus Anisaldehyd, NaCN in W. u. Benzoylchlorid bei 35—40°, Kp.₁₄ 153—154°; Ausbeute 30%. — *o*-Bromphenylaceto- β -naphthalid, C₁₈H₁₄ONBr, aus Bzl. oder Methanol Nadeln, F. 188—189° u. *p*-Bromphenylaceto- β -naphthalid, C₁₈H₁₄ONBr, aus wss. A., F. 203—204° u. Phenylaceto- β -naphthalid, C₁₈H₁₆ON, aus A. Platten, F. 162—163°, aus dem Gemisch der Säurechloride oder Säuren durch chromatograph. Trennung in Bzl. an Al₂O₃ (nach BROCKMANN); aus dem Filtrat XI, aus Bzn. Platten, F. 173—174°. XI entsteht auch aus β -Naphthylamin mit wenig Jod (vgl. KNOEVENAGEL, J. prakt. Chem. 89. [1914.] 23). Analog 95% *N*-Phenyl- β -naphthylamin, F. 108—109° u. 95% *N*-*p*-Tolyl- β -naphthylamin, F. 102—103°. *o*- u. *m*-Chloranilin liefern mit β -Naphthylamin nur XI. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1251—55. August. Edinburgh, Univ.) 179.1619

Joseph F. Nyc und Herschel K. Mitchell, *Synthese eines biologisch aktiven Nicotin-säurevorläufers: 2-Amino-3-oxybenzoesäure*. Der Pilz Neurospora synthetisiert Nicotin-säure (II) aus Tryptophan (III) über Kynurenin u. Oxyanthranilsäure (2-Amino-3-oxybenzoesäure) (I), vgl. BEADLE, MITCHELL u. NYC bzw. MITCHELL u. NYC (Proc. Nat. Acad. Sci. 33. [1947.] 155 bzw. C. 1948. II. 92). Auch höhere Lebewesen wandeln II in III um (vgl. KREHL u. Mitarbeiter, Science [New York] 101. [1945.] 489 u. SARETT u. GOLDSMITH, J. biol. Chemistry 167. [1947.] 293). Für weitere Unters. auf diesem Gebiet mußten Verff. zur Synth. von I entwickelt werden. Die von KELLER (Arch. Pharm. 246. [1908.] 1) durch Abbau von Damascenin erhaltene u. als I bezeichnete Verb. erwies sich als 2-Amino-3-methoxybenzoesäure (IV).

Versuche: 3-Methoxybenzoesäure wird zu 2-Nitro-3-methoxybenzoesäure nitriert, diese zu 2-Amino-3-methoxybenzoesäure in Ggw. von Pd-Kohle hydriert u. hieraus durch Entmethylierung mit HJ u. rotem P (8 Stdn. in geschlossenem Rohr bei 100°) I, F. 254 bis 255°, gewonnen; Hydrochlorid, F. 227°. — 8-Methoxychinolin wird in bekannter Weise zu 2-(*N*-Methyl-*N*-formyl)-amino-3-methoxybenzoesäure (V) oxydiert. Aus dieser Verb. mit HJ u. P gleichfalls I. — UV-Absorptionsspektren von I, IV u. V. Die synthet. I ist biolog. wirksam bei Neurospora. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1847—48. Mai 1948. Pasadena 4, Calif., California Inst. of Technology, William G. Kerckhoff Laborr. of Biol.) 320.1733

Hans v. Euler, Hans Hasselquist und Uno Lööv, *Oxydation des 5-Aminosalicylsäure-äthylesters*. VII. haben 5-Aminosalicylsäureäthylester (I) (vgl. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. 24. [1946.] Nr. 9) in Bzl. u. Chlf. mit Ag₂O u. in warmem Eisessig mit H₂O₂ oxydiert u. die Konst. der Oxydationsprodd. untersucht. Bei der ersten Meth. entsteht eine Verb. II, die nach Eigg. u. Rkk. als Chinhydranonanalogon anzusehen ist. Da Chinone starke chemotherapeut. Wrkgg. ausüben, wurde das biochem. Verh. von II u. zum Vgl. das von Chinhydron (III) geprüft. II u. 5-Aminosalicylsäure waren bei Ratten wenig toxisch, dagegen zeigte III deutlich hemmende Wrkgg. auf das Wachstum von JENSENSarkomen bei Ratten. Bei Samen von Hordluno vulgare, Secale cereale u. Lepidium sativum wird durch II u. III die Keimung unspezif. beeinflusst, die Wurzeln werden auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ der n. Länge verkleinert. Das Wachstum von Escherichia coli wird durch Ggw. von II stark gehemmt, die antibakterielle Wrkgg. ist dabei von der gleichen Größenordnung wie bei Sulfonamidderivaten. — Bei der Oxydation von I mit H₂O₂ entsteht 5-Azosalicylsäureäthylester (IV); die freie Säure u. ihr Na-Salz üben keine bakteriostat. Wrkgg. auf E. coli aus. — II, C₁₆H₁₈O₁₂N₂, grüne Nadeln aus Bzl., F. 191°. II nimmt bei katalyt. Hydrierung in Acetyl-

acetat bei Ggw. von Pd-CaCO₃ 1 Mol H₂ auf; bei Red. mit SnCl₂ entsteht als Hauptprod. ein nichtidentifiziertes Öl, daneben *p*-Aminosalicylsäure u. eine Substanz, rote Nadeln aus W., F. >205°, FeCl₃-Rk. dunkelrot. — IV, C₁₈H₁₈O₈N₂, goldgelbe Nadeln aus Eisessig, F. 228°; Diacetylverb. C₂₂H₂₂O₈N₂, aus IV mit Acetanhydrid u. konz. H₂SO₄, goldgelbe Nadeln



aus Eisessig, F. 158 bis 158,5°. — 5-Azosalicylsäure, C₁₄H₁₀O₆N₂, durch Verseifung von IV mit KOH, gelbes Pulver aus A., färbt sich bei 276° violett, unschmelzbar, FeCl₃-Rk. schwarzviolett; Diacetylverb., gelbe Nadeln aus A., F. 242°. — Verb. V, C₉H₉O₆N, aus dem Salz (vgl. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 24. [1946.] Nr. 9) in W. mit Na-Acetat, bräunliche Prismen aus W., F. 48—50°. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 25. Nr. 14. 1—12. April 1948. Stockholm, Univ.) 218.1730

S. F. MacDonald, *Azlactone und Phenyllessigsäuren, die sich von 2-Nitroderivaten von Vanillin, Isovanillin und Veratrumaldehyd ableiten. 2-Nitro-3-oxy-4-methoxyphenyllessigsäure (I)*, die als Zwischenprod. für die Synth. von *Aporphinalkaloiden*, wie *Bulbocapnin*, in Betracht kommt, wurde aus 2-Nitroisovanillin über ein intermediäres Azlacton hergestellt. Eine verbesserte Meth. zur Herst. solcher Azlactone machte auch *2-Nitro-3-methoxy-4-oxyphenyllessigsäure (II)* leichter zugänglich u. schuf einen neuen Weg zur Gewinnung der *2-Nitro-3,4-dimethoxyphenyllessigsäure (III)*. Die genannten Aldehyde können mit *Acetursäure (IV)* oder *Hippursäure (V)* in guter Ausbeute kondensiert werden, wenn in Ggw. von Triäthylamin als Katalysator u. von Essigsäureanhydrid lange Zeit bei relativ niedrigen Tempp. gearbeitet wird. Im Falle der Verwendung von IV lassen sich die Azlactone leicht zu den Brenztraubensäuren hydrolysieren, die in üblicher Weise zu den Phenyllessigsäuren oxydiert werden. IV konnte nicht durch Formylglycin ersetzt werden. Die Azlactone aus *Benz- oder Veratrumaldehyd* u. IV oder V wurden durch einstd. Erhitzen mit Methyl- oder Äthylalkohol in Ggw. von (neutralem) Na-Acetat unter Rückfluß quantitativ in die *Acylaminozimtsäureester* umgewandelt; ohne Acetat blieben sie unverändert, u. seine katalyt. Wrkg. wurde durch etwas Essigsäure inhibiert. — Die Herst. von *2-Nitroveratrumaldehyd (VI)* wurde durch direkte Methylierung von *2-Nitrovanillinacetat* verbessert; diese Meth. läßt sich auch auf die Benzylierung anwenden.

Versuche: *2-Nitrovanillinacetat (VII)* durch Nitrierung von Vanillinacetat mit frischer rauchender HNO₃ (D. 1,59—1,60) bei —5 bis 0°, F. 85°. Aus den Mutterlaugen *6-Nitrovanillinacetat*, gelbe Tafeln von F. 121,5° (identifiziert als *6-Nitrovanillin*). — 23,9 g VII, 20 g V, 30 cm³ Essigsäureanhydrid u. 10 cm³ Triäthylamin werden in einer verschlossenen Flasche mehrere Tage bei Tempp. zwischen 0 u. 50° gehalten, das Gemisch filtriert. Azlacton von *2-Nitro-α-benzamido-3-methoxy-4-acetoxyzimtsäure*, F. 171,5 bis 172,5°. — Aus VII, IV usw. in analoger Weise Azlacton von *2-Nitro-α-acetamido-3-methoxy-4-acetoxyzimtsäure*, C₁₄H₁₂O₇N₂, F. 131°. — Rohes Azlacton von *2-Nitro-α-acetamido-4-oxy-3-methoxyzimtsäure* wird mit W. u. HCl erhitzt, die Lsg. mit NaHSO₃ versetzt, mit SO₂ gesätt., dreimal mit Ae. extrahiert, die wss. Schicht mit HCl behandelt, im Vakuum fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Äthylacetat extrahiert u. dest., *2-Nitro-4-oxy-3-methoxyphenylbrenztraubensäure*, F. 180—181°. Oxydation mit 30% ig. H₂O₂ zu II, F. 159,5—160,5°. — Aus VII mit Benzylchlorid in Ggw. von NaHCO₃ u. Methanol *2-Nitrovanillinbenzyläther*, F. 111,5—112,5°. Hieraus mit IV *2-Nitro-α-acetamido-4-benzyloxy-3-methoxyzimtsäureazlacton*, C₁₉H₁₆O₈N₂, F. 163,5—164,5°. — *Isovanillin*, aus Protocatechualdehyd u. Methylsulfat, wird zu *2-Nitroisovanillin* nitriert u. dieses mit IV zu *2-Nitro-α-acetamido-3-acetoxy-4-methoxyzimtsäureazlacton*, C₁₄H₁₂O₇N₂, F. 199,5—200,5°, kondensiert. Hieraus *2-Nitro-3-oxy-4-methoxyphenylbrenztraubensäure*, F. 168,5—169°, dann I, F. 166—167°. — Aus VII mit Methylsulfat VI, F. 63,5—64°. Kondensation von VI mit IV zu *2-Nitro-α-acetamido-3,4-dimethoxyzimtsäureazlacton*, C₁₃H₁₂O₈N₂, F. 201°; hieraus *2-Nitro-3,4-dimethoxyphenylbrenztraubensäure*, F. 177°, dann III, F. 145°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 376—78. März. Toronto, Can., Univ. of Toronto, Banting and Best Dep. of Medical Res.) 320.1819

D. T. C. Gillespie, A. Killen Macbeth und John A. Mills, *Reaktionen α,β-ungesättigter cyclischer Aldehyde und Ketone. VI. Mitt. (+)-cis- und (-)-trans-Cryptol aus (-)-Crypton. (V. Mitt. vgl. C. 1940. I. 712)*. Red. von (-)-Crypton (I) aus dem Öl von *Eucalyptus eucroifolia* mit Al-Isopropylat gibt eine Mischung aus 65% (-)-trans-Cryptol (II) mit 35% des bisher unbekanntenen (+)-cis-Cryptols (III). I ist (-)-4-Isopropylcyclohexen-2-on. — Die Trennung, Reinigung u. Charakterisierung der beiden epimeren Alkohole wird beschrieben; sie sind interessant wegen ihrer ungewöhnlich hohen opt. Drehung

u. des ausgezeichneten Krystallisierungsvermögens ihrer Derivate. — Die cis-Konfiguration des neuen Epimeren wurde dadurch bestätigt, daß es höhere D. u. höheren Brechungsindex hat, höher schm. Derivv. gibt u. sein saures Phthalat direkt zum sauren cis-Dihydrocryptolphthalat red. wird. Die Trennung von II u. III erfolgte z. B. über die p-Nitrobenzoate II, $[\alpha]_D = -118^\circ$ u. III $[\alpha]_D = -74^\circ$ (0,1 mol. Lsgg. in Chlf.). An weiteren Derivv. sind die 3,5-Dinitrobenzoate, Phenylurethane, α -Naphthylurethane u. Allophanate genannt. — Oxydation der Cryptole mit CrO₃ zu I, $[\alpha]_D = -90^\circ$ (in Chlf.) I-Oxim, $[\alpha]_D = -106,4^\circ$ (in Chlf.). F. 56,5—57,5°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 996—99. Juli. Adelaide, Univ., Johnson Chem. Labor.) 320.2042

Herbert E. Ungnade und Francis V. Morriss, *Die Hydrierung von Phenoläthern*. Die Äthylester der 3 Oxybenzoesäuren, von p-Oxyphenylessigsäure u. α -(p-Oxyphenyl)-buttersäure werden durch Hochdruckhydrierung über RANEY-Ni in alkoh., 0,3 Mol-% Na-Äthylat enthaltender Lsg. mit guten Ausbeuten zu den Hexahydroverb. hydriert, die aus Mischungen der cis- u. trans-Isomeren bestehen. Die Gemische können teilweise durch selektive Adsorption an Al₂O₃ zerlegt werden; doch besteht die beste Meth. zur Gewinnung reiner cis- u. trans-Isomeren in der Red. entsprechender Ketocarbonsäuren (Na u. A. oder Na-Amalgam führen zu ziemlich reinen trans-Alkoholen, Red. mit RANEY-Ni bei n. Temp. vorwiegend zu den cis-Isomeren).

Versuche: Hydrierung von 0,2—1 Mol Ester in 100 cm³ absol. A. (0,3 Mol NaOC₂H₅) mit 3—6 g RANEY-Ni bei 160—220° u. 240—270 at. — 2- bzw. 3- bzw. 4-Oxycyclohexancarbonsäureäthylester, Kp., 98,5—100° bzw. Kp., 133—138° bzw. Kp., 136°. — 4-Oxycyclohexanessigsäureäthylester, Kp., 138—142°. — α -(4-Oxycyclohexan)-buttersäureäthylester (III), Kp., 147°. — Die Ester werden mit NaOH verseift u. die Gemische der isomeren Säuren mit CrO₃ unterhalb 15° zu den Ketocarbonsäuren oxidiert (4-Oxycyclohexancarbonsäureäthylester wird ohne Verseifung oxidiert). — 4-Cyclohexanoncarbonsäure, F. 66—68°; Semicarbazon, F. 196° (Zers.). — 4-Cyclohexanonessigsäure (I), F. 67—68°; Semicarbazon, F. 175—176° (Zersetzung). — 4-Cyclohexanon-(α -äthyl)-essigsäure (II), F. 73—75°; Semicarbazon, F. 208—210° (Zersetzung). — cis-4-Oxycyclohexanessigsäure, F. 133,5—134°, durch Hydrierung von I (n NaOH-Lsg., RANEY-Ni, 50 mm Hg). — trans-4-Oxycyclohexanessigsäure, F. 139,5—140°, aus I u. Na-Amalgam in 2n Na₂CO₃-Lösung. — cis- α -(4-Oxycyclohexan)-buttersäure, F. 110,5—111°, durch Hydrierung von II. trans-Verb., F. 123,5—124°, durch Adsorption des Isomerengemisches III an Al₂O₃, Elution des cis-Esters (mit Skellysolve A), dann des trans-Esters mit Bzl. u. Verseifung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1898—99. Mai 1948. Columbia, Mo., Univ. of. Missouri, Chem. Dep.) 320.2115

Moshe Weizmann, Shalom Israelashvili und Raphael Papo, *Darstellung von 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-(4-aminophenyl)-äthan*. Das von KIRKWOOD u. PHILLIPS (C. 1947. 1751 u. C. 1948. I. 52) durch katalyt. Red. von 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-(4-nitrophenyl)-äthan gewonnene 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-(4-aminophenyl)-äthan kann auch durch Red. mit SnCl₂ u. HCl dargestellt werden. Die erhaltene Verb. läßt sich acetylieren, diazotieren u. verkuppeln; die Diazols. liefert beim Erwärmen auf dem Wasserbad das bereits bekannte 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-(4-oxyphenyl)-äthan vom F. 202°.

Versuche: 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-(4-aminophenyl)-äthan, C₁₄H₁₃N₂Cl₃, aus 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-(4-nitrophenyl)-äthan bei der Red. mit SnCl₂ u. HCl in Essigsäure bei 0°, Nadeln aus verd. A., F. 150° (Zers.); sehr leicht lösl. in Aceton u. heißem A., lösl. in Bzl., Ae. u. Chlf., wenig in PAe., sehr wenig lösl. in Wassg. Löst sich in verd. HCl u. H₂SO₄. Färbt sich an der Luft oder beim Erhitzen der Lsgg. dunkel. — 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-(4-acetaminophenyl)-äthan, C₁₈H₁₇O₂N₂Cl₃, aus vorst. Verb. u. Acetanhydrid bei Zimmer-temp., F. 268°. — Die Diaminoverb. liefert beim Diazotieren u. Kuppeln mit α -Naphthol einen dunkelkirschröten Niederschlag. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4263. Dez. 1948. Jerusalem, Palestine, Hebrew Univ., Dep. of Org. Chem.) 117.2420

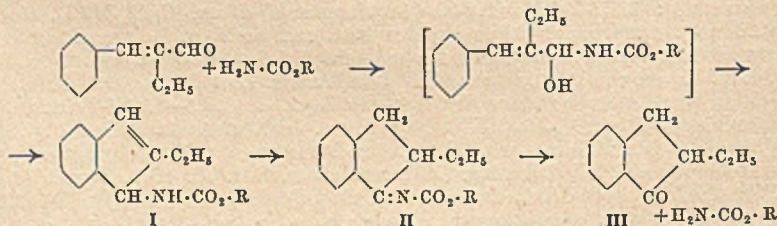
H. R. Frank und D. S. Tarbell, *Die Friedel-Crafts-Reaktion bei hochmethoxylierten Verbindungen*. 0,05 Mol 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid, 10 cm³ Anisol, 50 cm³ CS₂ u. 0,075 Mol AlCl₃ werden 90 Min. gekocht, mit Eis-HCl (1:3) zers., Rückstand der Wasser-Dampfdest. in Ae. gelöst, mit verd. NaOH extrahiert u. angesäuert: 45% 3.5.4'-Trimethoxy-4-oxybenzophenon (I), C₁₆H₁₆O₅, Würfel aus A., F. 163°. In der Al-Schicht fand sich 3.4.5.4'-Tetramethoxybenzophenon (II), aus CH₃OH bzw. A., F. 76—77°; Phenylhydrazon, C₂₃H₂₄O₄N₂, aus A., F. 170°. — Einw. von Dimethylsulfat auf I gab ebenfalls II. — Red. von II in A. mit Zn u. konz. NH₃ oder NaOH gab nach 2std. Kochen fast 100% 3.4.5.4'-Tetramethoxybenzhydrol, C₁₁H₂₀O₅, aus A., F. 106°. — 36,2 g 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester, 75 cm³ Bzl., 150 cm³ CS₂, 0,16 Mol Anisoylchlorid u. 0,52 Mol AlCl₃ gaben nach 1std. Kochen u. Zers. mit Eis-HCl (1:1) 4'-Methoxybenzoesäure-2.6-dimethoxy-4-carbomethoxyphenylester, C₁₈H₁₈O₇, aus A., F. 171—173°; mit der halben Menge AlCl₃ trat keine Rk. ein. Hydrolyse voriger Verb. mit alkoh. Alkali gab

Anissäure, F. 184° u. Syringasäure, Nadeln, F. 209°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1276—78. März 1948. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, Dep. of Chem.) 374.2523

Hermann Schlenk, *Beitrag zur Kenntnis der Polyendiketone*. (Vgl. auch KARRER u. Mitarb. Helv. chim. Acta 29. [1946.] 1836 u. früher). Die Kondensation von *Diacetyl* mit *Furfural* (I), *Zimtaldehyd* (II) u. seinen Vinylogen in Ggw. von Piperidinacetat, statt Piperidin (vgl. KARRER, l. c.), liefert die entsprechenden ungesätt. Diketone: $2 R \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow R \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH = CH \cdot R + 2 H_2O$. Im Falle der Umsetzung von *Phenylheptatrienol* (III) verläuft die Kondensation in 2 Stufen, so daß je nach den Reaktionsbedingungen eine einseitige u. eine beiderseitige Kondensation erreicht werden konnte. *Phenylundecapentaenal* (IV) liefert auf Grund der Schwerlöslichkeit des halbseitigen Kondensationsprod., $R \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, nur *1-Phenylpentadecaheptaen-(1.3.5.7.9.11)-dion-(13.14)* (V).

Versuche: *1.6-Difuryl-hexadien-(1.5)-dion-(3.4)*, aus I u. *Diacetyl* in 90%ig. Methanol in Ggw. von Piperidin + Eisessig bei Zimmertemp. (2 Wochen), aus A. + Methanol gelbe Nadeln, F. 156—157°. — *1.10-Diphenyl-decetraen-(1.3.7.9)-dion-(5.6)*, analog aus II, orangefarbene Kristalle aus Essigester, F. 190—191°, Ausbeute 40%; *Chinoxalinderiv.*, F. 202—203°. — *1.14-Diphenyl-tetradecaheptaen-(1.3.5.9.11.13)-dion-(7.8)*, F. 203—204°, Ausbeute 32%; *Chinoxalinderiv.* F. 174—175°. — *1.18-Diphenyl-octadeca-octaen-(1.3.5.7.11.13.15.17)-dion-(9.10)* (VI), $C_{30}H_{26}O_2$, aus III (dargestellt nach SCHMITT, C. 1942. I. 53) u. *Diacetyl* in Bzl. in Ggw. von Piperidin + Eisessig aus Aceton u. Toluol zinnoberrote Nadeln F. 230—231°, Ausbeute 18%; in konz. H_2SO_4 blauviolett, später grün; *Chinoxalinderiv.*, $C_{36}H_{30}N_2$, aus Essigester gelbe Nadeln, F. 210 bis 211°, in konz. H_2SO_4 rotviolett. — *1-Phenyl-undecetraen-(1.3.5.7)-dion-(9.10)*, $C_{17}H_{16}O_2$, als in Trichloräthylen lösl. Anteil, rotgoldene Blättchen, F. 153°, in konz. H_2SO_4 tintenblau, später olivgrün; *Chinoxalinderiv.*, $C_{23}H_{20}N_2$, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 189—190°, in konz. H_2SO_4 rot. Liefert mit III in Bzl. VI. — V, $C_{21}H_{20}O_2$, analog aus IV, in Toluol oder Anisol u. A., aus Essigester permanganatfarbene Blättchen, F. 197 bis 198°, in konz. H_2SO_4 grünblau; *Chinoxalinderiv.*, $C_{27}H_{24}N_2$, aus Bzl. u. Essigester orangefarbene Nadeln, F. 224°, in konz. H_2SO_4 blau. (Chem. Ber. 81. 175—78. März 1948. Würzburg, Univ., Chem. Inst.) 179.2548

William M. Kraft, *Die Darstellung von Indanonderivaten durch eine Carbamat-Aldehyd-Reaktion*. Die in einer früheren Arbeit (KRAFT u. HERBST, J. org. Chemistry 10. [1945.] 478) mitgeteilte Beobachtung der Kondensation von Carbonylverb. mit Carbamaten wird auf α,β -ungesätt. Aldehyde übertragen. Es wurde gefunden, daß 1 Mol *Crotonaldehyd* u. 1 Mol *Zimtaldehyd* mit 2 Mol Carbamidsäureester reagieren; im letzteren Fall war die Ausbeute infolge Bldg. harziger Prodd. gering. Die bei der Umsetzung von α -Äthylzimtaldehyd mit Carbamidsäureestern erhaltenen Prodd. lassen auf eine 1:1 Addition schließen. Da mehrstd. Kochen dieser Verb. mit verd. oder konz. Mineralsäuren ohne Einfl. war, ist es unwahrscheinlich, daß die Addition an der Carbonylgruppe erfolgt ist. Beim Behandeln des Reaktionsprod. mit verd. wss. Alkalilauge wurde *3-Carbäthoxyimino-2-äthylindan* (II) erhalten. Durch Kochen von II mit verd. HCl entsteht *2-Äthylindanon* (III). Für den Reaktionsverlauf wird folgende Reaktionsfolge angenommen:



Vermutlich wird der Ringschluß durch die in α -Stellung befindliche Alkylgruppe erleichtert. Das aus III darstellbare 2.4-Dinitrophenylhydrazon u. Semicarbazon ist ident. mit dem Dinitrophenylhydrazon u. Semicarbazon eines auf andere Weise gewonnenen 2-Äthylindanons. In analoger Weise verläuft die Umsetzung mit α -Methylzimtaldehyd. Die Synth. bietet einen neuen Weg zur Darst. von substituierten Indanonderiv. aus leicht zugänglichen ungesätt. arom. Aldehyden.

Versuche: *Carbamidsäurebenzylester*, aus Carbamidsäureäthylester u. Benzylalkohol bei Ggw. von Al-Isopropylat in Toluol bei 100° u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 130—140° (Badtemp.), Kristalle aus Toluol, F. 86—87°; Ausbeute 85,5%. — α -Äthylzimtaldehyd, beim portionsweisen Eintragen von Butanal in eine Mischung von Benzaldehyd u. wss.-alkoh. KOH bei 5°, Kp. 111—112°, $n_D^{25} = 1,5822$; Ausbeute 58%. Die 1:2-Kondensationsrkk. wurden nach der früher (l.c.) an-

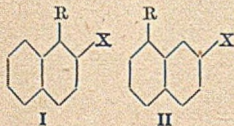
gegebenen Vorschrift durchgeführt, wobei zweckmäßigerweise an Stelle von Mineralsäuren Acetylchlorid, Sulfonylechlorid oder POCl₃ als Kondensationsmittel Verwendung fanden. *1.1-Bis-(carbisopropoxyamino)-buten-(2)*, C₁₂H₂₂O₄N₂, aus 1 Mol Crotonaldehyd u. 2 Mol Carbamidsäureisopropylester, F. 163,5—165°; Ausbeute 61%. — *1.1-Bis-(carbophenylmethoxyamino)-buten-(2)*, C₂₀H₂₂O₄N₂, Bldg. analog vorst. Verb., F. 160 bis 161°; Ausbeute 65%. — *3.3-Bis-(carbisopropoxyamino)-1-phenylpropen-(1)*, C₁₇H₂₄O₄N₂, Bldg. aus 1 Mol Zimtaldehyd u. 2 Mol Carbamidsäureisopropylester, F. 196—197°; Ausbeute 49%. — *3.3-Bis-[carbophenylmethoxyamino]-1-phenylpropen-(1)*, C₂₂H₂₄O₄N₂, analog vorst. Verb., F. 185—188°; Ausbeute 48%. — *3-Carbäthoxyamino-2-äthylinden (I)*, C₁₄H₁₇O₂N, Bldg. aus 1 Mol α-Äthylzimtaldehyd u. 1 Mol Carbamidsäureäthylester bei Ggw. von POCl₃ in sd. Xylol, Krystalle aus A., F. 104—105°; Ausbeute 55%. Entfärbt KMnO₄ in neutralem Aceton langsam, rasch dagegen in angesäuertem Aceton. — *3-Carbäthoxyimino-2-äthylinden (II)*, C₁₄H₁₇O₂N, aus vorst. Verb. beim Kochen mit alkoh. KOH, Krystalle, F. 113,5—114,5°; Ausbeute 81%. — *2-Äthylindanon (III)*, Bldg. aus II beim Kochen mit verd. HCl oder aus IV (s. unten) u. 85%ig. H₂SO₄; *Semicarbazon*, F. 197—201°, Zers.; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 173—175°. — α-Äthyl-β-phenylpropionsäure (IV), Bldg. beim Erhitzen von Äthylmalonsäureäthylester mit Na-Äthylatlg. auf dem Wasserbad, tropfenweiser Zugabe von Benzylchlorid, 5std. Erhitzen zum Sieden, nachfolgendem Verseifen des öligen Esters mit sd. 3n KOH u. Dest. unter 765 mm Druck bei 270—273°; Ausbeute 58%. — *3-Carbisopropoxyamino-2-äthylinden*, C₁₅H₁₉O₂N, Bldg. analog I, F. 130°; Ausbeute 60%. — *3-Carbophenylmethoxyamino-2-äthylinden*, C₁₉H₁₉O₂N, F. 119—119,5°; Ausbeute 48%. — *3-Carbophenylmethoxyimino-2-äthylinden*, C₁₉H₁₉O₂N, Bldg. analog II, F. 128—130°; Ausbeute 85%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3569—71. Nov. 1948. Newark, N. J., U. S. Chem. Corp., Labor.)

117.2622

Nelson J. Leonard und Archibald M. Hyson, *Produkte der Friedel-Crafts-Acylierung von β-substituierten Naphthalinen*. Durch Diazotierung u. Ringschluß zu 4-Oxycinnolinen wird bei o-Aminoarylalkylketonen gewöhnlich der Nachw. dafür erbracht, daß NH₂- u. Acylgruppe sich am arom. Kern in benachbarten Stellungen befinden. Da die bei der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von 2-Acetylaminonaphthalin u. nachfolgenden Hydrolyse erhaltene u. als *2-Amino-1-acetonaphthon* bezeichnete Verb. C₁₂H₁₁ON (I) (BROWN u. Mitarb., J. org. Chemistry 11. [1946.] 163) kein 4-Oxycinnolin bildet, wurde sie zur Ermittlung der Stellung der Acetylgruppe abgebaut. Entfernung der NH₂-Gruppe durch Diazotierung u. Behandlung mit H₃PO₂ führte zu *1-Acetonaphthon* (Identifizierung als Pikrat u. durch Oxydation zu *1-Naphthoesäure*). Austausch der NH₂-Gruppe von I gegen eine OH-Gruppe gibt ein *Oxyacetonaphthon (II)*, das mit Permanganat zu *Hemimellitsäure* oxydiert werden kann. Zur Entscheidung zwischen den beiden nun noch verbleibenden Möglichkeiten (5- oder 8-Stellung der Acetylgruppe zur 2-NH₂-Gruppe) wurde II in das *Methoxyacetonaphthon (III)* übergeführt, dieses mit Hypochlorit zu der bekannten *7-Methoxy-1-naphthoesäure* oxydiert u. durch Hydrolyse *7-Oxy-1-naphthoesäure* gewonnen. Das *Hypo-jodit-Oxydationsprod.* des *Acetylderiv.* von I wurde als *7-Acetylamino-1-naphthoesäure* erkannt u. zu *7-Amino-1-naphthoesäure* hydrolysiert. I ist somit nicht 2-Amino- sondern *7-Amino-1-acetonaphthon*. — Die von BROWN u. Mitarbeiter (l. c.) genannten 2-Halogen-1-acetonaphthone usw. sind in Wirklichkeit auch die 1.7-Isomeren. *2-Amino- u. 2-Oxyacetonaphthon* von LEONARD u. BOYD (C. 1946 I. 477. 478) sind richtig *7-Amino- u. 7-Oxy-1-acetonaphthon*. *2-Brom-1-acetonaphthon* nach DZIEWONSKI u. STERNBACH (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur. Ser. A 1931. 59) ist *7-Brom-1-acetonaphthon*, u. alle sich von ihm ableitenden Verbb. müssen als 1.7-Deriv. betrachtet werden. *1-(2-Bromnaphthyl)-diphenylchlormethan u. 1-(2-Bromnaphthyl)-diphenylcarbinol* von ANDERSON u. JOHNSTON (C. 1945. I. 533) sind *1-(7-Bromnaphthyl)-diphenylchlormethan u. 1-(7-Bromnaphthyl)-diphenylcarbinol*. — Erörterung der dirigierenden Wrlg. von Halogenatomen, Acetylamino- u. Methoxygruppen β-substituierter Naphthaline bei der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung. — *7-Oxy-1-acetonaphthon (II)*, F. 149—150°. — *7-Methoxy-1-acetonaphthon (III)*, F. 63°. (J. org. Chemistry 13. 164—70. Jan. 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

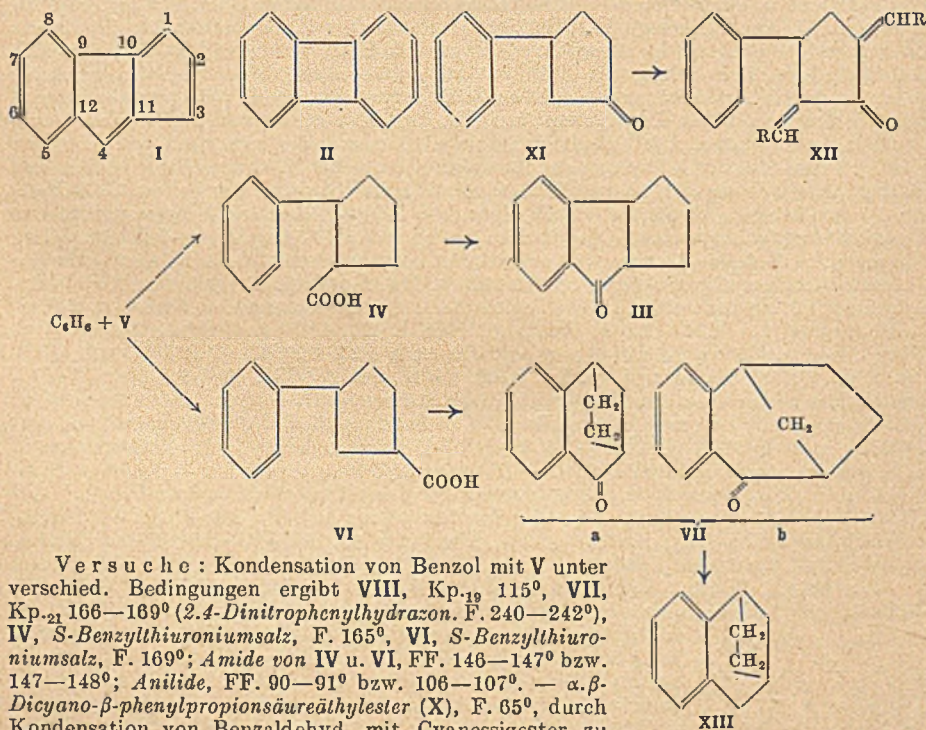
320.2700

S. Winstein, Thomas L. Jacobs und Bruce F. Day, *Strukturberichtigung einiger als 2-substituierte 1-Naphthalinderivate bezeichneter Verbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.). In Bestätigung der Ergebnisse von LEONARD u. HYSON (vgl. vorst. Ref.) wurde festgestellt, daß das Hypochlorit-Oxydationsprod. der als 2-Chlor-1-bromacetonaphthon aufgefaßten Verb. in Wirklichkeit *7-Chlor-1-naphthoesäure* ist. Das α-Di-n-butylaminomethyl-2-chlor-1-naphthalinmethanolhydrochlorid, F. 124—124,5°, hat sich als indent. mit dem ebenfalls schon beschriebenen 7-Chlorisomeren erwiesen. — In den Arbeiten von BROWN, JACOBS, WINSTEIN usw. (J. org. Chemistry 11. [1946.] 150, 157 u. 163) müssen folgende Korrekturen vor-



genommen werden: Formel II anstatt I für: X = NHCOCH₃, R = COCH₃; X = NH₂, R = COCH₃; X = Cl, R = COCH₃ oder COCH₂Br oder CH(OH)CH₂Br oder CH(OH)·CH₂N(C₂H₅)₂ oder CH(OH)CH₂N(C₄H₉)₂·HCl oder CH(OH)CH₂N(C₆H₁₁)₂·HCl oder CH(OH)CH₂N(C₆H₁₃)₂·HCl; X = Br, R = COCH₂Br oder CH(OH)CH₂Br oder CH(OH)CH₂N(C₄H₉)₂·HCl. (J. org. Chemistry 13. 171. Jan. 1948. Los Angeles 24, Calif., Univ. of Calif., Chem. Dep.) 320.2700

Wilson, Baker und W. G. Leeds, *Versuche zur Herstellung neuer aromatischer Systeme*. I. Mitt. *Cyclopentinden*. *Phenylcyclopentancarbonsäuren* und sich davon ableitende *Ketone*. Der mit *Diphenylen* (II) isomere KW-stoff *Cyclopentinden* („Benzopentalen“, Deriv. vom *Pentalen*“, C₈H₆) (I) ist unbekannt. Es sollten nun das Hexahydrocyclopentindensystem. enthaltende Verb. synthetisiert werden, die vielleicht durch direkte oder indirekte Dehydrierung in den vollaromat. Typ übergeführt werden können. *4-Keto-1.2.3.4.10.11-hexahydrocyclopentinden* (III) entsteht durch Ringschluß aus *2-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure* (IV), die ihrerseits bei der Umsetzung von *Cyclopentan-1-carbonsäure* (V) u. *Benzol* entsteht. Bei milden Bedingungen bildet sich allerdings hauptsächlich *3-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure* (VI), dagegen beim Kp. des Bzl. ein fl. Gemisch aus VI, IV, *4-Keto-1.3-endoäthylen-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* (VIIa) u. einem KW-stoff (VIII), wahrscheinlich *Phenylcyclopentan*. Frühere Angaben über die Eigg. von IV u. VI werden nachgeprüft u. berichtigt. F. von IV 87–88° (wahrscheinlich *cis-Form*); F. von VI 17 bis 18,5°. BARBIER-WIELAND-Abbau führt über den *Methylester* u. *3-Phenylcyclopentylidimethylcarbinol* (XVI) zu *3-Phenylcyclopentanon* (XI), charakterisiert durch das *Dibenzyliden*-(XII; R = Phenyl) u. das *Dipiperonylidenderiv.* (XII; R = 3.4-Methylendioxyphenyl). Da VI sich, ebenso wie IV sehr leicht zu einem Keton cyclisierend läßt, liegt auch sie wahrscheinlich als *cis-Form* vor. — Die Cyclisierung des Gemisches von IV u. VI wird mit sirupartiger H₃PO₄ u. P₂O₅ durchgeführt u. gibt die fl. Ketone III u. VIIa (das auch als das *Benzendomethylencycloheptonderiv.* VIIb aufgefaßt werden kann). — Red. von VII nach CLEMMENSEN, führt zu dem fl. *1.3-Endoäthylen-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* (XIII). — Synth. einer Anzahl von Verb., die als Zwischenprodd. für die Herst. von Verb. mit dem Cyclopentindenskelett in Betracht kommen können.

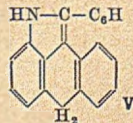


Versuche: Kondensation von Benzol mit V unter verschied. Bedingungen ergibt VIII, Kp.₁₉ 115°, VII, Kp.₂₁ 166–169° (*2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 240–242°), IV, *S-Benzylthiuroniumsalz*, F. 165°, VI, *S-Benzylthiuroniumsalz*, F. 169°; *Amide* von IV u. VI, FF. 146–147° bzw. 147–148°; *Anilide*, FF. 90–91° bzw. 106–107°. — α - β -*Dicyano- β -phenylpropionsäureäthylester* (X), F. 65°, durch Kondensation von Benzaldehyd mit Cyanessigester zu *Benzylidencyanessigester* u. Rk. desselben mit NaCN. Aus X u. β -Chlorpropionsäureäthylester entsteht ein Prod., das zu γ - δ -*Dicarboxy- δ -phenyl-n-valeriansäure*, F. 178–180°, hydrolysiert wird; *Trimethylester* (XIV), ein Stereoiso-

merengemisch vom F. 84—88°. Ringschluß unter Einw. von NaOCH₃ in Methanol gibt 2-Phenylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure (XV), F. 115°, außerdem die Enolform von 2-Phenylcyclopentanon-3.5-dicarbonsäuredimethylester, F. 152°, die mit Säure zu XV hydrolysiert wird; Red. von XV mit amalgamiertem Zn u. HCl zu IV (ident. mit dem aus Bzl. u. V. erhältlichen Produkt). — VI. Methylester, Kp.₂₀ 150—160°, wird mit CH₃MgJ in XVI, Kp.₂₄ 176°, übergeführt. Hieraus mit CrO₃ in Essigsäure XI, das durch seine Derivv. XII, FF. 181 u. 220°, charakterisiert wird. — VII, Kp.₂₃ 162—163°; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 248—249°; Semicarbazon, F. 191°. — III, Kp.₁₇ 152°; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 216—217°; Semicarbazon, F. ca. 242° (Zersetzung). — XIII, aus VII mit amalgamiertem Zn u. HCl, Kp.₂₅ 117°; Monosulfonamidderiv. (wahrscheinlich ein Gemisch der 6- u. 7-Isomeren), F. 151—156°. — 1-Benzylcyclopentan-2-on-1-carbonsäureäthylester (XVII), Kp.₂₀ 183—186°, aus der Na-Verb. von Cyclopentan-2-on-1-carbonsäureäthylester durch Rk. mit Benzylchlorid; Hydrolyse von XVII mit HCl führt zu 2-Benzylcyclopentan-1-on, Kp.₁₈ 150—155°; Semicarbazon, F. 198—200°. — 1.3-Diketoindan wird mit Monochloracetone in Ggw. von Na-Äthylat zu 2-Acetonyl-1.3-diketoindan, F. 129—130°, kondensiert. — Indan-3-on-1-carbonsäure, F. 120°, durch Rk. von Phenylbernsteinsäure mit SOCl₂ u. anschließende Behandlung mit AlCl₃ in Nitrobenzol; Äthylester (XVIII), Kp.₃₇ 198°, F. 49—50° (Semicarbazon, Zers. bei 207—209°); Amid, F. 177—178°. — Kondensation von XVIII mit Essigsäureäthylester in Ggw. von Na-Äthylat führt zu einem Prod. vom F. 85—86° (2-Acetylin-3-on-1-carbonsäureäthylester oder β-Keto-β-3-keto-1-indanyl-propionsäureäthylester). (J. chem. Soc. [London] 1948. 974—80. Juli. Bristol, Univ.; Oxford, Univ., Dyson Perkins Labor.) 320.2720

Everette L. May und Erich Mosettig, Studien in der Anthracenreihe. III. Mitt. Aminoketone, die sich von 9-Acetylanthracen ableiten. (II. vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 3036). Bromierung von 9-Acetylanthracen (II) in Ae. führt zu 9-(ω-Bromacetyl)-anthracen (I), F. 107—108°. Da I unter verschiedenartigen Bedingungen mit sek. Aminen nicht n. reagiert, erschien es zweifelhaft, ob das Br-Atom sich in der Seitenkette befindet; doch konnte I, wenn auch nur mit 2—3%ig. Ausbeute, auch aus Anthracen u. Bromacetyl-bromid nach FRIEDEL-CRAFTS hergestellt werden. Red. mit Al-Isopropylat gibt nicht das erwartete Bromhydrin; in einem Falle entstand eine bromfreie Verb. [9-(β-Oxyäthyl)-anthracen?], F. 105—107°, sonst nur amorphe Produkte. — Hydrierung von I mit Pd-Katalysator führt glatt zu II. — Durch Kondensation von II mit Paraformaldehyd (VI) u. Morpholin (VII) nach MANNICH entsteht 9-(3'-N-Morpholino-1'-oxopropyl)-anthracen (III), F. 116—117,5° (Hydrochlorid, FF. 140—143° bzw. 167—168,5°). Das Hydrochlorid geht in Ggw. von PtO unter Aufnahme von 2 Moll. H₂ in 9-(3'-Morpholino-1'-oxopropyl)-1.2.3.4-tetrahydroanthracen (IV), F. 103—104° (Hydrochlorid, F. 202,5—203°) über; als Nebenprod. (oder bei der Red. der freien Base III in 74%ig. Ausbeute) entsteht 9-Propionyl-1.2.3.4-tetrahydroanthracen (V), F. 58,5—59,5°. — IV nimmt 1 Mol. H₂ unter Bldg. von V auf. — 9-Propionylanthracen kann zu V hydriert werden (2 Moll. H₂). — IV entsteht auch nach MANNICH aus 9-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydroanthracen (VIII), F. 74,5—75,5° (durch katalyt. Red. von II) mit VI u. VII. — Oxydation von VIII oder V mit Chromsäure gibt 1.2.3.4-Tetrahydro-9.10-anthracinon, F. 152—154°. — Die in meso-Stellung von Anthracen gebundene CO-Gruppe der genannten Ketone ist infolge ster. Hinderung der katalyt. Hydrierung nicht zugänglich, vielmehr wird einer der Benzolkerne angegriffen. — Die Arbeit sollte der Synth. von Anthracen-9-alkaminen des Typus —CHOH-CH₂NR₂ u. —CHOHCH₂CH₂NR₂ dienen, bei denen im Hinblick auf analoge Derivv. der Phenanthrenreihe (vgl. MAY u. MOSETTIG, C. 1946. I. 335. 336) Antimalariawirkg. erwartet wurde. (J. Amer. chem. Soc. 70. 686—88. Febr. 1948. Bethesda 14, Md., National Inst. of Health, Div. of Phys.) 320.2781

Everette L. May und Erich Mosettig, Studien in der Anthracenreihe. IV. Mitt. Meso-substituierte 9.10-Dihydroanthracenderivate. (III. vgl. vorst. Ref.). 9-Acetyl-9.10-dihydroanthracen (I) (Semicarbazon, F. 224—226°, Zers.) wurde nach FRIEDEL-CRAFTS aus 9.10-Dihydroanthracen (II) u. Acetylchlorid hergestellt, in analoger Weise 9-Propionyl-9.10-dihydroanthracen (III), F. 62,5—63° (Semicarbazon, F. 200—202°) aus II u. Propionylchlorid, I u. III auch durch Red. von 9-Acetyl- bzw. 9-Propionylanthracen mit rotem P u. HJ. I entsteht fernerhin aus 9.10-Dihydro-9-anthrosäure (IV) über die Diazo- u. Bromketone. IV, F. 200—202°, durch BECKMANN-Umlagerung des stereochem. heterogenen Oxims (F. 160—170°) von 9-Benzoyl-9.10-dihydroanthracen; außerdem bilden sich Anthracen (VI) u. eine Verb. V, F. 152—153°, vielleicht von nebenst. Formel; (Hydrochlorid, F. 287—292° (mit Zers.); Acetylderiv., F. 183—183,5°). Aus IV u. SOCl₂ 9.10-Dihydro-9-anthroylchlorid (VIII), F. 57 bis 58,5°. — VI bildet sich aus dem intermediär auftretenden, unter hydrolysierenden Bedingungen unbeständigen 9-Amino-9.10-dihydroanthracen. —



Aus I durch MANNICH-Rk. mit Morpholinhydrochlorid u. Paraformaldehyd 9-(3'-Morpholino-1'-oxopropyl)-9.10-dihydroanthracenhydrochlorid (VII), F. 169 bis 171°, das auch durch Red. von 9-(3'-Morpholino-1'-oxopropyl)-anthracenhydrochlorid (vgl. vorst. Ref.) mit P u. HJ gewonnen wird. VII kann in Ggw. von PtO leicht zu 9-(3'-Morpholino-1'-oxypropyl)-9.10-dihydroanthracenhydrochlorid, F. 202—203° (Zers.), hydriert werden. — Aus VIII u. Diazomethan, dann HBr 9-(2'-Brom-1'-oxoäthyl)-9.10-dihydroanthracen, F. 107—108° (Zers.); wird mit H₂ in Ggw. von Pd-Kohle zu I red. (Oxim, F. 165—166°). 9-(1'-Oxyäthyl)-9.10-dihydroanthracen, F. 89,5—90,5°, aus I mit Al-Isopropylat. — 9-(1'-Oxypropyl)-9.10-dihydroanthracen, F. 75,5—76,5°, aus III in analoger Weise. (J. Amer. chem. Soc. 70. 688—91. Febr. 1948.) 320.2781

Everette L. May und Erich Mosettig, Studien in der Anthracenreihe. V. Mitt. Eine neue Umlagerung bei der Reaktion von Halogenmethylketonen mit sekundären Aminen. (IV. vgl. vorst. Ref.). Wenn 9-(ω-Bromacetyl)-9.10-dihydroanthracen (I) mit sek. Aminen umgesetzt wird, entstehen die erwarteten Aminoketone C₁₄H₁₁·COCH₂NR₂ (II) (R = KW-stoffrest des Amins) in 30—40%ig. Ausbeute u. daneben die isomeren 9-(9.10-Dihydroanthryl)-essigsäureamide C₁₄H₁₁·CH₂CONR₂ (V) in 40—50%ig. Ausbeute. V (R = C₂H₅) gab nach langer Säurebehandlung die freie 9-(9.10-Dihydroanthryl)-essigsäure (VI), die wieder in V (R = C₂H₅) umgewandelt werden kann. Dieses Amid entsteht auch aus 9.10-Dihydro-9-anthrosäure (VII) nach ARNDT-EISSERT über das Diazomethylketon C₁₄H₁₁·COCHN₂ (IV). Verss., IV direkt in ein Aminoketon II überzuführen, schlugen fehl. Die Ketone II (R = C₂H₅, C₃H₇, C₆H₁₁) werden leicht zu den entsprechenden Aminoalkoholen C₁₄H₁₁·CH(OH)CH₂NR₂ (III) hydriert. 2 neue Verff. zur Herst. von VII. — Die Aminoalkohole III sind unwirksam gegenüber durch Blutimpfung übertragener *gallinaceum-Malaria*. —

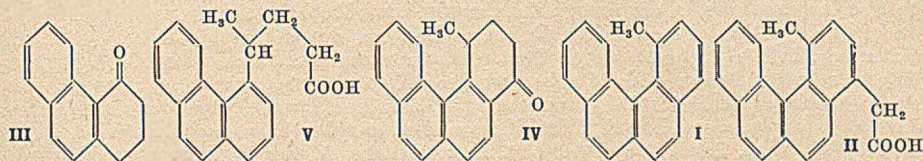
Versuche: Durch Verseifung von 9-Cyanoanthracen mit KOH in W. u. Äthylenglykolmonoäthyläther 9-Anthramid, F. 215—216°; Red. mit HJ u. rotem P in Essigsäure zum Dihydroanthramid; Verseifung mit HCl in Essigsäure zu VII, F. 199—202°. — Red. von 9-Anthrosäure mit Na-Amalgam zu VII. — Aus VII mit SOCl₂, dann Diäthylamin VII-Diäthylamid, F. 99,5—100,5°. — Aus VII-Chlorid u. Guanidinhydrochlorid durch Verrühren mit NaOH, W. u. Aceton 9.10-Dihydro-9-anthroylguanidin, F. 200—201,5°. — Aus einer Mischung von 5 g I, 5 cm³ Diäthylamin u. 40 cm³ Ae. V (R = C₂H₅), F. 134 bis 135°, u. II (R = C₂H₅); Hydrochlorid, F. 198—202°; Pikrat, F. 127—129°. Hydrierung von II-Hydrochlorid in Ggw. von PtO zu III (R = C₂H₅), 9-(2'-Diäthylamino-1'-oxyäthyl)-9.10-dihydroanthracen; Hydrochlorid, F. 200—202. — Aus VII-Chlorid u. Diazomethan ein Diazoketon IV, F. 104—106,5°, dann mit Diäthylamin, AgNO₃ u. W. V (R = C₂H₅). Durch Rückflußerhitzen mit Essigsäure u. konz. HCl während einer Woche VI, F. 168—169,5°. Hieraus über das Säurechlorid wieder V. — Aus IV u. alkoh. HCl in Ae. 9-(ω-Chloracetyl)-9.10-dihydroanthracen, F. 113—114°. Mit Diäthylamin V (R = C₂H₅). — Aus I u. Dipropylamin in Ae. ein öliges Amid V (R = C₃H₇) (Hydrolyse zu VI) u. ein Prod., das zu 9-(2'-Dipropylamino-1'-oxyäthyl)-9.10-dihydroanthracen (III; R = C₃H₇) hydriert wird; Hydrochlorid, F. 171—172,5°; Pikrat, F. 182—184°. — Aus I u. Diamylamin II (R = C₅H₁₁) dann III (R = C₅H₁₁); Hydrochlorid, F. 113—115,5°; Pikrat, F. 143—145°. Aus den Rückständen V (R = C₅H₁₁), Öl. — Aus I u. Piperidin 9.10-Dihydro-9-anthrylacetyl-piperidid (V; NR₂ = Piperidyl), F. 108—110°, (auch aus VI erhältlich), u. 9-(2'-Piperidino-1'-oxoäthyl)-9.10-dihydroanthracen; Hydrochlorid, F. 222—224° (Zersetzung). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1077—79. März 1948.) 320.2781

H. George Latham jr., Everette L. May und Erich Mosettig, Studien in der Anthracenreihe. VI. Mitt. Derivate von 1.2.3.4-Tetrahydroanthracen. (V. vgl. vorst. Ref.). Die Bromierung von Tetrahydroanthracen (VII) liefert 9-Bromtetrahydroanthracen (VIII) in ca. 30%ig. Ausbeute neben wechselnden Mengen eines Dibrom-1.2.3.4-tetrahydroanthracens (IX). Die Stellung des Br-Atoms in VIII wird folgendermaßen bestimmt: VIII wird mit CuCN in 1.2.3.4-Tetrahydro-9-anthronitril (VI) übergeführt, das auch aus 9-Anthrosäure (I) über 1.2.3.4-Tetrahydro-9-anthrosäure (II) u. 1.2.3.4-Tetrahydro-9-anthracenaldehyd (III) hergestellt werden kann. VI läßt sich zum 1.2.3.4-Tetrahydro-9-anthramid (V) hydrolysieren, das auch bei der Hydrierung von 9-Anthramid (IV) entsteht. Das 9.x-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydroanthracen (IX) scheint ident. mit der von SCHROETER (Ber. dtsh. Chem. Ges. 57. [1924.] 2014) beschriebenen Dibromverb. zu sein. — Aus VI kann 9-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydroanthracen (X) erhalten werden.

Versuche: Durch Erhitzen von Anthracen u. Oxalylchlorid in Nitrobenzol unter Rückfluß I (67% Ausbeute). In analoger Weise aus 9-Bromanthracen 9-Brom-10-anthrosäure; Methyl ester, F. 112—114°. Oxydation der Säure mit CrO₃ zu 9.10-Anthrachinon. — Hydrierung von I in Ggw. von PtO₂ zu II, F. 198—201°. Mit SOCl₂, II-Chlorid, das in Dekalin bei 175—180° mit Pd-BaSO₄-Katalysator zu III, F. 54,5—56°, hydriert wird.

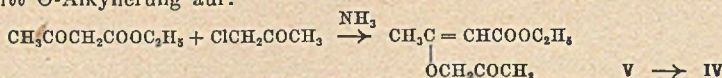
III-Oxim, F. 158,5—160°, wird 15 Min. mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt; es entsteht VI, F. 85—86,5°. — In eine Mischung von 100 g VII, 10 g red. Fe-Pulver u. 800 cm³ Bzl. werden in 45 Min. bei 3—6° 90 g Br₂ mit 200 cm³ Bzl. eingerührt, das Gemisch weitere 4 Stdn. bei 0—5° gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch VIII, F. 60,5—61,5°, u. IX, F. 165—166°. (IX auch durch Bromierung von VIII). — 5 g VIII u. 2,5 g CuCN werden 2—3 Stdn. auf 245—255° erhitzt. VI, F. 85—87,5°. — V, aus VI oder IV, hat F. 210—211,5°. — VI wird mit CH₃MgJ umgesetzt u. das Prod. mit konz. HCl erhitzt, X, F. 71—73°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1079—81. März 1948.) 320.2781

Melvin S. Newman und William B. Wheatley, *Optische Aktivität des 4,5-Phenanthren-typs: 4-(1-Methylbenzo-[c]-phenanthryl)-essigsäure und 1-Methylbenzo-[c]-phenanthren*. Synth. von 1-Methylbenzo-[c]-phenanthren (I). Damit sind nun alle 6 möglichen isomeren Methylbenzo-[c]-phenanthrene bekannt. — Herst. von 4-(1-Methylbenzo-[c]-phenanthryl)-essigsäure (II) u. Isolierung der rechtsdrehenden Form. — Vgl. NEWMAN u. HUSSEY (C. 1947. 1651 u. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 3023)



Versuche: α -4-Phenanthrylpropionsäure, F. 176,6—177,2°, durch Rk. des Ketons III mit α -Brompropionsäureäthylester in Ggw. von Zn u. Dehydrierung mit Pd-Kohle; Umwandlung nach ARNDT-EISSERT in β -4-Phenanthrylbuttersäure, F. 145,8 bis 146,5°, dann γ -4-Phenanthrylvaleriansäure, (V), F. 138,4—139°. Hieraus durch Ringschluß mittels SOCl₂ u. Pyridin 4-Keto-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydrobenzo-[c]-phenanthren (IV), F. 80,2—81,2°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 300—302° (Zersetzung). — Red. von IV mit Al-Isopropylat, Wasserabspaltung aus dem Carbinol u. Dehydrierung mit S zu I, F. 141,4—141,9°. Da I kein Pikrat bildet, wurde ein *Deriv. mit 2,4,7-Trinitrofluorenon* vom F. 130,6—131,4° hergestellt. — Aus IV durch REFORMATSKY-Rk. mit Bromessigsäureäthylester, Wasserabspaltung u. Dehydrierung II, F. 210,1—210,6°; *Amid*, F. 234,5 bis 235,5°. — Eine Lsg. von II-Chlorid in Bzl. wird mit l-Menthol behandelt, das Gemisch hydrolysiert usw.; II, $[\alpha]_D^{25} = +2,1 \pm 0,4^\circ$. — Die Drehung verschwindet mit der Zeit. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1913—16. Mai 1948. Columbus 10, O., Ohio State Univ., Chem. Labor.) 320.2819

Charles D. Hurd und Kenneth Wilkinson, *C-Alkylierung und O-Alkylierung bei der Synthese substituierter Furancarbonsäuren*. Die Synth. von 2,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure (I) aus 2,5-Dimethylfuran (II) nach einer strukturbeweisenden Meth. wird beschrieben (Überführung von II in 3-Acetyl-2,5-dimethylfuran (XI) mittels Essigsäureanhydrid u. SnCl₄, dann Oxydation zu I mit Na-Hypoiodid). I wird auch aus Chloraceton (III) u. Na-Acetessigsäureäthylester hergestellt, wobei intermediär eine C-Alkylierung des Acetessigesters erfolgt. Eine andere Säure, nämlich 2,4-Dimethylfuran-3-carbonsäure (IV), ergibt sich bei der Umsetzung von III mit Acetessigsäureäthylester in Ggw. von NH₃; hierbei tritt O-Alkylierung auf:

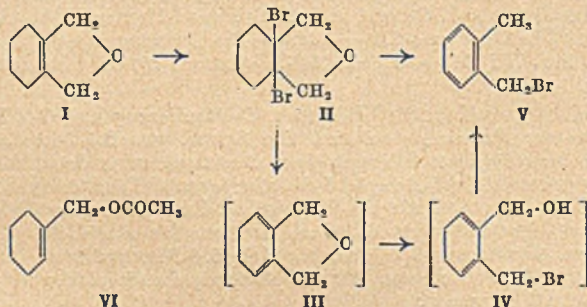


Die Primärprod. der C- bzw. O-Alkylierung, nämlich das 1,4-Diketon CH₃COCH-(CH₂COCH₃)-COOC₂H₅ (VI) einerseits u. die Verb. V andererseits zeigen beim Ringschluß verschied. Verh.; während VI bei der Behandlung mit konz. H₂SO₄ den Ring glatt schließt, trifft dies bei V nicht zu. Diese Verb. muß verseift u. dann angesäuert werden (was bei VI zu Decarboxylierung führen würde). Unstimmigkeiten im Schrifttum über solche Kondensationen sind damit geklärt. — II gibt mit HgCl₂ ein Mono- u. ein Dimercurierungsprod. (VII); beide reagieren leicht mit Jod zu 3-Jod-2,5-dimethylfuran (VIII) bzw. 3,4-Dijod-2,5-dimethylfuran (IX). Gegenüber Mg u. auch KCN erwies sich IX als inert; mit CH₃MgJ erfolgt geringe Umsetzung zu einem Prod., das bei der Behandlung mit festem CO₂ 2,5-Dimethyl-4-jodfuran-3-carbonsäure (X) liefert.

Versuche: XI durch 4std. Erhitzen von 46 g II, 64 g Essigsäureanhydrid u. 0,2 cm³ SnCl₄ am Rückfluß, Kp. 196°; Oxim, F. 77°. — 1 g XI u. 4 cm³ NaOH (50%ig) werden mit wss. J₂-KJ-Lsg. 1/2 Stde. bei 60° gehalten. Nach Entfernung von CHJ₃ u. überschüssigem Jod I vom F. 135,4°. — Aus 10 g II, 27 g HgCl₂, 13 g NaOOC·CH₃·3H₂O u. 300 W. bei 50° eine gelbe, cremartige M., die in 50—60 cm³ Aceton gelöst u. in W.

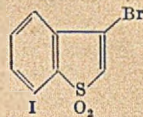
gefällt wird. *2,5-Dimethylfuryl-3-mercurichlorid* (XII) (60,4% Hg). — Ein Prod. mit 64% Hg aus 5 cm³ II, 13,6 g HgCl₂, 10 g wasserfreiem NaOOCCH₃ u. 50 g W.; es entspricht der Struktur C₆H₇O-Hg-C₆H₆O-HgCl u. gibt mit J₂-KJ-Reagens ein öliges Gemisch, das IX, F. 60,5°, enthält. — Aus XII VIII, Kp.₂₀ 85,5–86°, n_D^{22,6} = 1,5388, D.₄²⁰ = 1,699. — *2,5-Dimethylfuran-3,4-bis-(mercurichlorid)* (VII), aus 18,4 g II u. 108,4 g ClHg $\begin{array}{c} \text{HgCl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \\ | \\ \text{HgCl} \end{array}$ in 150 cm³ W.; weiße, feste Masse. — VII gibt mit J₂-KJ-Lsg. IX, F. 60,8°. Hieraus mit CH₃MgJ, dann CO₂ X, F. 208,8°. — IV, F. 123°, durch Verseifung u. Ansäuern des Reaktionsprod. aus III u. Acetessigester in Ggw. von NH₃ (Kp.₁₄ 95–98°, n_D²⁵ = 1,482). — Aus III u. Acetessigester in Ggw. von Na-Äthylat eine Fl. vom Kp.₁₄ 126 bis 128°, n_D²⁵ = 1,4385; hieraus mit H₂SO₄ I, F. 135,4°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 739–41. Febr. 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) 320.2862

Sigurd Olsen, *Über die Bromdehydrierung einiger einfacher Cyclohexan-Derivate*. Es konnte gezeigt werden, daß in geeigneter Weise bromierte Cyclohexanderiv. durch therm. Umwandlung in die entsprechenden Grundverb. überführbar sind. Die Dehydrierung des *Tetrahydrophthalans* (I) durch Erhitzen des Dibromids II (vgl. auch Z. Naturforsch. 1. [1946.] 448) durch Dest. unter Atmosphärendruck oder in sd. Pyridin liefert im wesentlichen *o*-Xylol neben wenig *p*-Xylol. Hierbei wird angenommen, daß das zunächst entstehende Dihydrophthalan (III) möglicherweise über das durch HBr-Aufnahme entstandene Bromhydrin IV zu *ω*-Brom-*o*-xylol (V) unter Wasserabspaltung isomerisiert wird. Zur Prüfung der allg. Anwendbarkeit dieser Dehydrierungsrk. wurde das ähnlich gebaute *Tetrahydrobenzylacetat* (VI) in das II entsprechende Dibromid übergeführt, das unter den beim II beschriebenen Bedingungen *Toluol* liefert. *Methylcyclohexan* (VII) geht mit 3 Moll. Br₂ unter Bestrahlen mit UV-Licht unter HBr-Entw. in ein Prod. über, das beim Erwärmen gleichfalls *Toluol* liefert. *Terpineol* (VIII) ergab mit der einer Doppelbindung entsprechenden Br-Menge analog *p*-Cymol (IX). Die therm. Aromatisierung von *Dipententetradibromid* (X) bei 270° ergab ebenfalls 70% IX. — Aus den beschriebenen Versuchsergebnissen läßt sich folgern, daß zur Dehydrierung eines Cyclohexanringes höchstens 3 Br-Atome notwendig sind; die „erschöpfende Bromierung“ führt zu Br-haltigen Dehydrierungsprodukten. Unter Umständen muß bei Seitenketten tragenden Verb., z. B. VI, die Br-Menge red. werden.



Versuche: Beim Erhitzen von I vom Kp.₁₃ 62–63°, mit Diphosphorpentoxyd erfolgt bei 80° eine exotherme Rk.; aus dem Reaktionsgemisch kann nach kurzem Kochen Xylol vom Kp. 132–138° abdest. werden. Hieraus durch KMnO₄-Oxydation *Terephthalsäure*, C₈H₆O₄, sublimiert ohne zu schm.; *Dimethylester*, C₁₀H₁₀O₄, Blättchen F. 139 bis 140°. *Phthalsäure*, aus dem Filtrat der sauren Oxydationslsg., *Anhydrid*, Nadeln F. 129–131°. Die therm. Zers. einer Mischung von I mit Br₂ liefert gleichfalls Xylol als Destillat. Xylol entsteht auch beim Kochen des aus I in Chlf. mit Br erhaltenen Bromids mit Pyridin. *Dibromhexahydrobenzylacetat*, C₉H₁₄O₂Br₂, aus VI in Chlf. mit Br, Kp.₁₃ 166–168°; liefert bei der Dest. unter Atmosphärendruck *Toluol*, Kp. 103–109°; *Benzoesäure*, Misch-F. 115–122°. Dieselben Ergebnisse wurden auch in sd. Pyridin erzielt. VII u. Br₂ liefern beim allmählichen Erhitzen zum Kp. unter Bestrahlen mit einer 150 Watt-Hg-Lampe unter HBr-Abspaltung ein Prod., das beim weiteren Kochen unter weiterer HBr-Entw. in *Toluol* übergeht. *Dimethylcyclohexan* liefert unter ähnlichen Erscheinungen Xylol. Eine unter Kühlung erhaltene Mischung von VIII u. Br₂ wurde nach 1std. rückfließendem Kochen dest.; IX, Kp.₇₄₈ 175–175,5°. IX liefert bei der KMnO₄-Oxydation *Terephthalsäure* u. *4-(α-Oxyisopropyl)-benzoesäure*, C₁₀H₁₂O₃, aus W. F. 156 bis 158,5°. — IX ebenfalls aus X bei 270°. (Chem. Ber. 81. 131–38. März 1948. Göttingen, Univ., Chem. Inst.) 170.2890

F. G. Bordwell und C. J. Albisetti jr., *Studien in der Thionaphthenreihe*. I. Mitt. *Reaktionsfähigkeit des Br-Atoms in 3-Bromthionaphthen-1-dioxyd*. Bei der Umsetzung von 3-Bromthionaphthen-1-dioxyd (I) mit prim. oder sek. Aminen, wasserfreiem NH₃ u. Methanol in Ggw. von KOH werden ausgezeichnete Ausbeuten an 3-Alkylamino-, 3-Amino- bzw. 3-Methoxythionaphthen-1-dioxyden erhalten; arom. Amine reagieren jedoch mit I unter vergleichbaren Bedingungen nicht. — Bei der Umsetzung mit überschüssigem Piperidin (II) in Benzol-Lsg. wird das Br-Atom von I mindestens viermal so schnell ersetzt wie dasjenige von o-Nitrobrombenzol. — Diskussion der Ergebnisse auf Grund der Elektronentheorie. Die 2,3-Bindung von I ist nach ihrem chem. Verh. (Addition von Br, A. u. H) olefinisch.



Versuche: 8 g 3-Bromthionaphthen, je 50 cm³ Essigsäureanhydrid, Essigsäure u. 30%ig. H₂O₂ werden 1 Stde. am Rückfluß erhitzt, mit 200 cm³ W. versetzt u. abgekühlt. I, F. 183,5—184°. — Aus 1,2 g I, 25 cm³ 85%ig. A. u. 1,3 g II 3-(1'-Piperidino)-thionaphthen-1-dioxyd, Zers. bei 246°. — Aus I u. Diäthylamin 3-Diäthylaminthionaphthen-1-dioxyd (IV), F. 186,5—187°. — Aus I u. Butylamin 3-Butylaminthionaphthen-1-dioxyd, F. 145°. — Aus I beim Erhitzen mit 2-Aminopyridin (III), Anilin oder 2-Aminopyrimidin in alkoh. Lsg. nur unverändertes Ausgangsmaterial. — Wird eine Lsg. von I u. III in Phenol (V) 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt, so entsteht in geringer Menge 3-Phenoxythionaphthen-1-dioxyd, F. 137°, auch aus I u. V in absol. A. bei Ggw. von KOH. — Aus I u. fl. NH₃ bei 1½std. Erhitzen auf 110° unter Druck 3-Aminothionaphthen-1-dioxyd, F. 211—213°. — Aus I, Methanol u. KOH 3-Methoxythionaphthen-1-dioxyd, F. 220°. — Hydrolyse von IV mit 10%ig. H₂SO₄ liefert 3-Oxythionaphthen-1-dioxyd, F. 132—133°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1558—60. April 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

320.2921

F. G. Bordwell und C. J. Albisetti jr., *Studien in der Thionaphthenreihe*. II. Mitt. *Aminothionaphthen-1-dioxyde*. (I. vgl. vorst. Ref.). 3-Brom-5-nitrothionaphthen wurde durch Bromierung von 5-Nitrothionaphthen (I) gewonnen. Bei der Nitrierung von I entstanden ein Di- u. ein Trinitroderiv., wahrscheinlich 3,5-Di- u. 3,5,7-Trinitrothionaphthen. — Die elektronenanziehende Kraft einer in 3-Stellung befindlichen NO₂-Gruppe erwies sich in einigen Thionaphthenen als stark genug, um die Oxydation des S-Atoms zur Dioxydgruppe unter den üblichen Bedingungen (Behandlung mit 30%ig. H₂O₂ in Essigsäure-Essigsäureanhydrid oder mit Na₂Cr₂O₇ u. H₂SO₄) zu verhindern. — 3-Diäthylamino-5-aminothionaphthen-1-dioxyd (VI), das ein Vinylanalogen von N,N-Diäthylsulfanilamid ist (Sulfonyl- u. Aminoteil der Sulfonamidgruppe sind durch eine Vinylgruppe getrennt), wurde hergestellt. — 3,5-Diaminothionaphthen-1-dioxyd sollte sich aus 3-Brom-5-aminothionaphthen-1-dioxyd u. NH₃ gewinnen lassen; vgl. vorst. Referat.

Versuche: I, F. 149—150°, durch Decarboxylierung von 5-Nitrothionaphthen-2-carbonsäure. — 5-(β-Diäthylaminoäthylamino)-thionaphthen, Kp._{0,5} 168—171°, aus 5-Aminothionaphthen. — 5-Nitrothionaphthen-1-dioxyd, F. 166°, durch Oxydation von I mit H₂O₂. Red. zu 5-Aminothionaphthen-1-dioxyd, F. 178°. — 3,5-Dinitrothionaphthen (II), F. 171°, u. 3,5,7-Trinitrothionaphthen (III), F. 196°, aus I bei 0—5° mit einer Lsg. von KNO₃ in H₂SO₄. — Oxydation von II, III u. 3-Nitrothionaphthen gelang nicht. — Aus I u. Br₂ in Chlf. durch Erhitzen am Rückfluß 3-Brom-5-nitrothionaphthen (IV), F. 170,5—171°. Red. mit HCl u. SnCl₂ zu 5-Amino-3-bromthiophen, F. 84°; hieraus durch Diazotierung u. Behandlung mit Cu-Pulver in Ggw. von A. (Desaminierung) ein gelbes Öl, das zu 3-Bromthionaphthen-1-dioxyd mit H₂O₂ oxydiert werden kann. — Oxydation von IV zu 3-Brom-5-nitrothionaphthen-1-dioxyd (V), F. 190—191°. — Aus V u. Piperidin in alkoh. Lsg. 3-(1'-Piperidino)-5-nitrothionaphthen-1-dioxyd, F. 197—198° (Zersetzung). — In analoger Weise 3-Diäthylamino-5-nitrothionaphthen-1-dioxyd, F. 210°. — Red. von V zu 3-Brom-5-aminothionaphthen-1-dioxyd, F. 233°. Hieraus mit Diäthylamin VI, F. 194°, das pharmakolog. geprüft wird. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1955—58. Mai 1948.)

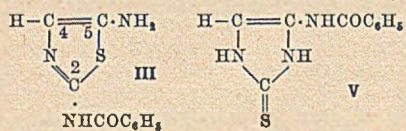
320.2921

H. R. Snyder und Ernest L. Eliel, *Amin-Austauschreaktionen des 1-Methylgramins*. 1-Methylgraminhydrochlorid läßt sich durch Kochen mit Piperidin in n-Hexanol zu 60% in 1-Methyl-3-piperidinomethylindol (II) überführen. 1-Methylgramin (I) hingegen liefert bei derselben Rk. das Ausgangsmaterial zu 90% zurück. Da demnach die Austauschkr. durch die Säure katalysiert wird, wurde versucht, II durch Kochen von I mit Piperidin bei Ggw. von BF₃ zu erhalten. Auch in diesem Fall erfolgt Austausch der Dimethylamino-Gruppe gegen den Piperidinrest. Die Struktur von II wurde bestätigt durch direkte Synth. aus 1-Methylindol, CH₂O u. Piperidin in Ggw. von Essigsäure u. durch Umsetzung von 1-Methylgraminmethyljodid mit Piperidin.

Versuche: 1-Methylgraminhydrochlorid, C₁₂H₁₆N₂HCl, Krystalle aus 95%ig. A., F. 198—199° (Zers.), Ausbeute 89%. — 1-Methyl-3-piperidinomethylindol (II), durch

Zugabe einer auf 5° gekühlten Mischung von Piperidin, Essigsäure u. 40%ig. CH₂O zu 1-Methylindol, durch Kochen von 1-Methylgraminomethyljodid mit Piperidin, durch Kochen von 1-Methylgraminhydrochlorid mit Piperidin in n-Hexanol oder durch Kochen von 1-Methylgramin (I) mit Piperidin in n-Hexanol bei Ggw. von BF₃-Ätherat, fast farbloses Öl, n_D²⁰ = 1,5820; Ausbeute 70%, 89% bzw. 60,5%; Pikrat, C₁₅H₂₀N₂·C₆H₅O₇N₃, gelbe Plättchen aus 95%ig. A., F. 174,5—176° (Zers.); wenig lösl. in Alkohol. — Methyljodid, C₁₀H₂₃N₂J, Krystalle aus absol. A., F. 148—149° (Zersetzung). (J. Amer. chem. Soc. 70. 4233—34. Dez. 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) 117.2985

A. H. Cook, J. D. Downer und Ian Heilbron, *Untersuchungen in der Azolreihe*. VI. Mitt. *Reaktion von α-Aminonitrilen mit Isothiocyanaten*. (V. vgl. C. 1949. I. 378). α-Aminoacetonitril (I) reagiert leicht mit 1 Mol Benzoylisothiocyanat (II) unter Bldg. von 5-Amino-2-benzamidothiazol (III), mit einem weiteren Mol II entsteht die 5-Benzoylthioureido-Verb. (IV) von III. Vff. beweisen die Struktur von III durch verschied. Umsetzungen. Das III isomere Imidazolderiv., 4(5)-Benzamido-2-mercaptoglyoxalin (V), wird aus III unter dem Einfl. schwacher Alkalien erhalten. Diese Umlagerung tritt zum Teil auch bei der Acetylierung von III ein. Analog wie I setzt sich α-Aminobenzylcyanid (IX) mit II um, genau so reagieren auch die α-Aminonitrile mit Phenylthiocyanat. Bei den entsprechenden Cy-



naten bzw. den α-Ureidoverb. erfolgt dagegen kein Ringschluß zu Aminoaxazolen. — II, aus Bleirhodanid mit Benzoylchlorid in Toluol am Rückfluß, Kp.₁₇ 135—138°, Kp._{0,05} 95—97°. — III, C₁₀H₉ON₃S, aus I u. II in Ae. bei 0°, Nadeln aus A., F. 157° (Zers.), Pikrat, C₁₇H₁₂O₆N₆S, gelbe Nadeln aus A., F. 163°; Hydrochlorid, F. 200—201°, diazotierbar; 2-Benzamido-5-benzoylthioureidothiazol (IV), C₁₈H₁₄O₂N₄S₂, a) aus III in Pyridin mit II beim Kochen, b) aus I-Sulfat in Pyridin mit II in Toluol am Rückfluß, c) aus Aminoacetamid in wss. A. u. II (→ N'-Benzoylthioureidoacetamid, C₁₀H₁₁O₂N₃S, Nadeln aus A., F. 209—210°, leichte Zers.), Cyclisierung gldieser Verb. mit PBr₃ zum III-Hydrobromid, C₁₀H₁₀ON₃SBr, F. 198° (Zers.), u. dessen Umsatz mit II in Pyridin; IV: grüngelbe Platten aus Pyridin, F. 227°; Dimethylderiv., C₂₀H₁₈O₂N₄S₂, gelbe M. aus A., F. 180° (Zersetzung). — 2,5-Dibenzamidothiazol, C₁₇H₁₃O₂N₃S·H₂O, aus III u. Benzoylchlorid in Bzl., aus Nitrobenzol-A., F. 295° (Zersetzung). 2-Benzamido-5-benzylidenaminothiazol, C₁₇H₁₃ON₃S, aus III mit Benzaldehyd in A., gelbe Nadeln, F. 233°. — 4(5)-Benzamido-2-mercaptoglyoxalin (V), C₁₀H₉ON₃S, aus III durch Kochen mit 10%ig. Sodaslg., Nadeln aus A., (Zers.) 240°, F. ~260°. Bei der Desulfurierung von V in A. mit RANEY-Ni entsteht 4(5)-Benzamidoglyoxalin, C₁₀H₉ON₃, Nadeln aus A., F. 217° (leichte Zersetzung). — 5-Acetamido-2-benzimido-3-acetylthiazolin (VI), C₁₄H₁₃O₃N₃S, durch Kochen von III mit Acetanhydrid am Rückfluß, Platten aus A., F. 185°. Daneben bildet sich (in A. leicht lösl.) 4(5)-Benzamido-2-mercapto-1-oder-3-acetylthiazolin (?) (VII), C₁₂H₁₁O₂N₃S, Hydrat, Nadeln aus Methanol, F. 249—250°, wasserfrei F. 251°. VII kann auch aus VI durch Kochen mit Sodaslg. gewonnen werden. 4-Benzamido-2-acetylthio-3-acetylimidazol (?), C₁₄H₁₃O₃N₃S, aus VII mit Acetanhydrid, Nadeln F. 199°. — 5-Benzamido-2-acetylthioimidazol (?), C₁₂H₁₁O₂N₃S, aus V u. Acetanhydrid, Nadeln aus A., F. 204°. — 5-Amino-2-benzamido-4-phenylthiazol (VIII), C₁₆H₁₃ON₃S, aus II u. α-Aminobenzylcyanid (IX), gelbe Platten aus n-Butanol, F. 179°; Benzylidenverb. C₂₃H₁₇ON₃S, aus VIII u. Benzaldehyd in A., gelbe Nadeln, F. 197—198°; 2-Benzamido-5-benzoylthioureido-4-phenylthiazol, C₂₄H₁₈O₃N₃S₂, aus VIII oder IX u. II, Monohydrat, gelbe Nadeln aus A., F. 205°; 5-Acetamido-2-benzimido-3-acetyl-4-phenylthiazolin, C₂₀H₁₇O₃N₃S, aus VIII u. Acetanhydrid, Nadeln aus A., F. 180°. — 5-Amino-2-anilino-4-phenylthiazol, C₁₅H₁₃N₃S, aus IX u. Phenylisothiocyanat, Nadeln aus A., F. 199°. 5-Acetamido-2-phenylimino-3-acetyl-4-phenylthiazolin, C₁₉H₁₇O₂N₃S, aus der vorst. Verb. mit Acetanhydrid, aus A., F. 245°; 2-Anilino-5-phenylthioureidothiazol, C₁₀H₁₄N₄S₂, aus I u. Phenylisothiocyanat in Pyridin, gelbe Krystalle, F. 221°. — α-Phenylureidobenzylcyanid, C₁₅H₁₃ON₃, aus IX u. Phenylisocyanat, aus A., F. 155°. Ureidoacetonitril, C₃H₅ON₃, aus I mit Nitroharnstoff, aus A., F. 138°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1262—67. August. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) 218.3135

Alexander R. Surrey, *Die Darstellung von 2,3-disubstituierten 4-Thiazolidonen*. I. Mitt. *Die Darstellung von 4-Thiazolidonen durch Reaktion von Thioglykolsäure mit Schiff'schen Basen*. Thioglykolsäure reagiert mit SCHIFF'schen Basen in sd. Bzl. unter Bldg. von 2,3-substituierten Thiazolidonen-(4), wobei die Entfernung des gebildeten W. wichtig ist. Die Darstellung der SCHIFF'schen Basen erfolgte in einigen Fällen in der gleichen Lösung. Folgende substituierte Thiazolidone wurden gewonnen: 2-Phenyl-3-(3'-chlorphenyl)-, C₁₅H₁₂ONSCl, Ausbeute 38%, F. 128,6—129,6°; 2-Phenyl-3-(4'-chlorphenyl)-, C₁₅H₁₂ONSCl, Ausbeute 50%,

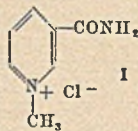
F. 110,8—112,2°; 2,3-Diphenyl-, C₁₅H₁₃ONS, Ausbeute 60%, F. 131,6—132,2°; 2-Phenyl-3-(2'-oxyphenyl)-, C₁₅H₁₃O₂NS, Ausbeute 66%, F. 222—224°; 2-Phenyl-3-(4'-oxyphenyl)-, C₁₅H₁₃O₂NS, Ausbeute 61%, F. 191,8 bis 193°; 2-Phenyl-3-(3'-carboxyphenyl)-, C₁₆H₁₃O₃NS, Ausbeute 63%, F. 186,5—188°; 2-Phenyl-3-(4'-carboxyphenyl)-, C₁₆H₁₃O₃NS, Ausbeute 25%, F. 244—245,1°; 2-Phenyl-3-(4'-carbäthoxyphenyl)-, C₁₈H₁₇O₃NS, Ausbeute 28%, F. 126,8—128,8°; 2-(4'-Methoxyphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-, C₁₇H₁₇O₃NS, Ausbeute 52%, F. 118,9—119,8°. Bei der Rk. von Benzyliden-2-carboxyanilin mit Glykolsäure fand kein Ringschluß statt; es entstand ein Prod. mit der Zus. C₁₆H₁₅O₄NS u. F. 101—102° (J. Amer. chem. Soc. 69. 2911—12. Nov. 1947. New York, Rensselaer, Sterling-Winthrop Res. Inst.) 380.3139

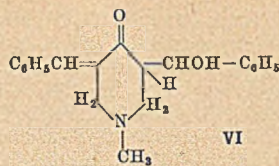
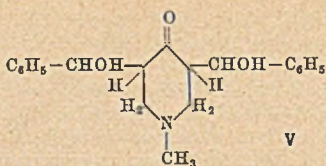
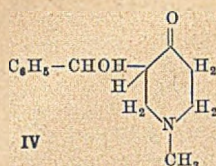
Alexander R. Surrey, Die Darstellung von 2,3-disubstituierten 4-Thiazolidonen. II. Mitt. 3-Alkyl- (und Aralkyl-) 2-aryl-derivate. (I. vgl. vorst. Ref.). In Fortsetzung früherer Unterss. über die Rk. von Thioglykolsäure mit Anilen zu 2,3-disubstituierten Thiazolidonen-(4) wurden Benzylidenisopropylamin, 4-Nitrobenzylidenphenäthylamin u. 3-Methoxy-4-äthoxybenzylidenphenäthylamin mit Thioglykolsäure umgesetzt u. zwei der erhaltenen Thiazolidono mit KMnO₄ in Essigsäure zu den entsprechenden 1-Dioxyden oxydiert.

Versuche: 3-Isopropyl-2-phenylthiazolidon-(4), C₁₂H₁₅ONS, durch tropfenweise Zugabe von Isopropylamin zu einer Lsg. von Benzaldehyd in Bzl. u. nachfolgendem 8std. Kochen des Anils mit Thioglykolsäure in Bzl., Krystalle aus Ae. + Skellysolve A, F. 100,4—101,8° (korr.); Ausbeute 29%. — 3-Isopropyl-2-phenylthiazolidon-(4)-dioxyd-(1), C₁₂H₁₅O₃NS, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit KMnO₄ in Essigsäure bei 30—35°, Krystalle aus Methanol, F. 169,6—171°, korr.; Ausbeute 65%. — 2-[3'-Methoxy-4'-äthoxyphenyl]-3-[β-phenäthyl]-thiazolidon-(4), C₂₀H₂₃O₃NS, beim Erhitzen von β-Phenäthylamin mit 3-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd auf dem Wasserbad u. nachfolgendem Kochen des entstandenen Anils mit Thioglykolsäure in Bzl., Krystalle aus Ae., F. 60,7—62,5° (korr.); Ausbeute 63%. — 4-Nitrobenzylidenphenäthylamin, C₁₅H₁₄O₂N₂, aus den Komponenten beim Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbad, Krystalle aus Skellysolve B, F. 70,8—72,3° (korr.). — 2-[4'-Nitrophenyl]-3-[β-phenäthyl]-thiazolidon-(4), C₁₇H₁₆O₃N₂S, aus vorst. Verb. u. Thioglykolsäure in sd. Bzl., Krystalle aus A., F. 124,6 bis 125,2° (korr.). — 2-[4'-Aminophenyl]-3-[β-phenäthyl]-thiazolidon-(4), C₁₇H₁₈ON₂S, aus vorst. Verb. bei der Red. mit Fe in sd. A. + Essigsäure, Krystalle aus A., F. 143—144,2° (korr.); Ausbeute 66%. — 2-[4'-Nitrophenyl]-3-[β-phenäthyl]-thiazolidon-(4)-dioxyd-(1), C₁₇H₁₆O₅N₂S, Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 147—148° (korr.); Ausbeute 64% (J. Amer. chem. Soc. 70. 4262—63. Dez. 1948.) 117.3139

W. Eugene Knox und William I. Grossman, Die Ortung des reaktionsfähigen C-Atoms in N₁-Methylnicotinsäureamid. Das bei der Oxydation von N₁-Methylnicotinsäureamid-chlorid (I) durch das chinooxydierende Enzym von Kaninchenleber entstehende Prod. wurde als 1-Methylpyridon-(6)-carbonsäureamid-(3) identifiziert. Damit ist von den beiden α-Stellungen des quaternären Nicotinamidrings die 6-Stellung als die reaktionsfähige festgelegt. N₁-Methylnicotinamid bildet eine reversible oxydierbare o-Dihydroverb., die den red. Pyridinucleotid-Coenzymen in jeder Beziehung analog ist u. kryst. erhalten wurde (1,6-Dihydroverbindung). — Wegen der begrenzten Enzymspezifität ist die Oxydationsgeschwindigkeit von reinem Coenzym I so gering, daß für die Identifizierung des akt. C-Atoms ausreichende Mengen an Oxydationsprodd. nicht gewonnen werden konnten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2172. Juni 1948. New York, N. Y., Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surgeons, Dep. of Med., Enzyme Labor.) 320.3344

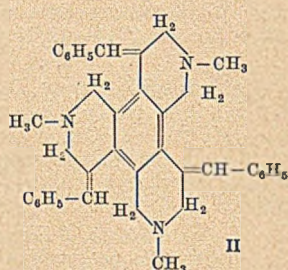
S. M. McElvain und Kurt Rorig, Piperidinderivate. XVIII. Mitt. Die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit 1-Methyl-4-piperidon. (XVII. vgl. C. 1948. I. 68). Bas. katalysierte Kondensation von Benzaldehyd (III) mit 1-Methyl-4-piperidon (I) gibt je nach der Beschaffenheit des Lösungsm. 3-Mono- oder 3,5-Dibenzal-1-methyl-4-piperidon; daneben entstehen Phenylpiperidylcarbinole u. Bisdi-piperidylphenylmethane. Die Kondensation ist reversibel: sowohl die carbinolhaltigen als auch das Dibenzalderiv. lassen sich in das Monobenzalderiv. überführen. — Saure Kondensation führt nur zum Dibenzalderiv.; das Carbinol ist kein Zwischenprod. dieser Kondensation. — Aus Chinolin-4-aldehyd (XI) u. I entsteht je nach der Menge Alkali das Mono- oder Dichinolinalderiv., aus o-Chlorbenzaldehyd (XII) u. α-Naphthaldehyd (XIII) fast nur das Dibenzalderiv., aus Chinolin-2-aldehyd (IX) hauptsächlich ein ziemlich unbeständiges Dichinolinalderivat (X). Die Benzalverbb. scheinen über ionenartige Zwischenprodd. u. nicht durch direkte Wasserabspaltung aus den Carbinolen zu entstehen. Diese sind nämlich gegen Wasserabspaltung mit HCl in A. vollkommen beständig u. werden bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin am Rückfluß zu Prodd., die etwa der Formel II entsprechen, kondensiert.





Versuche: I wird folgendermaßen hergestellt: *Acrylsäureäthylester* + fl. *Methylamin* → *Methyl-di-(β-carbäthoxyäthyl)-amin*, Kp._{0,5} 118—119° $\xrightarrow{\text{NaH}}$ *1-Methyl-3-carbäthoxy-4-piperidonydrochlorid*, F. 125—128°, Decarboxylierung → *1-Hydrochlorid*, 7,5 g I u. 7 g III in 69 cm³ 40% ig.

A. geben, mit 3 g KOH versetzt, *1-Methyl-3.5-dibenzal-4-piperidon* (VIII), F. 116,5—117,5°, (*Hydrochlorid*, F. 243,5 bis 244,5°), neben *1-Methyl-3-benzal-4-piperidon* (VII), F. 224—225°, den *Carbinolen* IV, V u. VI u. *Phenyl-bis-[1-methyl-4-ketopiperidyl-(3)]-methan*, F. 221—225°. — In 60% ig. A. vorwiegend VII. — In A. u. HCl VIII-*Hydrochlorid*, F. 234 bis 240°, das zu *1-Methyl-3.5-dibenzyl-4-piperidon* hydriert wird, F. 84—85,5°. — Aus IX *1-Methyl-3.5-di-(2'-chinolinal)-4-piperidon* (X), F. 158 bis 159°, u. ein unreines *Monochinolinalmethylpiperidon*. — Aus XI *1-Methyl-3-(4'-chinolinal)-4-piperidon*, F. 250—252° (Zers.), bzw. *1-Methyl-3.5-di-(4'-chinolinal)-4-piperidon*, F. 199 bis 200°. — Aus XII *1-Methyl-3.5-di-(o-chlorbenzal)-4-piperidon*, F. 152—154°, (*Hydrochlorid*, F. 227—229°) u. etwas unreines *1-Methyl-3-(o-chlorbenzal)-4-piperidon*. — Aus XIII *1-Methyl-3.5-di-(α-naphthal)-4-piperidon*, F. 173—175°, u. eine geringe Menge an unreinem *Mononaphthalderivat*. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1820—25. Mai 1948. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Labor. of Org. Chem.) 320.3361

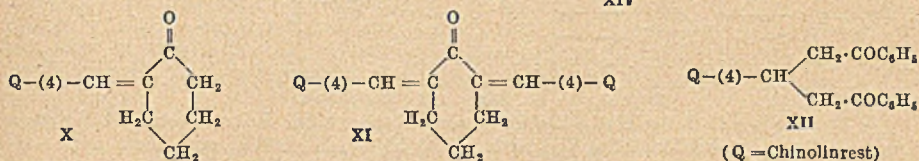
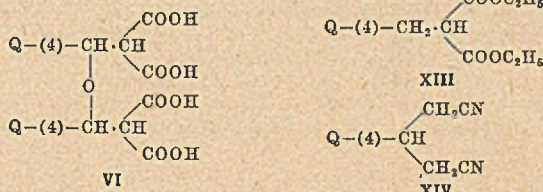
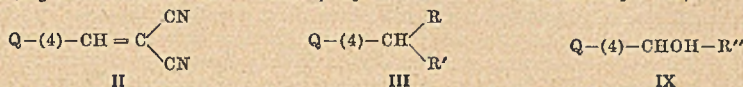


S. M. McElvain und Kurt Rorig, *Piperidinderivate*. XIX. Mitt. *Ester von substituierten 4-Piperidinolen*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.). Sämtliche möglichen inakt., stereoisomeren *1-Methyl-3.5-dibenzyl-4-piperidinole* (II) u. ein *1-Methyl-3.5-dihexahydrobenzyl-4-piperidinol* (VI) wurden bei der Hydrierung von *1-Methyl-3.5-dibenzal-4-piperidon* (I) gewonnen. *1-Methyl-, 1-Isopropyl- u. 1-n-Butyl-4-piperidinol* (III, IV, V) entstanden durch Hydrierung der entsprechenden *4-Piperidone*. Einige Ester wurden auf ihre pharmakolog. Eig. untersucht: *Diphenyllessigsäure-1-methyl-4-piperidinolesterhydrochlorid* zeigt ca. 50% der spasmolyt. Wrkg. von Atropinsulfat.

Versuche: 1-Alkyl-4-piperidinole aus den Piperidonen, die ihrerseits bei der Decarboxylierung von 1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidonen (durch Ringschluß aus Alkyl-di-[β-carbäthoxyäthyl]-aminen erhältlich) entstehen. — Mit verschied. Katalysatoren aus I gewonnene II (eine rac., zwei meso-Formen) haben die FF. 155—157°, 183—184° u. 177—178° (*Diphenyllessigsäureester-Hydrochlorid*, F. 205—207°). — Ferner sind genannt: III, Kp.₁₆ 95—98°. IV, Kp.₂₃ 113—114°; V, Kp.₂₂ 127—129°. — *1-Methyl-, 1-Isopropyl-, 1-n-Butyl-4-piperidon*, Kp.₁₈ 67—69° bzw. Kp.₂₇ 100—101° bzw. Kp.₂₂ 106—108°. — *Diphenyllessigsäureester* von III, IV u. V; *Hydrochloride*, FF. 115—120, 174—176 u. 181 bis 184°. *Phenylcarbaminsäureester* von III (*Hydrochlorid*, F. 228—229°). — VI, F. 176 bis 178°. — Die Herst. von *Benzilsäure-III-Esterhydrochlorid* aus *1-Methyl-4-chlorpiperidin* (Kp.₇₃₃ 160—162°; *Hydrochlorid*, F. 163—165°, aus III u. SOCl₂ erhältlich) u. *Benzilsäure* in Isopropanol mißlang (harziges Reaktionsprodukt). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1826—28. Mai 1948.) 320.3361

Arthur P. Phillips, *Cinchoninaldehyd und reaktionsfähige Methylenverbindungen*. IV. Mitt. *Cinchoninaldehyd* (I) setzt sich mit einer äquivalenten Menge *Malonsäurenitril* ohne Katalysator nahezu quantitativ zu II, F. 146—147°, um. Mit *Cyanessigsäure* (VIII), -*äthylester* (IV), -*amid*, *Malonsäure* (V) u. -*diäthylester* in wss. oder alkoh. Lsg. bei Ggw. von Diäthylamin oder Piperidin als Katalysator werden die Verb. IIIa—IIIe erhalten. — Aus I u. IV bei Umsetzung in A. u. in Ggw. von Na-Äthylat sowie anschließend dem Ansäuern entsteht die Säure IIIa, die zu IIIb verestert werden kann. — Aus I u. V in Pyridinlsg. bei Anwesenheit von Piperidin *Chinolyl-4-acrylsäure* (VII) (*Äthylesterhydrochlorid*, F. 194—195°). — Wird I mit V in stärker konz. Lsg., ohne Erhitzen u. bei Ggw. eines sek.amins umgesetzt, so entsteht eine Verb. der empir. Zus. $\text{Q}-4-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, für die jedoch nicht die Struktur eines Semihydrats, sondern die der Formel VI angenommen wird. — Aus IIIe beim Erhitzen mit 20% ig. HCl die Säure VII (Zers. 272—273°):

diese auch aus IIIe oder VI beim Erhitzen mit Pyridin u. Piperidin. — Während I mit mäßigem Überschuß an VIII bei kurzem Erhitzen IIIa liefert, bildet sich bei 2,5–3 Mol VIII in 4std. Rk. XIV. — Mit Nitromethan, -äthan, 1- oder 2-Nitropropan entstehen in wss. A. bei Ggw. von Diäthylamin u. bei n. Temp. aldolartige Nitroalkohole IXa–IXd. — Aus I u. Cyclohexanon (äquimol. Mengen) in wss. oder alkoh. KOH das Prod. X, F. 277–278°; in sehr verd. Lsg. auch kleine Mengen an XI, F. 153°. — Aus I u. Acetophenon in Ggw. von A. u. Alkali XII, F. 148–149°. — IIIId (Hydrochlorid, F. 151–152°) kann zu XIII (Hydrochlorid, F. 160–161,5°) hydriert werden (Pt-Katalysator).



(Q = Chinolinrest)

IIIa, R = CN, R' = COOH, F. 238–239° (Zers.); IIIb, R = CN, R' = COOC₂H₅, F. 98 bis 99°; IIIc, R = CN, R' = CONH₂, F. 253°; IIIId, R = R' = COOC₂H₅; IIIe, R = R' = COOH, F. 254–255°. — VI, F. 190–191°. — IXa, R'' = CH₂NO₂, F. 140–141°; IXb, R'' = CH(CH₃)NO₂, F. 167–168°; IXc, R'' = CH(C₂H₅)NO₂, F. 138°; IXd, R'' = C(CH₃)₂NO₂, F. 183°. — XIV, F. 130–131°. — X, F. 277–278°. — XI, F. 153°. — XII, F. 148–149° (J. Amer. chem. Soc. 70. 452–54. Febr. 1948. Tuckahoe 7, N. Y., Wellcome Res. Laborr.)

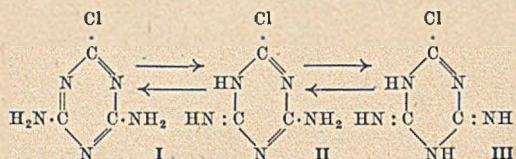
320.3385

William E. Goode, *N-Phenacyltetrahydroisochinolin*. Der von WEDEKIND u. OECHSLEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 1161) für das durch Umsetzung von Tetrahydroisochinolin mit Phenacylbromid gewonnene *N-Phenacyltetrahydroisochinolin* angegebene F. 100–101° ist unrichtig. Vff. erhielten beim Arbeiten sowohl nach obiger Vorschrift als auch bei der katalyt. Red. von *N-Phenacylisochinolinumbromid* ein Prod. vom F. 75 bis 76°. Vermutlich hat in dem von WEDEKIND u. OECHSLEN (l. c.) beschriebenen Prod. das isomere *N-Phenacyltetrahydrochinolin* vorgelegen, das nach Angaben von MEISENHEIMER u. Mitarbeitern (Ber. dtsh. chem. Ges. 57. [1924.] 1744) u. KUNCKELL (Ber. dtsh. chem. Ges. 30. [1897.] 576) bei 101–103° bzw. bei 104° schmilzt.

Versuche: *N-Phenacylisochinolinumbromid*, C₁₇H₁₄ON · Br, aus äquimol. Mengen Phenacylbromid u. Isochinolin in absol. Ae. bei Zimmertemp., Krystalle aus absol. A. + PAe., F. 201–203°; Ausbeute 85%. — *N-Phenacyltetrahydroisochinolin*, C₁₇H₁₇ON, aus vorst. Verb. bei der Red. mit H₂ in Ggw. von Pt-Oxyd-Katalysator bei 60° unter 2 at Druck oder aus 0,05 Mol Phenacylbromid u. 0,1 Mol Tetrahydroisochinolin bei 70–80°, schwach gelbe Plättchen aus 80%ig. A., F. 75 bzw. 75–76°; Ausbeute 62% bzw. 66%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3946. Nov. 1948. Urbana, Ill., Univ.) 117.3417

William M. Pearlman und C. K. Banks, *Substituierte Chlordiamino-symm.-triazine*. In vorangehender Mitt. (vgl. BANKS, C. 1945. II. 813. 814; CONTROULIS u. BANKS, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 1946; FRIEDHEIM, C. 1945. II. 815; WITT u. HAMILTON, C. 1947. 201) wurden eine Anzahl von Verb. beschrieben, die von pharmakolog. Interesse sind u. den symm.-Triazinkern enthalten. Da die meisten dieser Verb. sich von 6-Chlor-2,4-diamino-symm.-triazin ableiten, erschien es reizvoll, Chlordiaminotriazine darzustellen, in denen die H-Atome der NH₂-Gruppen durch Alkyl- oder Alkylengruppen ersetzt sind. Als Ausgangsmaterial für die Darst. der gewünschten substituierten Chlordiaminotriazine wurde Cyanursäurechlorid (2,4,6-Tri-chlor-symm.-triazin) gewählt. Bei den Vers. zur Darst. unsymm. substituiert. Triazine ergab sich, daß bei der schrittweisen Substitution die Natur der reagierenden Gruppen u. die Reihenfolge des Eintritts derselben für die Bldg. von einheitlichen Prodd. von Wichtigkeit ist. So läßt sich im Cyanursäurechlorid mit NH₃ nur ein Cl-Atom unter-

halb 0° u. zwei unterhalb 100° ersetzen, während mit Dimethylamin alle drei Cl-Atome bei 25° austauschbar sind. Zwecks Darst. gemischter Amin erwies es sich als vorteilhaft, zuerst das bas. Radikal des weniger akt. Amins einzuführen u. danach das des aktiveren Amins. Bei der Synth. von Monoaminodichlortriazinen kamen organ. Lösungsmittel zur Anwendung, während die meisten Diamine in wss. Suspensionen erhalten wurden. Alkohole, Säuren u. andere Lösungsmittel mit akt. OH-Gruppen sind ungeeignet, da das 2. Cl-Atom dazu neigt, mit denselben zu reagieren. Dioxan ist wegen seiner Neigung, Lösungskomplexe zu bilden, nicht anwendbar. NH₃, CH₃·NH₂, C₂H₅·NH₂ u. (CH₃)₂NH reagieren mit Cyanursäurechlorid unter Bldg. von 2-Amino-4,6-dichlor-symm.-triazinen, die sich dann mit den verschiedensten Aminen umsetzen lassen; 2,4-disubstituiertes 6-Chlor-symm.-triazine wurden durch direkte Einw. des Amins auf Cyanursäurechlorid gewonnen. Die für Oxy- u. Aminotriazine gültige Keto-Enoltautomerie ist auch bei den Chlordiaminotriazinen (I—III) anzunehmen. Substitution von H-Atomen durch Alkylradikale bewirkt eine Änderung dieses Gleichgewichtszustandes. Während eine Alkylgruppe oder zwei symm. Alkylgruppen keine der tautomeren Formen eliminieren, bewirken zwei asymm. substituierte Alkylgruppen oder drei Alkylgruppen die Bldg. von III. Vier Gruppen bilden I u. II. Die substituierten Chlordiaminotriazine zeigen in ihren physikal. Eigg. (FF. u. Löslichkeiten) u. chem. Reaktionsfähigkeiten



eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dieser Theorie. Die Tetraalkylverb. sind deutlich verschied. von den Mono-, Di- u. Trialkylverb., was in Übereinstimmung mit der Ausbildung der Iminoformen II u. III steht.

Versuche: 2-Amino-4,6-dichlor-symm.-triazin, beim Leiten von NH₃ in eine Lsg. von Cyanursäurechlorid in Aceton bei -40 bis 0°, Krystalle, zers. sich beim Aufbewahren. — 4,6-Dichlor-2-methylamino-symm.-triazin u. 4,6-Dichlor-2-äthylamino-symm.-triazin wurden erhalten durch Eintragen von fl. Amin oder einer wss. Lsg. des Amins in eine Lsg. von Cyanursäurechlorid in Aceton bei -30 bis -20°. — 4,6-Dichlor-2-dimethylamino-symm.-triazin, C₅H₆N₄Cl₂, Krystalle aus PaE., F. 122,5—123,5°; Ausbeute 38%. — Die nachstehend beschriebenen Chlordiamino-symm.-triazine wurden dargestellt durch Umsetzung von Cyanursäurechlorid oder einem 4,6-Dichlor-2-aminotriazin mit dem betreffenden Amin in Aceton oder Eiswasser. 4-Chlor-2-amino-6-methylamino-symm.-triazin, C₄H₆N₅Cl, Krystalle aus W., F. 244—246°; Ausbeute 76%. — 4-Chlor-2-amino-6-äthylamino-symm.-triazin, C₅H₈N₅Cl, Krystalle aus W., F. 177—179°; Ausbeute 85%. — 4-Chlor-2-amino-6-propylamino-symm.-triazin, C₆H₁₀N₅Cl, Krystalle aus Bzl., F. 169—171°; Ausbeute 76%. — 4-Chlor-2-amino-6-butylamino-symm.-triazin, C₇H₁₂N₅Cl, Krystalle aus Tetrahydrofuran + W., F. 142—144°; Ausbeute 74%. — 4-Chlor-2-amino-6-n-amyloamino-symm.-triazin, C₈H₁₄N₅Cl, Krystalle aus W., F. 148—150°; Ausbeute 84%. — 4-Chlor-2-amino-6-n-hexylamino-symm.-triazin, C₉H₁₆N₅Cl, Krystalle aus Bzl., F. 149—151°; Ausbeute 75%. — 4-Chlor-2-amino-6-cyclohexylamino-symm.-triazin, C₉H₁₄N₅Cl, Krystalle aus Äthylcellosolve, F. 185—187°; Ausbeute 67%. — 4-Chlor-2-amino-6-allylamino-symm.-triazin, C₆H₈N₅Cl, Krystalle aus W., F. 168—170°; Ausbeute 79%. — 4-Chlor-2-amino-6-α-methylallylamino, C₇H₁₀N₅Cl, Krystalle aus verd. A., F. 168—170°; Ausbeute 79%. — 4-Chlor-2-amino-6-β-oxyäthylamino-symm.-triazin, C₅H₈ON₅Cl, Krystalle aus W., F. 187—189°; Ausbeute 76%. — 4-Chlor-2-amino-6-β-oxypropylamino-symm.-triazin, C₆H₁₀ON₅Cl, Krystalle aus W., F. 192—194°; Ausbeute 41%. — 4-Chlor-2-amino-6-dimethylamino-symm.-triazin, C₆H₈N₅Cl, Krystalle aus A., F. 220—222°; Ausbeute 95%. — 4-Chlor-2-amino-6-diäthylamino-symm.-triazin, C₇H₁₂N₅Cl, Krystalle aus verd. A., F. 123—125°; Ausbeute 66%. — 4-Chlor-2-amino-6-diallylamino-symm.-triazin, C₉H₁₂N₅Cl, Krystalle aus verd. A., F. 78—80°; Ausbeute 63%. — 4-Chlor-2-amino-6-bis-(α-methylallyl)-amino-symm.-triazin, C₁₁H₁₆N₅Cl, Krystalle aus verd. A., F. 114—116°; Ausbeute 79%. — 4-Chlor-2-amino-6-piperidino-symm.-triazin, C₈H₁₂N₅Cl, Krystalle aus Äthylcellosolve, F. 180—182°; Ausbeute 53%. — 4-Chlor-2-amino-6-morpholino-symm.-triazin, C₈H₁₀ON₅Cl, Krystalle aus W., F. 189—191°; Ausbeute 35%. — 4-Chlor-2-amino-6-(äthyl-β-oxyäthylamino)-symm.-triazin, C₇H₁₂ON₅Cl, Krystalle aus W., F. 136—138°; Ausbeute 75%. — 4-Chlor-2-amino-6-[phenyl-β-oxyäthylamino]-symm.-triazin, C₁₁H₁₂ON₅Cl, Krystalle aus Methylcellosolve, F. 188—189°; Ausbeute 72%. — 4-Chlor-2,6-bis-(methylamino)-symm.-triazin, C₅H₈N₅Cl, schm. oberhalb 335°, unlösl. in W. u. den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; Ausbeute 98%. — 4-Chlor-2-methylamino-6-dimethylamino-symm.-triazin, C₆H₁₀N₅Cl, Krystalle aus Chf., F. 207—209°; Ausbeute 75%. — 4-Chlor-2,6-bis-(äthylamino)-symm.-triazin, C₇H₁₂N₅Cl, Krystalle aus A., F. 228 bis 229°; Ausbeute 82%. — 4-Chlor-2-äthylamino-6-diäthylamino-symm.-triazin, C₉H₁₆N₅Cl,

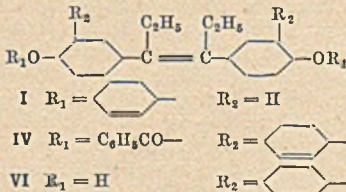
Krystalle aus Propanol, F. 100—102°; Ausbeute 70%. — 4-Chlor-2.6-bis-(allylamino)-*symm.*-triazin, C₉H₁₂N₆Cl, Krystalle aus Methylcellosolve, F. 203—205°; Ausbeute 85%. — 4-Chlor-2.6-bis-[α -methylallylamino]-*symm.*-triazin, C₁₁H₁₆N₆Cl, Krystalle aus Äthylcellosolve, F. 209—211°, Ausbeute 91%. — 4-Chlor-2.6-bis-(dimethylamino)-*symm.*-triazin, C₇H₁₂N₆Cl, Krystalle aus Propanol + W., F. 66—68°; Ausbeute 41%. — 4-Chlor-2.6-bis-(diäthylamino)-*symm.*-triazin, C₁₁H₂₀N₆Cl, Kp.₄ 154—156°; Ausbeute 87%. — 4-Chlor-2.6-dipiperidino-*symm.*-triazin, C₁₃H₂₆N₆Cl, Krystalle aus verd. A. + Bzl., F. 117—119°; Ausbeute 75%. — 4-Chlor-2.6-dimorpholino-*symm.*-triazin, C₁₁H₁₆O₂N₆Cl, Krystalle aus verd. A., F. 117—119°; Ausbeute 75%. — 4-Chlor-2.6-bis(diallylamino)-*symm.*-triazin, C₁₅H₂₀N₆Cl, Kp._{1,2} 147—150; Ausbeute 81%. — 4-Chlor-2.6-bis-[α -methylallylamino]-*symm.*-triazin, C₁₉H₂₈N₆Cl, Kp.₃ 175—179°; Ausbeute 79%. — 4-Chlor-2-allylamino-6-diallylamino-*symm.*-triazin, C₁₂H₁₆N₆Cl, Krystalle aus verd. A., F. 72°; Ausbeute 70%. — 4-Chlor-2- α -methylallylamino-6-bis-[α -methylallylamino]-*symm.*-triazin, C₁₅H₂₂N₆Cl, Krystalle aus verd. A., F. 87°; Ausbeute 79%. — 6-Chlor-2-allylamino-4-diallylamino-*symm.*-triazin, aus Cyanursäurechlorid u. Allylamin in Aceton bei —50 bis —30° u. Umsetzung des entstandenen 4.6-Dichlor-2-allylamino-*symm.*-triazins mit Diallylamin in W. bei 0°, Krystalle aus 50%ig. Alkohol. In analoger Weise wurde 6-Chlor-2-methylallylamino-4-dimethylallylamino-*symm.*-triazin dargestellt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3726—28. Nov. 1948. Detroit 32, Mich.)

117.3660

G. G. Acheson und T. F. West, Die Reaktion von β -Naphthol mit α - und β -Phellandren. Das Reaktionsprod. aus β -Naphthol (I) mit β -Phellandren (II) (aus α -isomerenfreiem Canadabalsamöl) vom F. 137—138° scheint nach F., Misch-F. u. opt. Drehung ident. zu sein mit einem Reaktionsprod. aus I mit α -Phellandren (III) (aus dem Öl von Eucalyptus dives). Das Prod. aus I u. III ist von SALFELD (C. 1940. I. 3258) mit dem F. 135—140° beschrieben. (Nature [London] 161. 976. 19/6. 1948. Toronto, Ont., Res. Found.)

197.2133

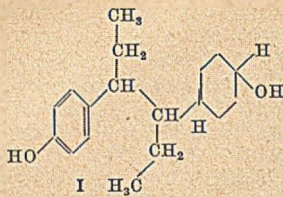
Emil Kaiser, A. L. Andersen jr. und J. J. Svarz, Darstellung von neuen Derivaten von Diäthylstilböstrol und Hexöstrol. II. Mitt. Erweiterte Anwendung der Claisen-Umlagerung. Die Interess. über die CLAISENsche Umlagerung in der Diäthylstilböstrolreihe (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 636) wurden durch die Anwendung auf die Δ^2 -Cyclohexenyl-1-äther (I) erweitert. Diäthylstilböstrol-di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-äther (I) wird aus Diäthylstilböstrol (II) u. Δ^2 -1-Bromcyclohexen mittels K₂CO₃ oder besser aus II u. 1.2-Dibromcyclohexan mittels NaOC₂H₅ dargestellt, ebenso der Hexöstrol-di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-äther (III). Die Umlagerung von I bzw. III wird zweckmäßig mit Diäthylanilin in Ggw. von Benzoesäureanhydrid vorgenommen u. liefert dann 3.3'-Di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-diäthylstilböstroldibenzoat (IV) bzw. 3.3'-Di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-hexöstroldibenzoat (V), die zu 3.3'-Di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-diäthylstilböstrol (VI) bzw. 3.3'-Di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-hexöstrol (VII) verseift werden. VI u. VII können auch direkt aus I bzw. III dargestellt werden.



Versuche: Diäthylstilböstrol-di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-äther (I), C₃₀H₃₆O₂, aus II u. Δ^2 -1-Bromcyclohexen wie für Phenoläthyläther (CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. 418. [1919.] 69) beschrieben, oder aus II u. Na-Äthylat durch 24std. Kochen mit 1.2-Dibromcyclohexan in A., aus A. Krystalle, F. 117—119°, Ausbeute 25,3%. — Hexöstrol-di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-äther (III), C₃₀H₃₈O₂, aus Hexöstrol wie vorst. aus A. Krystalle, F. 123—124°, Ausbeute 34,1%. — 3.3'-Di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-diäthylstilböstroldibenzoat (IV), C₄₄H₄₄O₄, aus I durch 6std. Kochen mit Diäthylanilin unter N₂ in Ggw. von Benzoesäureanhydrid, aus CCl₄ + CH₃OH Krystalle, F. 188—199°. — 3.3'-Di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-diäthylstilböstrol (VI), C₃₀H₃₈O₂, aus vorst. durch 2std. Kochen mit KOH in Isopropanol (Ausbeute 34% bezogen auf I), oder aus I durch 7std. Kochen mit Diäthylanilin, Ausbeute 25%, aus verd. A. Krystalle, F. 154—156°. — 3.3'-Di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-hexöstroldibenzoat (V), C₄₄H₄₀O₄, aus III wie bei IV beschrieben, aus CCl₄ + CH₃OH Krystalle vom F. 198—201° mit 1 Krystall-CH₂OH, das im Hochvakuum abgegeben wird. — 3.3'-Di-(Δ^2 -cyclohexenyl-1)-hexöstrol, C₃₀H₃₈O₂, aus vorst. wie bei VI beschrieben, F. 169—171°; Dipropionat, C₃₆H₄₀O₄, aus A., F. 133,5—135°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1248—49. März 1948. Chicago, Ill., Armour Labor.)

356.4000

A. L. Wilds und William B. McCormack, Die Hexahydroderivate von meso-Hexöstrol. Für die Entscheidung darüber, ob die hohe physiol. Aktivität von Hexöstrol (II) u. Diäthylstilböstrol (III) sich aus ihrer weitgehenden oberflächlichen Übereinstimmung mit Östradiol ergibt, ist die Kenntnis der Wrkg. von I wichtig. — Herst. von I: II-Monomethyläther wird in Ggw. von Cr-Oxydkatalysator bei 425 at u. 240° hydriert, so daß eine selektive Red. des Phenolringes erreicht wurde. Entmethylierung des Gemisches



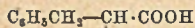
der Methyläther durch Erhitzen mit CH_3MgJ auf 170 bis 190° führt zu einem Gemisch der Phenolalkohole I in 40 bis 50%ig. Ausbeute. Durch Umkrystallisieren aus verd. A. u. Bzl. das Isomere A, F. 183—184° (Monobenzoat, F. 68—69°); aus dem Filtrat das Isomere B (II) über sein Monobenzoat vom F. 129,5—130°. Der F. von II ändert sich beim Umkrystallisieren, Sublimieren, Trocknen usw. von ca. 128 bis 145° (Polymorphismus). — Die östrogenen Wrkg. der beiden Isomeren ist geringer als die von III. (J. Amer. chem. Soc.

70. 884—85. Febr. 1948. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) 320.4000

John L. Wood, Julian R. Rachele, Carl M. Stevens, Frederick H. Carpenter und Vincent du Vigneaud, Die Reaktion einiger radioaktiver Hautreizstoffe vom *Lost-Typus* mit gereinigten Proteinen. Benzyl- β -chloräthylsulfid (I) u. *n*-Butyl- β -chloräthylsulfid (II) mit radioakt. ^{35}S wurden mit kryst. Zn-Insulin (III), Pepsin (IV) u. Tabakmosaikvirus (V) in Mengenverhältnissen von 0,25—4,0 mg I oder II mit je 100 mg Protein umgesetzt. Von III wurden in allen Fällen nur 50—55% der angewandten Mengen der Hautreizstoffe gebunden. Die Reaktionsprodd. enthielten pro Mol Insulin (Mol.-Gew. 40000) 0,3 bis 5,3 Mol I bzw. II. Nach der Meth. von SCOTT (C. 1935. II. 73) wurde die Verb. I + III kryst. erhalten mit 1,1 Mol I auf 1 Mol III. Die Verb. hatte am Kaninchen noch eine beträchtliche hypoglykäm. Wirkung. — Von IV wurden nur 35% der eingesetzten Reizstoffmengen, von V 25—40% I bzw. II, gebunden. Die Reaktionsprodd. enthielten pro Mol Tabakmosaikvirus (40000000) ca. 280—3200 Mol I bzw. II. Ein Präp. von V + I, das auf 1 Mol V 1500 Mol I enthielt, zeigte an N. glutinosa noch 93% der ursprünglichen biol. Aktivität, während ein anderes Präp. mit 3200 Mol I + Mol V nur noch 52% der ursprünglichen Wirksamkeit entfaltete. Mutationen wurden nicht beobachtet. — Die Darst. von I u. II, ausgehend von radioakt. BaSO_4 , wird ausführlich beschrieben. Sie erfolgte über die Stufen BaSO_4 , BaS , S , $\text{BrMgSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. — Die Reizstoffe wurden entweder ohne Verdünnungsmittel oder in Form verd. alkoh. Lsg. mit der wss. Lsg. der Proteine 12 bis 24 Stdn. zur Rk. gebracht. Die Aufarbeitung erfolgte im 1. Falle durch Extraktion mit peroxydfreiem Ae., im 2. Falle durch Dialyse gegen fließendes Wasser. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2547—50. Juli 1948. New York, Cornell Univ.) 167.4010

Frederick H. Carpenter, John L. Wood, Carl M. Stevens und Vincent du Vigneaud, Chemische Untersuchungen an mit Reizstoff behandelten Proteinen. (Vgl. vorst. Ref.) Um Einblick in die Bindungsart der Reizstoffe an die Proteine zu erhalten, wurden die im vorst. Ref. beschriebenen Präpp. der Hydrolyse bei verschiedenen pH -Werten u. Temp. unterworfen. Bei pH 12 u. 30° wurden aus der Verb. II + IV (s. vorst. Ref.) 65% der radioakt. Gruppen in Form von in Trichloressigsäure lösl. Stoffen abgespalten. Aus der Verb. I + IV wurde durch die Alkalibehandlung Benzyl- β -oxyäthylsulfid (VI) abgespalten. Durch Erhitzen mit W. unter Druck auf 150° findet gleichfalls die Abspaltung von VI statt (bis zu 50%). Aus der Verb. I + III wurden mit W. bei 150° 95% in 5 Stdn., bei pH 11 u. 27° 70% in 3 Tagen abgespalten. — Die Nucleinsäurefraktion von der Verb. II + V enthielt ca. 5% des gesamten von V gebundenen Reizstoffes. Dieser Anteil ist weniger alkaliempfindlich als der an den Proteinteil des Tabakmosaikvirus gebundene. Von diesem werden durch Alkalibehandlungen 86%, von jenem nur 33% abgelöst. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2551—53. Juli 1948.) 167.4010

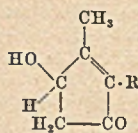
Carl M. Stevens, John L. Wood, Julian R. Rachele und Vincent du Vigneaud, Untersuchungen an Säurehydrolysaten von mit Reizstoffen behandeltem Insulin. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. weisen nach, daß bei der Säurehydrolyse eines Präp., das 5 Mol II auf 1 Mol IV enthielt, radioakt. *N*-(β -Butylmercaptoäthyl)-phenylalanin (VII) entsteht. Die Radioaktivität blieb auch nach Oxydation zum Sulfoxyd erhalten, im Gegensatz zu einem Präp., das durch Umsetzung



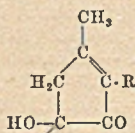
VII $\text{NH}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, von nichtradioakt. *N*-(β -Benzylmercaptoäthyl)-*dl*-phenylalanin mit radioakt. I unter den Bedingungen der Säurehydrolyse der Verb. II + IV erhalten worden war. Dadurch wurde die Möglichkeit ausgeschlossen, daß während der Hydrolyse der Verb. II + IV abgespaltene radioakt. Reizstoffgruppen mit der als Träger im Auswaschverf. verwendeten nichtradioakt. Verb. VII unter Austausch der Reizstoffreste reagiert haben könnten. — Ferner wurde kein radioakt. Phenylalaninderiv. erhalten, wenn Mischungen von radioakt. I mit Phenylalanin oder *N*-Benzoylphenylalanin den Bedingungen der Säurehydrolyse der Verb. II + IV ausgesetzt wurde oder wenn eine Mischung von Insulin u. radioakt. I hydrolysiert wurde. — Die Bldg. von radioakt. *N*-(β -Benzylmercaptoäthyl)-leucin konnte bei der Hydrolyse der Verb. I + IV mit Hilfe des Auswaschverf. nicht nachgewiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2554—56. Juli 1948.) 167.4010

Carl M. Stevens, Herbert McKennis jr. und Vincent du Vigneaud, *Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen des Lost-Typs auf die Phenol-Farbreaktion der Proteine* (Vgl. vorst. Ref.) HERRIOTT, ANSON u. NORTHRUP (J. gen. Physiol. 30. [1946.] 185) hatten gefunden, daß mit Hautreizstoffen bei pH 6 behandelte *Proteine* mit FOLIN's Phenolreagens eine schwächere Färbung gaben als die unbehandelten Proteine, daß aber durch Alkalibehandlung jener Proteine die ursprüngliche Farbstärke bei der Einw. von FOLIN's Phenolreagens wieder erreicht werden konnte. Daß dieser Effekt durch Bindung von Reizstoffgruppen an die phenol. OH-Gruppe des Tyrosins oder an Tryptophangruppen u. deren Wiederabspaltung durch Alkali zustandekommen würde, war nicht anzunehmen, da die Vff. früher zeigen konnten, daß weder Tyrosin noch Tryptophan bei pH 6 mit *Butyl-* oder *Benzyl-β-chloräthylsulfid* an der OH-Gruppe bzw. an der Indolgruppe reagierten. Sie zeigen ferner, daß Verb. vom Typ $R \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O - \text{C}_6\text{H}_5 - R'$, z. B. das O.N-disubstituierte Tyrosinderiv. durch 10 Min. Kochen mit 0,5n NaOH nicht so weit gespalten werden, daß die FOLIN'sche Phenolrk. positiv ausfällt. Hierbei wird auf Beobachtungen von MILLER (J. biol. Chemistry 146. [1942.] 339. 345) betreffs der Farbrk. von Tabakmosaikvirus mit FOLIN's Reagens hingewiesen, daß nach Behandlung der Reaktionsprodd. von Pepsin oder Tabakmosaikvirus u. *Butyl-β-chloräthylsulfid* mit *Natriumdodecylsulfat* (Duponol C) in saurer Lsg. die Phenolrk. wieder in ursprünglicher Stärke gegeben wird. Bei dieser Behandlung mit Duponol C werden keine Reizstoffgruppen abgespalten. Vff. schließen sich damit der von MILLER gegebenen Erklärung dieser Phänomene an, daß der Ausfall der Phenol-Farbrk. vom Denaturierungsgrad des Virusproteins abhängig ist. — Verb. I gibt weder vor noch nach der Behandlung mit Duponol C eine merkbare Farbrk. mit dem Phenolreagens bei pH 8. *Methyl-β-phenoxyäthyl-β-butylmercaptoäthylsulfoniumdilatiturat* (I), $C_{16}H_{25}OS_2 \cdot C_4H_2O_6N_3$, aus *Methyl-β-phenoxyäthylsulfid* u. *Butyl-β-chloräthylsulfid* in A. u. Umsetzung des Reaktionsprod. mit Dilitursäure (5-Nitrobarbitursäure), aus Aceton oder Methanol hellgelbe Prismen, F. 120—130° (Zers.). Die Verb. ist sehr temperaturempfindlich u. beginnt sich in Lsg. schon von 25° an zu zersetzen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2556—59. Juli 1948.) 167.4010

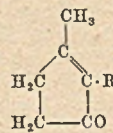
F. B. La Forge, Nathan Green und W. A. Gersdorff, *Bestandteile der Pyrethrum-Blüten*. XXII. Mitt. *Synthese und relative Giftigkeit von zwei Isomeren des Cinerins I*. (XXI. vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2932.) Die OH-Gruppe in *Dihydrocinerolon* (Ia) u. *Tetrahydropyrethrolon* (Ib) u. demzufolge in *Cinerolon* (Ic) u. *Pyrethrolon* (Id) befindet sich nicht, wie früher angenommen, in Stellung 5 im Kern, sondern in Stellung 4. Diese Erkenntnis resultiert aus der Tatsache, daß *5-Oxy-3-methyl-2-butylcyclopenten-(2)-on-(1)* (IIa) nicht ident. ist mit Ia, u. aus der Synth. der 4-Oxy-2-butyl- u. 4-Oxy-2-amylverb., die mit Ia bzw. Ib ident. sind. Die Synth. der beiden letztgenannten Verb. wurde durch Bromierung von *Dihydrocinerolon* (IIIa) u. *Tetrahydropyrethron* (IIIb) in 4-Stellung mit N-Bromsuccinimid u. nachfolgendem Austausch von Br gegen OH bewirkt. Beschrieben wird ferner die Darst. von *5-Oxycineron* (IIc) u. der isomeren Verb. mit einer Buten-(3)-yl-Seitenkette (IId) u. die Giftigkeit ihrer Chrysanthemum-carbonsäureester mit der von natürlichem Cinerin u. Standard-Pyrethrum ver-



I



II



III

a R = n-C₄H₉

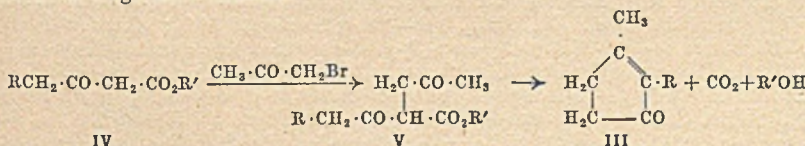
c R = CH₂:CH:CH:CH₃

e R = CH₂:CH₂:CH:CH₂

b R = n-C₅H₁₁

d R = CH₂:CH:CH:CH:CH₃

glichen. Für die Synth. von IId u. IIc wurde ausgegangen von Cineron (IIIc) u. *3-Methyl-2-[buten-(3)-yl]-cyclopenten-(2)-on-(1)* (IIIe) (vgl. HARPER, J. chem. Soc. [London] 1946. 892) entsprechend folgendem Schema:

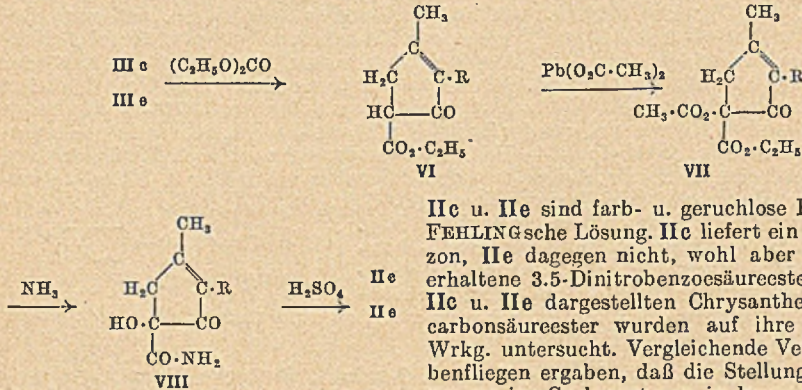


IV

V

III

Der für die Synth. von *Cineron* (IIIc) benötigte *3-Oxooceten-(6)-säureäthylester* (IVc) wurde gewonnen durch Umsetzung von Crotylchlorid mit Acetessigester, Decarbäthoxylierung zu *Hepten-(5)-on-(2)* u. nachfolgender Carbäthoxylierung mit Kohlensäurediäthylester. Die von HARPER (l. c.) gemachte Beobachtung der Abweichung der FF. des Semicarbazons u. *p*-Nitrophenylhydrazons des synthet. von denen des aus natürlichem *Cineron* gewonnenen *Cineron*s, wird bestätigt u. bleibt späterer Aufklärung vorbehalten. Zwecks Darst. von *3-Methyl-2-[buten-(3)-yl]-cyclopenten-(2)-on-(1)* (IIIe) gingen Vff. aus von *Penten-(4)-ol-(1)*, das über *5-Brompenten-(1)* u. *Hexen-(5)-säurenitril* die entsprechende Säure ergab. Durch Kondensation derselben mit Acetessigester erhält man *3-Oxo-2-acetylocten-(7)-säureäthylester*, der beim Behandeln mit Na-Methylatlg. *3-Oxooceten-(7)-säuremethylester* (IVe) liefert. Aus der Na-Verb. des Esters u. Bromaceton in Dioxan resultiert *3-Oxo-2-acetylocten-(7)-säureäthylester* (Ve), der beim Erwärmen mit 3%ig. NaOH auf 70°, Versetzen mit H₂SO₄ u. nachfolgendem Erhitzen auf dem Wasserbad zu IIIe cyclisiert wurde. *5-Oxycineron* (IIc) u. *5-Oxy-3-methyl-2-[buten-(3)-yl]-cyclopenten-(2)-on-(1)* (IIe) haben Vff. entsprechend folgendem Schema synthetisiert:



IIc u. IIe sind farb- u. geruchlose Fll., sie red. FEHLINGSche Lösung. IIc liefert ein Semicarbazon, IIe dagegen nicht, wohl aber der daraus erhaltene 3,5-Dinitrobenzoesäureester. Die aus IIc u. IIe dargestellten Chrysanthemummonocarbonsäureester wurden auf ihre insekticide Wrkg. untersucht. Vergleichende Verss. an Stubenfliegen ergaben, daß die Stellung der Estergruppe im Cyclopentenon in bezug auf die

insekticide Wrkg. von größerer Bedeutung ist als die Lage der Doppelbindung in der Seitenkette.

Versuche: *Hepten-(5)-on-(2)*, beim Erwärmen von Acetessigester mit Crotylchlorid in Na-Methylatlg. auf dem Wasserbad u. nachfolgendem Erhitzen mit wss. NaOH, Kp.₇₅₀ 151—154°, n_D²⁵ = 1,4275; Ausbeute 79%. — *3-Oxooceten-(6)-säureäthylester*, C₁₀H₁₆O₃, aus vorst. Verb., NaH u. Kohlensäurediäthylester in sd. absol. Ae. unter N₂, Kp.₁₀ 110—120°, n_D²⁵ = 1,4460; Ausbeute 85%. — *3-Oxo-2-acetylocten-(6)-säureäthylester* (Ve), aus vorst. Verb. u. Bromaceton bei Ggw. von NaH bei -25°. — *3-Methyl-2-[buten-(2)-yl]-cyclopenten-(2)-on-(1)*, synth. *Cineron* (IIIc), aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit 3%ig. NaOH auf 70°. Versetzen mit H₂SO₄ u. Erhitzen des erhaltenen Öls bis zum Aufhören der CO₂-Entw., Kp.₉ 107—113°, n_D²⁵ = 1,4980; Ausbeute 45%; *Semicarbazon*, F. 216—218°; *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 155—156°. — *5-Brompenten-(1)*, durch tropfenweise Zugabe von PBr₃ zu *Penten-(4)-ol-(1)* in Pyridin bei -25 bis -30°, Kp. 128 130°, n_D²⁵ = 1,4610; Ausbeute 81,5%. — *Hexen-(5)-säurenitril*, C₆H₉N, aus vorst. Verb. u. KCN in Äthylenglykol bei 100°, Kp. 158—162°, Kp.₁₆ 54—59°, n_D²⁵ = 1,4268; Ausbeute 88%. — *Hexen-(5)-säure*, aus vorst. Nitril beim Kochen mit 20%ig. KOH, Kp.₁₃ 101 bis 105°, n_D²⁵ = 1,4318; Ausbeute 89%; *Chlorid*, Kp._{15,5} 45—50°. — *3-Oxo-2-acetylocten-(7)-säureäthylester*, aus vorst. Chlorid u. Acetessigester bei Ggw. von NaH in Ae., Kp.₁₇ 146—148°, n_D²⁵ = 1,4740; Ausbeute 83%. — *3-Oxooceten-(7)-säuremethylester* (IVe), aus vorst. Verb. beim Lösen in kalter Na-Methylatlg., Kp.₁₆ 114—122°, n_D²⁵ = 1,4500; Ausbeute 68%. — *3-Oxo-2-acetylocten-(7)-säuremethylester* (Ve), aus vorst. Verb. u. Bromaceton in Dioxan bei Ggw. von NaH bei -25°. — *3-Methyl-2-[buten-(3)-yl]-cyclopenten-(2)-on-(1)*, Kp.₁₆ 115—118°, n_D²⁵ = 1,4943; Ausbeute 55%; *Semicarbazon*, F. 188°. — *3-Methyl-2-[buten-(2)-yl]-5-carbäthoxycyclopenten-(2)-on-(1)* (VIc), C₁₃H₁₈O₃, bei tropfenweisem Eintragen einer äther. Lsg. von *Cineron* (IIIc) in eine Lsg. von NaH u. Kohlensäurediäthylester in absol. Ae., Kp._{0,4} 110—115°; Ausbeute 58%; gibt mit FeCl₃ eine blaue Färbung. — *3-Methyl-2-[buten-(3)-yl]-5-carbäthoxycyclopenten-(2)-on-(1)* (VIe) C₁₃H₁₈O₃, aus IIIc u. Kohlensäurediäthylester in Na-Äthylatlg., Kp._{0,3} 101—103°, n_D²⁵ = 1,4872; Ausbeute 84%. — *5-Acetoxy-3-methyl-2-[buten-(2)-yl]-5-carbäthoxycyclopenten-(2)-on-(1)* (VIIc), C₁₅H₂₀O₅, aus vorst. Verb. u. Pb in Essigsäure bei 50—60°, Kp._{0,5} 135 bis 140°, n_D²⁵ = 1,4865; Ausbeute 50%. — *5-Acetoxy-3-methyl-2-[buten-(3)-yl]-5-carbäthoxy-*

cyclopenten-(2)-on-(1) (VIIe), C₁₅H₂₀O₅, aus VIe analog vorst. Verb., zähe Fl., Kp._{0,2} 127 bis 131°, n_D²⁵ = 1,4837; Ausbeute 43%. — *5-Oxy-2-[buten-(2)-yl]-5-carbamylcyclopenten-(2)-on-(1)* (VIIIc), C₁₁H₁₅O₃N, aus VIIc u. konz. NH₄OH, Krystalle aus W., F. 115°; Ausbeute 80%. — *5-Oxy-2-[buten-(3)-yl]-5-carbamylcyclopenten-(2)-on-(1)* (VIIIe), C₁₁H₁₅O₃N, analog vorst. Verb., F. 86—87°; Ausbeute 71%. — *5-Oxy-3-methyl-2-[buten-(2)-yl]-cyclopenten-(2)-on-(1)* (IIc), aus VIIIc beim Kochen mit 10%ig. H₂SO₄, Kp._{0,4} 93—96°, n_D²⁵ = 1,5130; Ausbeute 70%; red. FEHLINGSche Lsg. stark; Semicarbazon, C₁₁H₁₇O₂N₃, Krystalle aus Essigester, F. 183—184°. — *5-Oxy-3-methyl-2-[buten-(3)-yl]-cyclopenten-(2)-on-(1)* (IIe), C₁₀H₁₄O₂, aus VIIIe analog vorst. Verb., Kp._{0,2} 90—92°, n_D²⁵ = 1,5130; Ausbeute 70%; red. FEHLINGSche Lsg. stark; gibt kein Semicarbazon; *3,5-Dinitrobenzoyl-ester*, C₁₇H₁₆O₇N₂, Krystalle aus Methanol, F. 90°; Semicarbazon des *3,5-Dinitrobenzoyl-ester*, C₁₈H₁₉O₇N₅, orangefarbene Prismen aus Methanol, F. 176—177°. (J. Amer. chem. Soc. 70, 3707—11. Nov. 1948. Beltsville, Md., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine, Agricult. Res. Administration.) 117.4050

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Otto Bucher, *Die Wirkung von Athylurethan auf die mitotische Zellteilung, untersucht an Gewebekulturen in vitro*. Verss. über die Wrkg. von Athylurethan (I) auf Deckglas-kulturen von Bindegewebszellen ergaben folgende Resultate: Kulturen, deren Medium ca. $\frac{2}{3}$ bzw. $\frac{4}{3}$ % Urethan enthielten, waren nach 24, 48, 72 u. 96 Stdn. im Wachstum zurückgeblieben. Wurde im 10std. Tagesvers. der Hohlsliff mit einer 0,5—1,0%ig. Lsg. von I ausgefüllt, ergab sich nach einer vorübergehenden Anregung des Teilungsvorgangs eine Senkung des mitot. Koeff. (Zählung der sichtbaren Mitosen in 2std. Abständen u. Analyse von Zeitrafferfilmen). Im Teilungsverlauf führt der Einfl. von I zunächst zu einer vorübergehenden Verlängerung der späten Metaphase u. der Anaphase, dann infolge Erschwerung der Wiederausbreitung zu einer Zunahme der späten Telophasen u. sogenannten „Doppelrundzellen“ (0,1—0,5% I), bei stärkeren Giftkonz. schließlich zu einer Zunahme der frühen Metaphasen. Morpholog. ist die I-Mitose wenig charakteristisch. 10std. Einw. einer 1%ig. I-Lsg. führt zu Kernpyknosen, schwächere Konz. zu abnormen Telophasen (Doppelrundzellen), seltener Pseudomitosen. Der Ausfall der cytotox. Wrkg. des I ist abhängig von der Dosierung u. der Dauer der Einw. wie von der biol. Resistenz u. der Art der untersuchten Zellen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7, 37—54. März 1949. Zürich, Univ., Anatom. Inst., Labor. für exper. Histol.) 457.4150

Günter Kahle, *Zur Citronensäurebelastung bei Carcinomen*. Vf. berichtet über das Ergebnis der intravenösen Citronensäure(I)-Belastung bei Carcinomen; dabei konnte gezeigt werden, daß für diese Fälle nach Belastung eine beschleunigte Normalisierung des I-Blutspiegels charakterist. ist. Für die an Stelle der oralen I-Belastung verwandte intravenöse bewährte sich eine 10%ig. Na-Citratlösung. Von dieser wurden jeweils 10 cm³ im Laufe einer Min. injiziert, u. 10 Min. nach Beendigung der Injektion wurde das Kontrollblut entnommen. Die Differenz zwischen Nüchtern- u. Kontrollserum, bezogen auf die zirkulierende Plasmamenge, entsprach dann dem 10 Minutenrest der zugeführten Menge an I. Die Plasmamenge wurde nach der Kongorotmeth. ermittelt. Der Nachw. von I erfolgte nach dem colorimetr. Verf. der *Pentabromaceton*-Methode. Eine Gegenüberstellung von 20 Tumoren u. 64 anderen Fällen läßt bestimmte Möglichkeiten der Tumordiagnostik erkennen. (Klin. Wschr. 27, 28—29. 1/1. 1949. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenhaus.) 160.4160

Alexander Haddow, G. A. R. Kon und W. C. J. Ross, *Wirkungen verschiedener Halogenalkylarylamine auf Tumoren*. Vf. stellten fest, daß die *N,N*-Di-2-chloräthyl-Derivv. von Anilin, *o*-, *m*- u. *p*-Toluidin, *o*- u. *p*-Anisidin, β -Naphthylamin u. *p*-Aminobenzoesäure sich gegen tier. Carcinome (z. B. WALKER-Carcinom) als stark cytotox. erwiesen. Schwach akt. waren die gleichen Derivv. von α -Naphthylamin u. *p*-Aminobenzaldehyd, unwirksam die von 2,4-Dinitranilin, *p*-Xenylamin u. einige *N,N,N',N'*-Tetrachloräthylverbindungen. — Die wachstumshemmende Wrkg. scheint also abhängig von der Ggw. zweier Halogenalkylgruppen u. wächst mit der Beweglichkeit des Halogenatoms. Die entsprechenden Br- u. J-Verbb. sind aktiver als die Cl-Präparate. Daneben spielt die Löslichkeit der Stoffe eine Rolle, schwerlösl. Verbb. sind inakt., auch wenn die strukturellen Bedingungen für eine Wrkg. gegeben wären. (Nature [London] 162, 824—25. 20/11. 1948. London, Royal Cancer Hospital, Chester Beatty Res. Inst.) 273.4160

H. Glaser, *Das Weltbild der Medizin von Heute*. Wien: Wilhelm Maudrich. 1949. (140 S.)

Wolfgang Knieler, *Über seltene maligne Tumoren*. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft. 1947. (61 S. m. 24 Abb.) DM 3,00.

E₂. Enzymologie. Gärung.

F. J. W. Roughton, *Eine Korrektur zur Wirkung der Temperatur auf die Aktivität der Kohlendioxidanhydrase*. Bei der manometr. Best. der *Kohlensäureanhydrase* wird die aus Phosphat-Bicarbonatmischung bei pH 6,8—7,8 in Ggw. u. in Abwesenheit des Enzyms gebildete Menge CO_2 ermittelt. Nach früheren Angaben (MELDRUM u. ROUGHTON, C. 1934. I. 714. 1832) ist für den enzymat. Teil der Rk. der Temperaturkoeff. $Q_{10} = 2,1$, für den nichtenzymat. Teil $Q_{10} = 3,6$. Diese Werte sind nach neueren Verss. zu hoch. Sie betragen nur 1,4 bzw. 2,9 bei 35°. (J. Physiology 107. 12P—13P. 15/3. 1948.) 256.4210

Hugo Theorell, *Über die Wirkungsweise der Katalasen*. Zusammenfassender Vortrag in Genf, aus dem folgende neue Ergebnisse hervorgehoben seien: Durch Unters. der Aminosäuren u. durch immunolog. Teste hat BONNICHSEN (Arch. Biochemistry 12. [1947.] 83) gezeigt, daß die Proteinkomponenten der Katalasen von Blut u. Leber ident. sind. Der Geh. der Leberkatalase (I) an Biliverdin beruht auf postmortalem Effekt. Man kann I frei von Bilirubin herstellen (BONNICHSEN, unveröffentlicht). — Die für I mit der früheren Titrationsmeth. erhaltenen Werte sind zu niedrig u. unsicher wegen Inaktivierung der I während der Bestimmung. Durch Erhöhen der Konz. der I u. durch Verringern der Reaktionsdauer können Werte erhalten werden, welche unabhängig sind von der Zeit sowie von der Konz. an I u. an H_2O_2 . Der Katalasewert ist in allen untersuchten I, die frei von Biliverdin sind, ca. 80000 bei 20°, was einer Aktivitätskonstante von $k_1 = 3,5 \cdot 10^7$ Liter \cdot Mol⁻¹ \cdot sec⁻¹ entspricht. Im Gegensatz zu früheren Befunden des Vf. existiert für I keine MICHAELIS-Konstante. CHANCE (Acta chem. scand. 1. [1947.] 3251) untersuchte die Kinetik der I mit einer verfeinerten Meth. nach HARTRIDGE-ROUGHTON-MILLIKAN; hierbei wird aus zwei Spritzen gleichzeitig Lsg. von I u. H_2O_2 in eine Mischkammer getrieben u. weiter in eine Capillare von 1 mm Durchmesser. Diese wird von einem Lichtstrahl beliebig einstellbarer Wellenlänge passiert u. die Änderungen der Lichtabsorption mittels Galvanometers oder mittels Oscillographen registriert. Es ließ sich die Bldg. einer verhältnismäßig stabilen Verb. aus 1 Mol. $H_2O_2 + 1$ Mol. I nachweisen. Von den 4 in der I enthaltenen Fe-Hämatin-Atomen bleiben also 3 frei, welche z. B. mit Cyanid reagieren können. Die Verb. $H_2O_2 + I$ hat auf niedere Alkohole u. Ascorbinsäure Peroxyd-wirkung. Dies erklärt die Befunde von KELLIN u. HARTREE (Biochem. J. 39. [1945.] 293) über „gekuppelte Oxydationen“. — Alkylperoxyde bilden Verb. mit allen 4 Fe-Atomen der I. Zunächst werden grüne Verb. mit 4 Moll. Äthylperoxyd gebildet, während bei hoher Konz. an Äthylperoxyd (0,1 mol.) eine rote C_2H_5OH -Katalase erscheint; das gilt auch für Meerrettichperoxydase- H_2O_2 . — Katalyt. Zers. von H_2O_2 bei Überschuß von mehr als 1 Mol. Peroxyd kann entweder durch Anlagern eines zweiten Mols Peroxyd oder durch eine Rk. von Katalase- H_2O_2 mit H_2O_2 unter anderem Verlauf unter Bldg. von O_2 zustandekommen. Es wurde kein Anhaltspunkt für einen Oxydations-Reduktions-cyclus gefunden. — Annahme einer Kettenrk. ist überflüssig. — Vf. neigt also zu der Ansicht, daß die physiol. Wrkg. der Katalasen analog derjenigen der Peroxydasen ist. Dann versteht man, warum bei der langsamen peroxydat. Wrkg. der Geh. mancher Organe an I sehr hoch ist u. warum die Natur es vermeidet, Energie zu verschwenden, welche bei katalat. Spaltung von H_2O_2 zu $O_2 + H_2O$ entstehen würde. (Experientia [Basel] 4. 100 bis 109. 15/3. 1948. Stockholm, Med. Nobelinst.) 256.4210

Paul H. Kopper, *Notiz über die Enzymkomponenten der „Kreatinase“ der Pseudomonas*. „Kreatinase“ von KOPPER u. BEARD (Arch. Biochemistry 15. [1947.] 195) besteht anscheinend aus zwei Enzymen, einer *Kreatinhydrase*, welche zur Bldg. von kryst. Kreatinhydrat führt, u. einer *Kreatinhydrolase* (oder Oxydase). (Arch. Biochemistry 19. 171—72. Okt. 1948. Chicago, Chicago Med. School.) 256.4210

Thomas P. Singer, *Über den Mechanismus der Enzymhemmung durch Sulfhydryl-reagentien*. Untersucht wurde der Einfl. von SH-Reagentien auf *Lipase* (I) der Weizenkeimlinge u. auf *d-Aminosäurecoxydase* (II) aus Schweineiere. — I wird aus ganzen Weizenkeimlingen erhalten nach vollständigem Entfetten mit Pae., Trocknen u. Mahlen durch 15 Min. lange Extraktion mit der 10fachen Menge an eiskaltem W., Zentrifugieren u. Einstellen auf pH 5,5 mit 0,5n Essigsäure; hierbei entsteht eine Trübung, die bei 3000 U/min abzentrifugiert wird; die klare Lsg. wird nach Einstellen auf pH 6,6 u. Zusatz von Ammonsulfat bis zur 35%ig. Sättigung wiederum zentrifugiert; dann wird Ammonsulfat bis zur 55%ig. Sättigung zugefügt u. der nun auftretende Nd. abgetrennt u. im lyophil gemachten Zustand aufbewahrt. Zur Verwendung wird in 0,02 mol. Phosphatpuffer von pH 6,8 gelöst, 2 Stdn. gegen dest. W. dialysiert u. mit 5000 U/min zentrifugiert. Die so gewonnene I wirkt auf einfache Ester, Mono- u. Triglyceride sowie auf „Tween-Verb.“ (= in W. lösl. Polyoxyalkylenester des Sorbitans von Fettsäuren mit langer C-Kette). Als SH-Reagentien dienten: *p-Aminophenylarsinoxyd* (III), *p-Chlor-*

mercuribenzoat (IV) u. *o*-*Jodosbenzoat* (V); gleiche Ergebnisse wurden auch mit Ferricyanid u. nicht näher genannten Arsinoxyden erzielt. Mit $3 \cdot 10^{-4}$ mol. III erfolgt völlige Hemmung. Mit $2,7 \cdot 10^{-5}$ mol. III, mit ca. der gleichen Menge IV u. mit $1 \cdot 10^{-3}$ V werden Hemmungen beobachtet, welche mit dem Substrat variieren, wobei anscheinend die Hemmung mit der Größe der Moll. zunimmt. Möglicherweise beruht dies auf ster. Hinderung der Annäherung des Substrates an die akt. Gruppe von I. — Die Hemmung der II ist unabhängig von der Natur des Substrates. Das steht im Einklang mit der Vorstellung, daß die SH-Gruppen dieses Enzyms irgendwie direkt an der Aktivierung des Substrates beteiligt sind. Als Substrate der II dienen: d,l-Alanin, d,l- α -Aminobuttersäure, d,l-Methionin, d,l-Isoleucin, d,l-Valin, d,l-Norvalin. (J. biol. Chemistry 174. 11—21. Mai 1948. St. Paul, Univ. of Minnesota, Div. of Agric. Biochem.) 256.4210

Ralph Theodore Holman, *Wirksamkeit der Lipoxydase und Zusammensetzung des Fettes von keimenden Sojabohnen*. Im Anschluß an frühere Unterss. (THEORELL, HOLMAN u. AKESON, Acta chem. scand. 1. [1947.] 571; Arch. Biochemistry 15. [1947.] 403) wird versucht, die Funktion der *Lipoxydase* (I) im Stoffwechsel der Pflanze zu ergründen. Zunächst wird nach Beziehungen zwischen dem bekannten Verlust an Fett beim Keimen u. der I gesucht. Hierzu wurden während des Keimens von Samen mit 99% Keimfähigkeit die Veränderungen von Fettgeh., JZ., Geh. an Linol- u. Linolensäure, Geh. an Chlorophyll u. an Carotinoiden, an I u. an Katalase ermittelt. — Carotinoide nehmen ab 5. Tag, Chlorophyll ab 7. Tag zu. Geh. an Fett nimmt ab vom 3. Tage an, die JZ. wird kleiner ab 5. Tag. Linol- u. Linolensäure nehmen vom 2. Tage an ab, wobei der Verlust an diesen Säuren größer ist als die Abnahme des gesamten Fettes. — *Katalase* erreicht am 4. Tag ein scharfes Maximum. — I nimmt am 2. Tage stark ab; der Zeitpunkt fällt also zusammen mit der beginnenden Abnahme an Substrat. Möglicherweise besteht die Funktion der I darin, die später autokatalyt. erfolgende Oxydation der erwähnten Fettsäure zu initiieren. (Arch. Biochemistry 17. 459—66. Juni 1948. Stockholm, Med. Nobel-Inst.) 256.4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Karl Bernhard und Hans Albrecht, *Beiträge zum Phosphatstoffwechsel: Aufnahme und Verteilung des Phosphations beim Mikroorganismus Phycomyces Blakesleeanus*. Die Aufnahme des Phosphations durch den Schimmelpilz *Phycomyces Blakesleeanus* aus glucosehaltiger Nährlsg. wird mit Hilfe des radioakt. ^{32}P u. auf Grund analyt. chem. P-Best. untersucht. Beide Methoden führten zu gleichen Ergebnissen. Ca. 50% des der Kulturfl. als K-Phosphat zugesetzten P wurden im Verlauf des Pilzwachstums in das Mycel übergeführt. 2,9% dieser P-Menge war in den Phosphatiden enthalten. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 277—79. Juli 1948. Zürich, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) 457.4310

Benjamin E. Volcani und Esmond E. Snell, *Die Wirkung von Canavanin, Arginin und verwandten Verbindungen auf das Wachstum von Bakterien*. Vff. prüften den Argininbedarf von Milchsäurebakterien. Einige wuchsen nur mit *Arginin* (I), andere entweder mit I oder *Citrullin* (II), wieder andere können *Ornithin*, II oder I verwerten. Keine der geprüften Bakterien war imstande, *Canavanin* (III) an Stelle von I auszunutzen. III erwies sich für einige Bakterien als ein wirksamer Wachstumsinhibitor. Dabei ist es gleichgültig, ob I synthetisiert werden kann oder zugeführt werden muß. In beiden Organismen typen wurde die III-Hemmung durch I angeregt. II u. Ornithin zeigten bei Organismen, die sie zum Wachstum benötigen, eine mäßige Gegenwrkg. gegen die III-Hemmung. Sie waren jedoch viel weniger wirksam als I. Lysin war wirkungslos. Canavalin u. α -Amino- δ -oxyvaleriansäure konnten die Verwertung von Ornithin durch die geprüften Organismen nicht hemmen. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Wachstumshemmung durch III vielleicht auf der Störung der Argininverwertung für die Synth. von Zellproteinen beruht. (J. biol. Chemistry 174. 893—902. Juli 1948. Madison, Univ., Coll. of Agric.) 248.4330

T. Z. Csáky und L. Tóth, *Enzymatische Spaltung von Stickstoffverbindungen durch stickstoffbindende Bakterien von Insekten*. Mit Blattläusen (*Aphis sambuci* L.) leben Bakterien in Symbiose, welche zur Bindung von atmosphär. N befähigt sind. Im überlebenden Enzymsyst. steht die Intensität der Bindung von N in Zusammenhang mit dem N-Geh. des Systems. Je niedriger der N-Geh. ist, um so energischer ist die Bindung von N. Bei hohem Geh. an N kann sogar eine Abgabe von N beobachtet werden. Dies kann auch an den in vitro gezüchteten Bakterien gezeigt werden. Es handelt sich wahrscheinlich um einen reversiblen enzymat. Vorgang. Als Endprod. ist eine niedrige N-Verb. (aber nicht NH_3) anzunehmen. (Experientia [Basel] 4. 73—74. 15/2. 1948. Tihany, Ung. Biol. Unters.-Inst., u. Budapest, Ungar. Nat.-Museum.) 256.4330

Walter A. Winsten und Edward Eigen, *Studien über den Streptomycin-Komplex mittels Papier-Verteilungs-Chromatographie*. Durch Anwendung der Papierstreifen-Chromato-

graphie (vgl. HORNE u. POLLAND, J. Bacteriol. 55. [1948.] 231) auf *Streptomycine* verschiedenen Reinheitsgrades konnte die Existenz von insgesamt 5 antibiot. wirksamen Substanzen nachgewiesen werden. Als Lösungsm. für die wandernde Phase erwiesen sich dabei Gemische von feuchtem Butanol + 2% Piperidin + 2% p-Toluolsulfosäure u. von feuchtem Lutidin + 2% Piperidin als bes. geeignet. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte durch kurzzeitiges Auflösen der getrockneten Papierstreifen auf mit dem betreffenden Testorganismus vorher beimpfte Agarplatten u. nachfolgendes Bebrüten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3333—39. Okt. 1948. Long Island City, N. Y., Food Res. Laborr.) 107.4340

Dorothy S. Genghof, C. W. H. Partridge und Frederick H. Carpenter, *Ein Agar-scheibentest für Biotin*. Als Testobjekte benutzten Vff. *Saccharomyces cerevisiae* (FLEISCHMANN-Rasse, Nr. 139) u. *Lactobacillus arabinosus* (17—5), die Agarmedien enthielten alle notwendigen Wachstoffsstoffe außer *Biotin* (I), die Verss. erfolgten in Petrischalen (10 cm), die je 16 cm³ des beimpften Agarmaterials enthielten. Zu Beginn des Testes wurde das Agar mit Filtrierpapierstückchen (SCHLEICHER u. SCHÜLL, 740 E) bedeckt u. darauf 0,08 cm³ einer I-Lsg. gegeben. Nach 20 Stdn. (Aufbewahrung bei 30°) wurde der Durchmesser des kreisförmigen Wachstums auf dem Agar ausgemessen u. gegen den Logarithmus der I-Konz. graph. aufgetragen. Diese Kurve war über einen größeren Bereich (0,001—1,0 γ I/cm³) linear, als man gewöhnlich bei mikrobiol. Testen findet. Die Meth. ist (bei gleicher Empfindlichkeit) bequemer als ein Test mit fl. Medium; sie erspart Zeit, weil steriles Arbeiten nur begrenzt nötig ist, weil viele Proben gleichzeitig untersucht werden können u. weil die beimpften Agarscheiben mindstens eine Woche (bei 5°) bis zum Gebrauch liegen können. (Arch. Biochemistry 17. 413—20. Juni 1948. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) 273.4360

Keatha K. Krueger und W. H. Peterson, *Mikrobiologischer Beweis für die Identität von α - und β -Biotin*. Als Testobjekte dienten *Lactobacillus casei*, *L. pentosus*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Clostridium acetobutylicum* u. *Neurospora crassa*. Vff. verglichen die Wirksamkeit von synthet. dl-Biotin mit einer Probe von α -Biotin u. fanden bei allen 5 Mikroorganismen keine wesentlichen Unterschiede. (J. biol. Chemistry 173. 497—501. April 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric.) 273.4360

Georges Blanc, Jean Bruneau, Louis-André Martin und André Maurice, *Einige neue Tatsachen über das Virus des marokkanischen Q-Fiebers*. Vff. berichteten bereits über das Vork. des Virus (*Rickettsia burneti*) (I) des Q-Fiebers in Marokko, wo es bes. an einer Zecke (*Hyalomma savignyi*) u. an einem Nagetier (*Meriones shawi*) auffindbar ist. Es werden nun weitere Tiere beschrieben, an denen I bzw. dessen Stämme aus den verschiedensten Gegenden Marokkos nachgewiesen wurden. Für die Epidemiologie aber scheint *Hyalomma savignyi* das eigentliche Reservoir des Virus zu sein. Dessen Bekämpfung ist daher von entscheidender Bedeutung zur Verhinderung einer Ausbreitung des Q-Fiebers. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 607—08. 16/2. 1948.) 321.4374

Seymour S. Cohen, *Die Synthese der bakteriellen Viren*. I. Mitt. *Die Synthese der Nucleinsäure und des Proteins in Escherichia Coli, infiziert mit T₂^{r+}-Bakteriophagen*. Die Phagen T₂^{r+} sind Nucleoproteide, deren Nucleinsäure aus Desoxyribonucleinsäure (I) besteht. Durch Best. der Konz. der I ist die Möglichkeit gegeben, das Wachstum der Phagen zu verfolgen. Es wird hierbei *Escherichia Coli* verwendet, als Nährboden ein Ammonlactatmedium oder Nährbouillon. *E. coli* selbst synthetisiert 3mal soviel Ribonucleinsäure wie I. Die Bildungsgeschwindigkeit selbst ist unabhängig von der Menge der infizierenden Phagen. Dies deutet darauf hin, daß die Synth. der Phagen durch Enzyme des Wirtes stattfindet u. gelenkt wird. UV-bestrahlte T₂^{r+} hemmen die Infektion. Eine Vermehrung der I findet daher nicht statt. Der Reduktionsquotient u. der O₂-Verbrauch sind hierbei unverändert. Dieselbe Wrkg. zeigt 5-Methyltryptophan, das in einer Konz. von 5 · 10⁻⁴ Mol die Infektion zu verhindern vermag. Unters. über die Synth. der Protein-komponente der Phagen zeigt, daß diese sofort nach der Infektion eintritt. Eine Vermehrung der I tritt erst später, nach 7—10 Min., auf. Während der Lyse ist die Erzeugung meist vermindert, das Verhältnis N:P erreicht hierbei den Wert der Phagen. Die Proteinsynth. steht außerdem in einem festen konstanten Verhältnis zur I-Bildung. Durch Änderung des Nährmediums wird die Peptidsynth. verlangsamt. Hierbei ändert sich aber ebenfalls im gleichen Verhältnis die Synth. der I. Unter gewissen Bedingungen kann sogar der Beginn der I-Bldg. gegenüber dem Beginn der Peptidsynth. verzögert werden. (J. biol. Chemistry 174. 281—93. Mai 1948. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania u. Children's Hospital.) 321.4374

Seymour S. Cohen, *Die Synthese der bakteriellen Viren*. II. Mitt. *Über den Ursprung des in der Desoxyribonucleinsäure der T₂- und T₄-Bakteriophagen gefundenen Phosphors*.

(I. vgl. vorst. Ref.) Es werden zwei Fragen gestellt: 1. Stammt der P der Desoxyribonucleinsäure (I) der Phagen von der Wirtszelle oder vom Nährmedium? 2. Ist die Ribonucleinsäure (II) ein Zwischenglied der I-Synthese? Diese beiden Probleme werden mittels radioakt. ³²P gelöst. — Hauptvers.: 1. Einer Bakterienkultur (*Escherichia coli*) (EC) wird mit ³²P (0,02—0,05 Millicurie) versetzt u. nach einer bestimmten Zeit gewaschen u. hierauf in Ggw. von nichtradioakt. P mit T₂ infiziert. 2. Die Infektion findet in Ggw. von radioakt. ³²P statt. 3. Eine EC-Kultur wurde mit Phagen in Ggw. von ³²P versetzt, inkubiert u. hierauf die Aktivität der I u. II im GEIGER-MÜLLERSchen Zählrohr bestimmt. Es zeigt sich nun, daß der P-Geh. der Phagen nur zum ganz geringen Teil vom Wirt stammt: seine Bldg. erfolgt fast ausschließlich aus dem Nährmedium. Die Synth. der I findet erst nach der Infektion statt, u. zwar aus Bausteinen, die sich außerhalb des Wirtes befinden. Bei der Trennung der I von II zeigte sich, daß lediglich die I radioakt. ist. Da die Phagen lediglich I synthetisieren, die II aber von EC stammt, so folgt hieraus, daß I direkt u. nicht etwa über II gebildet wird. II ist daher keine Zwischenstufe oder Vorläufer der I u. verbleibt daher während der Infektion u. der Vermehrung der Phagen im Ruhezustand. (J. biol. Chemistry 174. 295—303. Mai 1948.) 321.4374

Richard Blüling und Heinrich Heinein, Viruskrankheiten des Menschen. Wiesbaden: Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, 1947. (147 S.) = Bd. 65 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946“. (Für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT-Review of German Science) DM 10,—.

R. Doerr, Antikörper. T. 2. Einl. Neuere Forschungen über die Entstehung der Immunglobuline. Hämagglutinierende Wirkung der Virusarten. Natürliche Antikörper. Schlußwort. Wien: Springer, 1949. (VI + 252 S. m. 12 Abb.) gr. 8° = Die Immunitätsforschung. Bd. 4. S 60,—.

H. J. Parish, Bacterial and Virus Diseases: Antisera, Toxoids, Vaccines and Tuberculin in Prophylaxis and Treatment. Baltimore: Williams & Wilkins, 1948. (168 S. m. Abb.) \$ 2,75.

E₄. Pflanzenehemie und -physiologie.

Louis de Saint Rat, Über die Anwesenheit von Chrom bei den Pflanzen. Vf. untersuchte Proben aus 29 verschiedenen Pflanzenfamilien auf ihren Geh. an Cr. Die Best. erfolgte colorimetr. nach CAZENEUVE (Bull. Soc. chim. France, Mém. 23. [1900.] 701; 25. [1901.] 761) nach Entfernung störender Ionen (Cd, Mg, Hg, Ag, Pb, Ni, Co, Fe, Va) u. erlaubte noch den Nachw. von 0,1 γ Cr. Abgesehen von Bäckerhefe enthielten alle untersuchten Proben Cr in sehr wechselnden Mengen, jedoch im allg. weniger als Fe, Mn u. Zn. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 150—52. 12/7. 1948.) 273.4410

P. A. Kolesnikow, Über die katalytische Wirkung der Glykolsäure auf die Oxydation von Chlorophyll in zerriebenen Blättern. Messungen des durch das Zentrifugat der Suspension an zerriebenen Gerstenblättern verbrauchten O₂ in Ggw. verschiedener Mengen von Glykolsäure (I) zeigen, daß diese die Oxydationsprozesse im Zentrifugat beschleunigt. Sogar kleine Mengen der Säure führen zur Vermehrung des O₂-Verbrauches. Bei kleinen Konz. der Glykolsäure übersteigt die Menge des verbrauchten O₂ um das Mehrfache die zur Oxydation der Säure notwendige Quantität. Eine vollständige Oxydation der I tritt nicht ein. Die weiteren Vers. zeigen das Verschwinden von Chlorophyll aus dem Zentrifugat. Eine Reihe von anderen Stoffen, die zum Teil die Atemtätigkeit der lebenden Blätter verstärken können (Glucose, Hexosediphosphat, Glycerophosphat, Glycerin, Glykol, Citronen-, Wein-, Äpfel-, Bernstein-, Essig-, Ameisen-, Asparagin-, Glutaminsäure, Alanin, Glykokoll) ist nicht imstande, den O₂-Verbrauch des grünen Zentrifugats zu beeinflussen. Demgegenüber zeigen Glycerin-, Milch-, Ascorbin- u. Dioxymaleinsäure ähnliches Verh. wie I. Die Unterss. zeigen, daß die oxydative Fähigkeit des Extrakts an zumindest vier oxydative Systeme gebunden ist. An dem die Ascorbinsäure oxydierenden Syst. ist Cu beteiligt. Glycerin- u. Milchsäure haben keinen Schwund von Chlorophyll bewirkt. Nur Glykolsäure hat katalyt. Wrkg. auf die Oxydationsprozesse im Zentrifugat aus der Blättersuspension. (Доклады Академии Наук СССР [C. R. Akad. Sci. URSS] [N. S.] 60. 1353—55. 11/6. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 424.4462

Iaroslav Sossountzov, Wirkung von Nitraten auf das Wachstum der Prothallen von *Asplenium sp. in vitro*. Vf. züchtete Prothallen von *Asplenium sp.* in KNOP'scher Lsg., bei der der Geh. an Ca(NO₃)₂ von 0—2000 mg, an KNO₃ von 0—500 mg variierte. Außerdem wurden 2 g Glucose je Vers. zugefügt u. der eventuelle Ionenmangel durch Zusatz von CaCl₂ oder K₂SO₄ ausgeglichen. Im nitratarmen Milieu erfolgte nach geringem Anfangswachstum baldiges Absterben. Das maximale Wachstum lag bei NO₃-Konz., die oberhalb der von KNOP verwendeten lagen. Ca(NO₃)₂ wurde dem KNO₃ vorgezogen. Die Prothallen zeigten Gewöhnungserscheinungen sowohl in bezug auf maximales Wachstum bei Ausnutzung großer Dosen, als auch in bezug auf die Gewichtszunahme bei mittleren NO₃-Konzentrationen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1634—35. 19/5. 1948.) 273.4480

L. A. Christstewa, *Zur Frage der Natur der Huminsäurewirkung auf die Pflanzen*. VI. beweist durch zahlreiche Verss., daß die *Huminsäuren* (I) eine Wrkg. auf den physikochem. Zustand des Protoplasmas zeigen. I verstärken den Wurzelwuchs, was bes. sichtbar wird, wenn sie zusammen mit der Nährsg. als Sole zugegeben werden, dabei wird ihre Wrkg. von ihrem Ursprung nicht beeinflußt. Ein Einfl. von I auf das Durchdringen nichtkoll. Ionen durch tier. Membranen wird gleichfalls festgestellt, ihre Bedeutung für das Eintreten von Nährstoffen in die pflanzliche Zelle auf Grund des DONNANschen Gleichgewichts erfordert jedoch noch weitere Untersuchungen. (Доклады Весоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 13, 29—36. Juli 1948. Cherson, Landwirtschaftl. Inst.) 336.4480

François Nystérakis, *Phytohormone und die Wachstumshemmung pflanzlicher Organe, die von Aphiden befallen sind*. (Vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 1133.) Die Stengel von Pflaumen, deren Blätter von *Anuraphis helichrysi* befallen waren, zeigten Wachstumshemmungen; diese wurden durch größere Dosen von β -Indoleessigsäure hervorgerufen, die von den Blattläusen an die Blätter abgegeben wurden. Die gleiche Ursache hatten die an den Blättern beobachteten histolog. Veränderungen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 746—47. 1/3. 1948.) 273.4485

Guy Camus und Roger Gautheret, *Über den Tumorcharakter von Geweben der Schwarzwurzel nach Gewöhnung an Heteroauxine*. (Vgl. GAUTHERET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 270 u. C. R. Soc. Biol. 137. [1943.] 184.) Vf. züchteten bei der Schwarzwurzel n. Gewebe, solche, die mit *Phytomonas tumefaciens* infiziert waren, u. solche, die eine Gewöhnung an große Dosen *Heteroauxin* (I) erfahren hatten. Letztere waren wie die infizierten Gewebe imstande, ungehemmt auf Kosten der n. Umgebung sich zu vermehren. Sie zeigten also die Eigg. von Tumoren, u. Vf. sehen in der Gewöhnung an I eine Tumorbldg. auf chem. Wege. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 744—45. 1/3. 1948.) 273.4490

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Robert C. Grauer, William F. Starkey und Eleanor Saier, *Der Einfluß von Androsteron-Dehydroisoandrosteron-Gemischen auf die biologische Ansprechbarkeit*. *Androsteron* (I) wirkt biol. wesentlich stärker als *Dehydroisoandrosteron* (II). Werden zu 95% I 5% II hinzugegeben, so wirkt dieses Gemisch wesentlich schwächer auf das biol. Substrat, als wenn die gleiche Menge von I allein appliziert wird. Durch verschied. Variationen der Anteile von I u. II werden Gemische dieser Substanzen hergestellt u. auf ihre Wirksamkeit auf das Kammwachstum von Küken ausgetestet. Dabei zeigte sich, daß kleine Beimengungen von II zu I die Wrkg. von I herabsetzen, daß umgekehrt durch kleine Zusätze von I zu größeren Anteilen von II eine Potenzierung der Wrkg. auftrat. So wirkten z. B. Gemische von 25% I u. 75% II fast so stark wie 100% I allein. Die Ergebnisse ergeben eine gewisse Erklärung für die paradoxe Erscheinung, daß bei Nebennierenrindentumoren der Anteil des weniger akt. II im Urin von normalerweise 5—15% bis auf 70% ansteigen kann u. trotzdem eine forcierte Vermännlichung der betroffenen Individuen einsetzt. (Endocrinology 42. 141—49. Febr. 1948. Pittsburgh, Pa., Allegheny General Hospital.) 484.4550

M. X. Zarrow, *Die Rolle der Steroidhormone bei der Erweichung der Symphysis pubis des Meerschweinchens*. Die Unterss. bilden einen Beitrag zu der Frage, ob die Erweichung der Symphyse in der Schwangerschaft durch *Östradiol* (I) u. *Progesteron* (II) allein veranlaßt wird, oder ob ein weiterer, als „*Relaxin*“ (III) bezeichneter Faktor hinzutritt. Die Verss. werden zum Teil mit nur kastrierten, zum Teil mit kastrierten + hysterektomierten Meerschweinchen durchgeführt. Die Erweichung der Symphyse kann durch Behandlung mit I, mit I + II sowie I + III erzielt werden. Es zeigen sich aber je nach Wahl der Versuchsordnung beträchtliche Unterschiede in den Zeiträumen, die für die Symphyserweichung notwendig sind. Beim kastrierten + hysterektomierten Meerschweinchen ist II ohne Effekt, wogegen bei Ggw. des Uterus die Zeit bis zur Symphyserweichung durch gleichzeitige Gabe von I u. II bedeutend verkürzt wird. Im Gegensatz dazu hat die alleinige Gabe von I keinen Verkürzungseffekt. Die Ursache dafür ist, daß durch II im Uterus, der unter I-Wrkg. stehen muß, III gebildet wird, das den spezif., das Symphysegewebe beeinflussenden Wirkstoff darstellt u., allein verabfolgt, nach 6 Stdn. Wirkungen erkennen läßt. Die Symphyserweichung ist also durch zwei Behandlungsmethoden möglich: 1. durch eine längerdauernde mit I, das einen direkten Effekt auf die Symphyse hat, u. 2. durch Behandlung mit III, das entweder exogen per injectionem einem mit I vorbehandelten Tier zugeführt werden kann oder endogen durch Behandlung mit I + II bei Ggw. des Uterus gebildet wird. Die für die Erweichung der Symphyse benötigte Zeit ist bei 2. wesentlich kürzer als bei 1. Statt II kann auch *Desoxycorticosteronacetat* genommen werden, das aber nur $\frac{1}{10}$ der II-Aktivität besitzt. (Endocrinology 42. 129—40. Febr. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Biol. Labor.) 484.4550

J. Tripod und R. Meier, *Beziehungen zwischen den weiblichen Sexualhormonen Ovocylin und Lutocyclin und der Empfindlichkeit des Kaninchenuterus gegenüber ocytocischen Pharmaca (Hypophysin, Adrenalin und Histamin)*. Die Empfindlichkeit der Meth. von KNAUSS (C. 1930. II. 2397) für die Auswertung von *Corpus-luteum-Hormon* an der isolierten Uterusmuskulatur wird durch eine vorherige Ovariectomie u. anschließende *Ovocylin*-Behandlung gesteigert. Durch diese Modifikation kann eine genaue Dosierung, Verabreichungsart u. Eintrittszeit der Wrkg. von *Lutocyclin* festgestellt werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 382—97. Sept. 1948. Basel, Ciba A. G., Wiss. Labor.) 457.4559

Ludwig Demling, *Der Abstrom sub- und intracutan injizierten Adrenalins und seine diagnostische Bedeutung*. Subcutan u. intracutan injiziertes *Adrenalin* gelangt unter physiol. Bedingungen in die Capillaren u. Venen, bei erhöhtem Venendruck jedoch über die Gewebsspalten in die periendotheliale Räume, von wo aus es die nächstliegenden Capillaren zur Konstriktion bringt. Das so entstandene Phänomen ist von diagnost. Wert, da es die Möglichkeit gibt, einen erhöhten Veneninnendruck bei mechan. Stauung festzustellen u. auf die vermutliche Lage des Hindernisses zu schließen u. außerdem ein beginnendes mechan. Ödem schon frühzeitig zu erkennen. (Aerztl. Forsch. 2. 460—64. 10/12. 1948. Fürth, Bay., Städt. Krankenhaus.) 457.4561

Walter Seitz und Ilse Senf, *Die Funktionsprüfung des Wasserhaushalts nach Zufuhr von Nebennierenrindenhormon im Volhardschen Trinkversuch*. Nach Applikation von *Nebennierenrindenhormon* (I) ist bei latenter Ödemereitschaft im VOLHARDSchen Trinkvers. eine verzögerte Ausscheidung erkennbar. Die Wrkg. von I vollzieht sich dabei in 2 Phasen, einer kurzen diuresefördernden, die nur bei intravenöser Injektion erkennbar ist, u. einer diuresehemmenden, die erst nach einer Latenz von 8—12 Stdn. bei intramuskulärer oder 6—10 Stdn. nach intravenöser Injektion auftritt. Im Gesamteffekt der 24 Stdn.-Ausscheidung überwiegt der antidiuret. Effekt. 20 mg *Cortison* intramuskulär 4—8 Stdn. vor Beginn des Trinkvers. bedingen bei Normalpersonen keinerlei Veränderung im Ablauf des Wasserversuches. Bei Leberkranken ohne Ascites, Ödeme oder Nykturie war gegenüber den Kontrollvers. ohne vorherige I-Gabe eine deutliche Wasserretention festzustellen. Bei Hypoproteinämie erwies sich die Anordnung geeignet, latente bzw. potentielle Ödemneigung zu erkennen. Dabei waren Eiweißmangelpatienten, die auf I deutlich retinierten, prognost. ungünstiger als solche, die sich n. verhielten. Die Meth. bietet damit eine Möglichkeit, den Bereich der diagnost. Anwendbarkeit des VOLHARDSchen Vers. zu erweitern u. bisher nicht erkennbare latente Störungen im Wasserhaushalt sichtbar zu machen. (Klin. Wschr. 26. 497—99. 15/8. 1948. München, Univ., Med. Poliklinik.) 484.4561

F. Gross, *Die Beeinflussung des Histaminschockes durch Desoxycorticosteron und Antihistaminica am nebennierenlosen Meerschweinchen*. An nebennierenlosen, mit Krystallsuspensionen von *Desoxycorticosteron* (I) im Kompensationszustand gehaltenen Meerschweinchen kommt es während Applikation eines *Histamin*(II)-Sprays nach ca. gleicher Zeit wie beim Normaltier zum Bronchospasmus mit zunehmender Dyspnoe. Aber im Gegensatz zum Normaltier ist die Erholungszeit beträchtlich verlängert, u. der Zustand verschlechtert sich meist noch nach Herausnahme der Tiere aus der II-Atmosphäre. Durch zusätzliche Gaben von I-Acetat (25 mg/kg) oder 1 cm³ Rindenextrakt eine Stde. vor Applikation des II-Sprays gelingt es nicht, diesen schweren Verlauf sicher zu beeinflussen. Dagegen ist der Anti-II-Stoff *Antistin* in einer Dosis von 0,003 g/kg in der Lage, auch am nebennierenlosen Tier das Auftreten eines schwereren Bronchospasmus mit stärkerer Dyspnoe zu verhindern. I in öligem u. wss. Lsg. kann am Normaltier (10 mg/kg) keinen sicheren Einfl. auf das Einsetzen des II-Bronchospasmus u. die verschiedenen Grade von Dyspnoe auszuüben. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 114—21. Basel, Ciba A. G., Wiss. Labor.) 457.4561

I. Abelin und K. Klingler, *Zur Frage der hormonalen Regulation des Fett-Lipoid-Stoffwechsels durch die Schilddrüse*. Überschuß an Schilddrüsenhormon bewirkt bei weißen Ratten starke Fettabnahmen in den einzelnen Organen u. im Gesamtkörper. Die Fettverluste der einzelnen Organe sind aber nicht gleichmäßig. Am stärksten verarmen der Gesamtkörper u. die Haut, dann folgt die Muskulatur. Die Fettverluste der Leber sind relativ gering u. treten später auf. Die Fettabnahmen der Muskulatur beruhen fast ausschließlich auf dem Verlust von abgelagertem sogenanntem Reserverfett. Der Geh. des Muskels an dem lipoidreichen Organfett erleidet durch die Hyperthyreoidisierung keine wesentlichen Veränderungen; ähnlich das Organfett des Herzens. Trotz Beigabe einer kohlenhydratreichen oder fettreichen Diät bei einer selbst für die Hyperthyreose ausreichenden Vitaminversorgung gelingt es nicht, diese Fettverluste zu vermeiden. Vff. vertreten die Ansicht, daß die Fettabnahmen nur zum Teil auf einer Zunahme der Oxydation beruhen, u. machen verantwortlich: a) eine Hemmung der Fettsynth. aus Kohlen-

hydrat durch Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Aufbau u. Abbau nach der Seite des Letztgenannten bzw. eine Verschiebung des physiol. Gleichgewichts zwischen Fettauf- u. -abbau nach der Seite des Abbaus, u. b) eine tox. bedingte verminderte Zurückhaltungsfähigkeit der Organe für das Fett. *Thyroxin* wird als Haupthormon des Fettabbaus angesehen. Als Haupthormon für den Fettaufbau wird *Insulin* angenommen, als fettmobilisierende Hormone gewisse Fraktionen des Hypophysenvorderlappens. Bei der experimentellen Hyperthyreose kommt es zu sehr ausgeprägten *Cholesterin*-verlusten der Nebenniere; der *Cholesteringeh.* des Gesamtkörpers kann nach bisherigen Verss. unverändert bleiben oder sogar anwachsen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 1—20. März 1948. Bern, Univ., Hallerianum u. Med.-Chem. Inst.) 457.4562

Friedrich Hartmut Dost, *Studie zur Systematik der Insulinwirkung am Beispiel der Glykogenspeicherkrankheit.* Die Insulinwrkg. kann als Potentialstoffeffekt angesehen werden. In manchen hormonalen Situationen, beispielsweise bei der Glykogenspeicherkrankheit, wo der Insulineffekt bes. deutlich auftritt, ist ein mathemat. Ansatz möglich für eine allg. Definition der Blutzuckerkurven nach peroraler Glucosebelastung. Dabei können die übrigen an der Blutzuckerregulation beteiligten, nicht exakt übersehbaren, nervösen Korrelationen in erster Näherung außer acht gelassen werden. Wird die Insulinwrkg. als Potentialstoffeffekt angesetzt, so wird weitgehende Übereinstimmung der theoret. gewonnenen Kurvenverläufe mit denjenigen aus der klin. Praxis erhalten. Das Beispiel der Potentialstoffwrkg. des *Insulins* auf die Blutzuckerkurve zeigt, daß ein gestörtes biol. Gleichgewicht nicht nur in einphas. Verlauf zum Ausgleich zu kommen braucht, sondern auch im Sinne einer gedämpften harmon. Schwingung wiedererlangt werden kann. (Aerzt. Forsch. 2. 465—71. 25/12. 1948. Leipzig, Univ., Kinderklinik.) 457.4564

A. H. Bone und C. Reid, *Insulin und die Konzentration der Aminosäuren im Blut.* Der R.-Q. der Katze nach einer Fastenzeit von 24 Stdn., die vorübergehend mit einer Diät gefüttert wurde, deren physiol. R.-Q. ca. 0,8 ist, hat den Wert von 0,74—0,76, u. der O₂-Verbrauch entspricht einer Stoffwechselrate von ca. 35 cal/m²/Stunde. Verabreicht man der Katze (24std. Fastenzeit) genügend *Insulin* (0,5 Einheiten/kg), um eine mäßige Hypoglykämie hervorzurufen, so fallen R.-Q. u. O₂-Verbrauch leicht ab. Die Hypoglykämie ist von einer starken Abnahme der Aminosäurekonz. im Blut begleitet, die durch Verabreichung einer Mischung von Glucose u. lösl. Stärke mit der Magensonde gehemmt werden kann. Dagegen hemmt eine Gabe von 30 cm³ Olivenöl, in geteilten Dosen gegeben, nur das Fallen der Aminosäurekonz. nach Insulingabe u. nicht das Fallen des Blutzuckers. Das Fallen der Aminosäurekonz. bei *Insulin* allein ist sek. bedingt durch die Abnahme an Blutzucker u. kann nicht als Beispiel der Hemmung eines Proteins auf *Insulin* betrachtet werden. (J. Physiology 107. 5P. 15/3. 1948. London, Hosp. Med. Coll., Dep. of Physiol.) 160.4564

George M. Curtis und M. Been Fertman, *Jod und Nahrung.* Die zusammenfassende Darst. behandelt, belegt durch die einschlägigen Literaturangaben, sämtliche Einzelgebiete betreffend die Bedeutung von J für die menschliche Ernährung. Nach einem Überblick über die J-Mangelgebiete der Welt werden behandelt: J-Geh. des menschlichen Körpers, Beziehungen zur n. u. pathol. Schilddrüse, J-Geh. anderer Gewebe u. Körperfl., Beziehungen zur Verhütung von Kropf, Bedeutung für die Volksgesundheit u. die der Haustiere, sowie der menschliche Bedarf. In einer Zusammenfassung wird darauf hingewiesen, daß es zur Bekämpfung des Kropfes nicht allein genüge, jodiertes Salz herzustellen u. anzubieten, sondern daß auch die Bevölkerung laufend auf die Notwendigkeit der Verwendung solchen Salzes u. überhaupt auf die Lebensnotwendigkeit des Elementes J hingewiesen wird. (J. Amer. med. Assoc. 139. 28—35. 1/1. 1949.) 320.4586

C. C. Clayton und C. A. Baumann, *Der Einfluß von Fett- und Calorienaufnahme auf die Widerstandsfähigkeit von Mäusen gegenüber 2,4-Dinitrotoluol.* Nach Einnahme von 2,4-Dinitrotoluol (I) wachsen Mäuse bei niedriger Fettzufuhr (0,46%) weniger u. sterben schneller als bei calorigleicher, aber fettreicher Kost (5—30%). Auch bei Ratten scheint Fettzufuhr die Giftwrkg. von I zu vermindern. Die schädlichen Folgen bei geringen Fettgaben hängen zum großen Teil auch mit einer zu geringen Calorienaufnahme zusammen. I-Tiere fressen immer schlechter u. nehmen nach 2 Wochen nur noch so wenig Futter auf, daß bei gleich geringem Futtermittelverzehr auch Mäuse ohne I sterben. Ohne I gedeihen aber die Mäuse auch bei dem fettarmen Futter gut, wenn dieses ad libitum zur Verfügung steht. Die Herabsetzung der Giftwrkg. von I wurde für Baumwollsaatöl (nicht gehärtet u. teilweise gehärtet), Maisöl, Erdnußöl, gehärtetes Palmöl, Speck u. Butterfett nachgewiesen. Ranzidität von gehärtetem Baumwollsaatöl verstärkte die Giftwrkg. von I. (Arch. Biochemistry 16. 415—22. März 1948. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric.) 320.4586

Heinrich Kraut und Gunther Lehmann, *Der Eiweißbedarf des Schwerarbeiters*. I. Mitt. *Physiologisches und funktionelles Eiweißminimum*. Viele Erfahrungen weisen darauf hin, daß reichliche Fleischzufuhr eine notwendige Grundlage für hohe körperliche Leistungsfähigkeit ist. Es werfen sich dadurch 2 Fragen auf: 1. Ändert sich bei gegebener Kostform u. gleichbleibendem Gesundheits- u. Ernährungszustand das Eiweißminimum durch körperliche Arbeit? 2. Steigt die Leistungsfähigkeit, wenn über das Eiweißminimum hinaus der Eiweißgeh. der Nahrung erhöht wird? Zu ihrer Lsg. werden Verss. an 3 Versuchspersonen (17, 19, 29 Jahre) angestellt. Sie arbeiteten in den ersten Versuchswochen nicht u. waren später als Bergleute tätig. Über 32 Wochen wurden N- u. P-Bilanzen ermittelt u. gleichzeitig Unterr. über die Leistungsfähigkeit angestellt. Bei allmählicher Verminderung der Eiweißzufuhr wurde das bilanzmäßige N-Minimum bestimmt u. festgestellt, daß es sowohl ohne wie mit schwerer körperlicher Arbeit gleich blieb. Bei den 3 Versuchspersonen waren 7,0, 7,5 bzw. 8 g N pro Tag genügend, um N-Gleichgewicht herbeizuführen. Bei der Herabsetzung der Eiweißaufnahme ohne körperliche Arbeit wurde keine deutliche Verminderung der Leistungsfähigkeit u. keine Störung des Wohlbefindens beobachtet. Im Gegensatz dazu führte die Herabsetzung der Eiweißaufnahme bei schwerer Arbeit der Versuchspersonen zu einer Verminderung der Leistungsfähigkeit, zu Arbeitsunlust u. depressiven Veränderungen des Gemütszustandes. Diese Veränderungen traten schon auf, als die N-Aufnahme 9—10 g pro Tag unterschritt. Eine daraufhin vorgenommene wesentliche Steigerung der Eiweißzufuhr beseitigte die psych. Erscheinungen rasch u. stellte mit einer gewissen Latenz die körperliche Leistungsfähigkeit wieder her. (Biochem. Z. 319. 228—46. 1949. Dortmund, KWI für Arbeitsphysiol.) 329.4586

Gunther Lehmann und Hans-Ferdinand Michaelis, *Der Eiweißbedarf des Schwerarbeiters*. II. Mitt. *Messungen der Leistungsfähigkeit an Arbeitergruppen*. (I. vgl. vorst. Ref.) In langdauernden Ernährungsverss. lagermäßig untergebrachter Arbeitergruppen wird die Herabsetzung der Eiweißzufuhr auf die körperliche Leistungsfähigkeit ermittelt. Diese wird in Min. Fahrradarbeit bis zur Erreichung eines bestimmten Produktes aus Pulsfrequenz u. Blutdruckamplitude gemessen (Arbeitsphysiologie 11. [1941.] 376). Bei 31 Schwerstarbeitern (Versuchsdauer 23 Wochen) wurde der Eiweißgeh. der täglichen Ration von 90—95 g auf durchschnittlich 75 g vermindert. Die Leistungsfähigkeit blieb unverändert. Der zur Erhaltung der Leistungsfähigkeit erforderliche Minimalbetrag an Eiweiß war entweder nicht oder nicht lange genug unterschritten worden. Bei der 2. Gruppe (23 Wochen) von 25 Schwerarbeitern wurde in den eiweißarmen Wochen die Eiweißzufuhr von 80—90 g auf 72 g je Tag herabgesetzt. Eine geringe Verminderung der Leistungsfähigkeit wurde beobachtet. In beiden Gruppen wird bes. die Zufuhr an tier. Eiweiß herabgesetzt (von 30—40 g bis auf 12 g). In einer weiteren Versuchsreihe mit 19 älteren Versuchspersonen (25 Wochen) wurde bei durchschnittlich gleichem Caloriengeh. die Eiweißzufuhr von 60—65 g auf 44—50 g je Tag vermindert. Eine beträchtliche Verminderung der Leistungsfähigkeit trat ein bei unverändertem oder sogar steigendem Körpergewicht. (Biochem. Z. 319. 247—56. 1949.) 329.4586

Franz Rausch und Georg Schwöbel, *Aminosäuregemische und geistige Funktion*. (Vgl. C. 1948. I. 354. 1033; II. 985.) Es besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen der Applikationswrkg. von Milcheiweiß u. Aminosäuregemischen, gemessen an Quantität u. Qualität der Rechenleistung. Eine Beziehung zwischen Leistung u. zugeführtem N besteht nicht, es läßt sich mit der zugeführten Menge an Aminosäure-N (täglich ca. 0,9 g N) ein weitaus besseres Ergebnis erzielen als mit Milcheiweiß (täglich ca. 3,9 g N). Dies bestätigt die Ansicht der Vff., daß Aminosäuren in kryst. Form andere, wenn auch manchmal ähnliche Wirkungen entfalten als das komplexe Eiweißmolekül. Die psych. Reaktionsänderungen weisen auf ihre zentrale Wirksamkeit hin. Die Beeinflussung des Eiweißstoffwechsels, der Magensaftsekretion, auch nach rektaler u. parenteraler Verabreichung, der Änderung des Magen-Darm-Tonus, vielleicht auch der Blutgerinnung u. neuerdings der Behebung sek. Amenorrhöen lassen neben den allg. Stickstoffsubstitutionseigenschaften der Aminosäuregemische ihre wesentliche Mitbeteiligung an zentralen Vorgängen vermuten. Da es gelingt, mit Aminosäuregemischen, denen die als biol. hochwertig bezeichneten Säuren *Histidin*, *Tryptophan*, *Phenylalanin*, *Cystein* fehlen, ähnliche Effekte zu erzielen, kann vermutet werden, daß diese Wrkg. nicht allein an die exogenen Aminosäuren geknüpft ist. (Klin. Wschr. 27. 30—31. 1/1. 1949. Hamburg, Univ., II. Med. Klinik.) 160.4586

Heinrich Kraut und Gunther Lehmann, *Über die Verwendbarkeit der Hefe als menschliches Nahrungsmittel*. II. Mitt. *Stoffwechselversuche*. (I. vgl. C. 1938. I. 2898.) Bilanzverss. an 2 Personen mit gemischter Kost (täglich Probeentnahme, wöchentlich Analyse). Vorperiode 3 Wochen, Hauptperiode mit 20 g *Trockenhefe* (Gloria, NORDDEUTSCHE HEFE-AG., BERLIN) 6 Wochen, Schlußperiode 2 Wochen. Ermittelt wurden die

Bilanzen von N, P, Ca, Mg u. von physiol. Kriterien: Körpergewicht, Vitalkapazität, Handkraft, Blutstatus, Blutdruck, Grundumsatz, Leistungsfähigkeit (m/kg pro Min. bei konstanter Pulszahl am Fahrradergometer). Die Hefezulage führte zwar zu positiven Eiweißbilanzen, daneben aber zu einer allmählich zunehmenden Erhöhung des Trockengewichtes u. N-Geh. der Faeces, sowie zu einer Steigerung der Ausscheidung von Mineralstoffen im Stuhl. Grundumsatz u. körperliche Leistungsfähigkeit steigen unter Einfl. der Hefeaufnahme an. Außerdem führt die Erniedrigung des diastol. Blutdruckes zu einer Vergrößerung der Blutdruckamplitude. (Biochem. Z. 319. 209—21. 1949. Dortmund, KWI für Arbeitsphysiol.) 329.4586

Werner Kollath, *Über die Notwendigkeit, den Begriff „Vitamin-B-Komplex“ aufzuspalten*. Abweichend von der herkömmlichen Einteilung, die die Mangelsymptome als Grundlage benutzt, wird vorgeschlagen, eine Aufteilung der 40 Bestandteile des B₂-Komplexes auf Grund des physiol. Geschehens durchzuführen. Vgl. bildet 6 Gruppen: a) Faktoren des oxydo-reduktiven Abbaustoffwechsels, wie Cozymase, Lactoflavin, Nicotinamid usw., b) Vermehrungsfaktoren (für Pflanzen, Bakterien, Hefen, Tier u. Mensch) wie Bios I u. II, Vitamin B₃ u. B₅, Vitamin M u. a., c) hämotrope Faktoren wie „extrinsic u. intrinsic Factor“ der perniziösen Anämie usw., d) dermatrope Faktoren, z. B. Vitamin H, e) Faktoren zur Verhütung spezif. Krankheitsbilder wie Vitamin B₄, B₆, B₇, p-Aminobenzoensäure, Pantothensäure u. a. u. schließlich f) Hilfsfaktoren u. Beschleuniger, z. B. Hilfsfaktor für B₆, für Nicotinamid usw. (Acrtzl. Forsch. 2. Arbeits-u. Probleml. 161—63. 10/12. 1948.) 457.4587

Jay A. Smith, Piero P. Foa, Harriet R. Weinstein, A. S. Ludwig und J. Marvin Wertheim, *Einige Betrachtungen über die Toxizität von Thiamin*. Die Thiamin (I)-Wrkg. am Ganztier führt zu Atemstillstand u. Blutdruckabfall. Am isolierten Kaninchenohr nach I-Durchströmung Vasodilatation. Verschlechterung der Leistung des isolierten Schildkrötenherzens durch I, bes. durch die salzsauren I-Lösungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 294—304. Juli 1948. Chicago, Ill., Med. School.) 441.4587

Plinio B. Junqueira und B. S. Schweigert, *Weitere Untersuchungen über die Rolle von Vitamin B₆ im Stoffwechsel von Tryptophan bei der Ratte*. In früheren Unterss. war festgestellt worden, daß von B₆-Mangeltieren im Vgl. mit n. ernährten Tieren bei Zulagen von Tryptophan nur geringe Mengen von Nicotinsäure u. N¹-Methylnicotinamid ausgeschieden wurden. Bei weiteren Unterss. zur Feststellung der Geschwindigkeit der Wiederherst. der n. Ausscheidung bei B₆-Mangeltieren nach Behandlung mit diesem Vitamin wurde gefunden, daß nach 41 Tagen Mangelernährung durch Zulagen von 250 γ Pyridoxin je 100 g Nahrung im Verlauf von 10 Tagen die n. Ausscheidung wieder erreicht wird. Nach 56 Tagen Mangelernährung ist die Zunahme der Ausscheidung der Nicotinsäureverb. bei gleicher Pyridoxinzufuhr viel geringer. Pyridoxin, Pyridoxal u. Pyridoxamin erwiesen sich hinsichtlich der Wiederherst. der Fähigkeit zur Umwandlung von Tryptophan in Nicotinsäure u. der Förderung des Wachstums als gleich wirksam. (J. biol. Chemistry 174. 605 bis 610. Juni 1948. Agric. and Mechan. Coll. of Texas, Coll. Stat., Dep. of Biochem. and Nutrit.) 219.4587

J. D. Ponting und M. A. Joslyn, *Ascorbinsäure-Oxydation und Bräunung bei Apfelgewebeextrakten*. In Hinsicht auf die prakt. u. theoret. Bedeutung der Kenntnis des Mechanismus der Ascorbinsäureoxydation in Früchten wurde das vollständige Enzymsubstratsyst. in Apfelsaft sowie isolierte Enzyme mit synthet. Substraten mit neuen Methoden oder Modifikationen untersucht. Für Ascorbase wurde die Messung in Oxalat-Phosphatpuffer bei pH 6,0 vorgenommen, für Peroxydase durch die Geschwindigkeit der Farbbldg. durch Oxydation von Guajacol durch H₂O₂ unter ihrem Einfl., für Polyphenolase in ähnlicher Weise durch Oxydation von Catechin ohne H₂O₂. Die 3 Enzyme wurden zur Isolierung u. Entfernung von Phenolverbb. gereinigt (Fällung mit Aceton u. Filtration). Die Wrkg. von Temp., pH-Wert u. a. Faktoren auf die Oxydation der Ascorbinsäure durch diese Enzyme wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß Ascorbase in Äpfeln nicht vorhanden ist, daß die Oxydation von Ascorbinsäure in engem Zusammenhang mit dem Dunkeln steht, das erst eintritt, wenn die gesamte Ascorbinsäure oxydiert ist, u. daß das Dunkeln u. die Ascorbinsäureoxydation hauptsächlich durch Polyphenolase verursacht wird. Die Peroxydaseoxydation ist nur von geringer Bedeutung. (Arch. Biochemistry 19. 47—63. Okt. 1948. Berkeley, Univ. of California, Food Technol. Div.) 219.4587

Bernard S. Gould, *Untersuchungen zur Feststellung der Existenz eines biochemischen Antagonismus zwischen l-Ascorbinsäure und strukturell verwandten Verbindungen*. Zur Nachprüfung des Befundes anderer Autoren, die bei Maus u. Ratte durch hohe Gaben von α -Glucoscorbinsäure (I) skorbutartige Zustände erzeugt hatten, wurden vergleichende Fütterungsverss. bei Meerschweinchen mit verschiedenen Untersuchungsmethoden durch-

geführt. Durch Verss. mit α -Ascorbinsäure wurde die Spezifität des Phosphatasespiegels für antiskorbut. Stoffe bestätigt; dabei war keinerlei Antagonismus zwischen dieser antiskorbut. inakt. Verb. u. *l*-Ascorbinsäure (II) nachweisbar. Auch histolog. Unterss. ergaben bei diesen Versuchstieren gleichartige Resultate. Ebenso wurde bei I, 2-Ketogulonsäure u. α -Isoascorbinsäure kein merklicher Antagonismus gegenüber der Wrkg. von II beobachtet. Der durch hohe Gaben von I hervorgerufene anomale Zustand von Versuchstieren ist demnach nicht als Folgezustand eines Antagonismus anzusehen. Dagegen ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß I in gewissen biol. Systemen gegenüber II antagonist. wirkt. (Arch. Biochemistry 19. 1—8. Okt. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Biol.) 219.4587

Hans-Erhard Bock und Gotthart Schettler, Indikation und Gefahren des Vigantolstoßes bei Erwachsenen. Es wird darauf hingewiesen, daß neben den bekannten Osteoporoseerscheinungen häufig maskierte *D*-Hypovitaminose vorkommt, die fälschlich als Neuritis, Durchblutungsstörung, Epicondylitis, Defatigatio u. Rückenschmerzen angesprochen werden. Bei jahrelanger ungenügender *Vitamin D*-Zufuhr mit der Nahrung sind die cholo- u. enterogene sowie die hämomyelogene Osteopathie von besonderer Bedeutung. Sie werden mit Vigantolstoß von 3—5 mal 10 mg angegangen. Auch bei intakter Niere u. n. Blutdruckverhältnissen ist die Empfindlichkeit gegen *Vitamin D*₂ verschieden. Vor jedem Vigantolstoß sollte die Intaktheit der Nierenfunktion nachgewiesen sein. Bei Vigantolstößen von 30—50 mg erfolgt ein Serum-Ca- u. P-Anstieg sowie Vermehrung von Cholesterinester. Verh. von Nierenfunktion, Kreatinin-Clearance u. Blutdruck wird beschrieben. Vigantolstöße mit 30—50 mg werden als ungefährlich gefunden, bei solchen mit mehr als 50 mg müssen Nierenfunktion, Blut-Ca u. Blutdruck laufend 2 mal wöchentlich kontrolliert werden. (Aerztl. Forsch. 3. 22—30. 10/1. 1949. Tübingen, Univ., Med. Klinik.) 457.4587

Emil Abderhalden, Physiologisches Praktikum. T. 2. Allgemein-physiolog. Praktikum. 7. überarb. u. erg. Aufl. Frankfurt a. M.: D. Steinkopff. 1949. (XVI + 168 S. m. 175 Abb.) 8° DM 8,—

Erich Fleischbach, Grundriß der Physiologie und physiologischen Chemie. 5. umgearb. Aufl. München: Müller & Steinicke. 1948. (375 S. m. 72 Abb.) 8° = Sammlung med. Grundrisse. DM 9,—.

Fritz Klingner, Vitamine und Hormone. Schloß Bleckede a. d. Elbe; Meißner. 1948. (159 S.) 8° = Wissen fürs Leben. Bd. 5. DM 4,80.

E. V. McCollum und J. Ernestine Becker, Food, Nutrition and Health. 6th ed. Baltimore: Johns Hopkins University. 1947. (146 S.) \$ 2,—

Carl Schwarz-Wendl, Die physiologischen Grundlagen unserer Ernährung. Wien: Hollinek. 1948. (59 S.) 8° = Sammlung „Bios“ Bd. 6. S 10,—.

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Hans Seel, Probleme, Stellung und Grenzen der klinischen Pharmakologie. Vf. versucht ausführlich an Hand vieler Beispiele u. Zitate aus der pharmakol. u. medizin. Literatur die Notwendigkeit einer umfassenderen Ausrichtung der Pharmakologie auf klin. Belange u. Notwendigkeiten zu belegen u. nimmt krit. zu der seiner Ansicht nach noch heute vielfach geübten reinen „experimentellen Pharmakologie“ Stellung. Der Begriff „klinische Pharmakologie“ wird ausführlich erläutert u. abgegrenzt. (Pharmazie 3. 403—09. Sept. 1948. Berlin-Friedenau, Baumeisterstr. 1.) 484.4600

Adrien Albert, Arzneiwirkung, Ionen und neutrale Moleküle. Vortrag. Die Wirkung einer Arznei hängt wesentlich davon ab, ob sie dissoziiert ist oder nicht. Chem. Reaktivität, Adsorption u. Penetration durch Membranen sind vom Dissoziationsgrad abhängig. So zeigt sich dieser Unterschied z. B. beim Anilin, wo das Mol. hauptsächlich in p-Stellung nitriert ist, das Ion dagegen in m-Stellung. Ferner wird das Mono-Anion von Ascorbinsäure leicht oxydiert, dagegen sind das Di-Anion u. das Mol. ziemlich stabil. Ferner werden bei spezif. Adsorption Arzneien, die viele hydrophile Gruppen haben, spezif. von Zellrezeptoren angezogen, da sie komplementäre Strukturen haben. Moll. durchdringen Zellmembranen schneller als Ionen, da die Ionen durch die entgegengesetzt geladenen Gruppen der Zellmembran festgehalten werden. Es ist aus diesen grundlegenden Tatsachen heraus verständlich, daß es Substanzen gibt, deren pharmakol. Wrkg. sich mit zunehmender Ionisierung verstärkt, während dies bei anderen nur bei einem Zunehmen nicht ionisierter Moll. der Fall ist. Es werden dafür einige Beispiele angeführt. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 62. Jan. 1949.) 484.4600

Joseph Horvath, Experimentelle Untersuchungen und therapeutische Erfahrungen mit Ultraschallwellen. Vf. berichtet über eine große Anzahl von Fällen, bei denen die Ultraschalltherapie sicher nachweisbare Erfolge hatte. Echte Ischias, andere Neuritiden, Prostatitis, Ulcus cruris u. zahlreiche Hauterkrankungen, darunter auch solche tuberkulöser Genese, wurden geheilt. Im Tumorgewebe erzeugen Ultraschallwellen typ. histolog.

Veränderungen; es scheint sich um eine selektive Wrkg. auf die Tumorzellen zu handeln. Die kombinierte Röntgen-Ultraschallbehandlung wird eingehend dargestellt. (Aerztl. Forsch. 3. 11—21. 10/1. 1949. Erlangen, Univ., Frauenklinik.) 457.4604

René S. Mach und Pierre Ducommun, Experimentelle Untersuchungen der Wirkung von Dihydrotachysterin am Menschen und Hund. An 2 Hunden u. 3 Normalpersonen werden die Wirkungen von Dihydrotachysterin auf die Calcium-Phosphor-Bilanz u. die anatom. Struktur von Organen u. Knochen untersucht. 50—100 Tropfen „*Calcamine Wander*“ (= 0,5% ig. Dihydrotachysterollsg.) wurden 2 Hunden täglich peroral verabfolgt. Die beiden Tiere zeigten folgende Symptome: Abmagerung, Polyurie, Durchfälle u. gastro-intestinale Hämorrhagien. Beide Hunde hatten hohe Blutcalciumwerte; eine Hyperphosphorämie wurde nur bei einem Tier gesehen. Die Ca/P-Bilanz wurde negativ, verursacht durch erheblich gesteigerte Ca- u. P-Ausscheidung im Stuhl sowie erhöhte P-Eliminierung durch den Harn. Exitus letalis bei einem Tier nach 13, beim anderen nach 20 Tagen. Die histolog. Unters. der verschiedensten Organe ergab Kalkmetastasen in Nieren, Herzmuskel u. Magenschleimhaut sowie Knochenveränderungen im Sinne einer Ostitis fibrosa. — Bei 3 Normalpersonen, die 6—9 Tage täglich 50, 100 u. 150 Tropfen bekamen, zeigten sich außer voluminösen Stühlen keine klin. Symptome. Der Ca-Blutspiegel stieg nicht über 11,3 mg-% an, der Blutphosphorspiegel blieb völlig normal. Dabei kam es zu ausgesprochener negativer Ca/P-Bilanz, da größere Mengen Ca u. P mit dem Urin ausgeschieden wurden, im Gegensatz zu den Hundeversuchen, wo die negative Bilanz durch starke Ca/P-Ausscheidung mit dem Stuhl verursacht wurde. (Schweiz. med. Wschr. 78. 732—37. 31/7. 1948. Gent, Univ.) 484.4608

David W. Northup und Edward J. van Liere, Der Einfluß zentralnervöser Beruhigungsmittel auf die Entleerungszeit des menschlichen Magens. (Vgl. C. 1943. II. 1647.) *Na-Pentobarbital* beschleunigt die Entleerung des Magens. Choralhydrat, Bromural u. Paraldehyd waren ohne Wirkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 208—09. Juni 1948. Morgantown, W. Va., Univ., School of Med.) 441.4614

W. R. Hess, Kleine Beiträge zur Biologie der Wirkstoffe. Im Hinblick auf die humorale Übertragung nervöser Reize auf das Erfolgsorgan werden die quantitativen Beziehungen zwischen Wirkstoffkonz. u. entwickelter Kraft, am parasymph. innervierten, die Pupille umspannenden Sphincter iridis des Schweines als Testobjekt, untersucht, wobei *Acetylcholin* (I) als Wirkstoff u. *Atropin* (II) als Hemmungsfaktor dienen. Ergebnisse: Um die Zugkraft des Muskels, registriert durch einen eigens für diese Vers. konstruierten Dynamographen mit Bronzelamelle, um gleiche Stufen zu erhöhen, muß die Konz. von I in geometr. Reihe ansteigen. Zwischen I als Aktivator u. II als Hemmstoff stellen sich je nach der Proportion auf verschiedenen Spannungslagen Gleichgewichte ein, ähnlich wie im Verhältnis Toxin/Antitoxin. Die Gleichgewichtszustände lassen sich bei verschiedenen absol. Konz. von aktivierendem u. hemmendem Faktor erzielen. Beigabe von *Eserin* führt zu einer langsamen spontanen Zunahme der Muskelspannung. Die Spannungszunahme kann als Maß für die Geschwindigkeit der Bldg. von I genommen werden. Die Cornea stellt eine wirksame Schranke gegen den Durchtritt von I u. Adrenalin aus dem Vorderkammerwasser in die Tränenfl. dar. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 178—88. März 1949. Zürich, Univ., Physiol. Inst.) 457.4623

J. Tripod, Vergleich der parasymphaticolytischen Wirksamkeit von Atropin, Trasantin-H, Trasantin. Für *Atropin*, *Trasantin-H* (*Hexahydrodiphenyllessigsäurediäthylaminoäthano-lester*), *Trasantin* (*Hydrochlorid des Diphenyllessigsäurediäthylaminoäthano-lesters*) u. Mischung 1 (bestehend aus 5% Trasantin-H, 22% Aminopyrin u. 3% Diäthylbarbitursäure) wurden folgende Verhältnisse der parasymphaticolyt. Wrkg. gefunden: am isolierten Kaninchen Darm ist die relative spasmolyt. Wirksamkeit (Hauptwrkg.) 1: 0,140: 0,054: 0,137, am Kaninchen die relative speichelhemmende Wirksamkeit (Nebenwrkg.) 1: 0,013: 0,00024: 0,018. An der Maus ist die relative Toxizität 1: 2,37: 1,98: 3,96. Die Verhältnisse Hauptwrkg.: Toxizität sind 100: 5,94: 4,83: 5,26, die von Nebenwrkg.: Toxizität 100: 0,38: 0,006: 0,74. Die Indices Hauptwrkg.: Nebenwrkg. sind 1: 11,17: 310: 11,14. Die deutliche Überlegenheit von Trasantin-H, Trasantin u. Mischung 1 gegenüber Atropin kommt somit zum Ausdruck durch den Vgl. zwischen der spasmolyt. u. der speichelhemmenden Wirkung. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 135—48. März 1949. Basel, Ciba A. G., Wiss. Labor.) 457.4623

G. E. Beck und H. J. Bein, Über die Muskelkrampfwirkung der mit SH-Gruppen reagierenden Substanzen. Eine Anzahl von mit SH-Gruppen von *Cystein*, *Glutathion* u. *Eiweiß* in vitro reagierenden Substanzen, wie *Monojodessigsäure*, *Chlorpikrin*, *Chloraceton*, *Senföl*, *Hg-Verbb.*, geben eine Muskelstarre nach Arbeit (Froschmuskel) mit gewissen formalen Unterschieden. Gleichzeitige *Cysteingabe* verhindert die Starre. Von

bekannten Muskelkrampfmitteln kann eine ähnliche Starre nach Arbeit mit *Chloroform* u. mit *Coffein* erhalten werden, aber nicht mit *Veratrin* u. mit *Guanidin*. Die Chloroform- u. Coffeinstarre ist durch Cystein nicht beeinflussbar. Die für die Monojodessigsäure-Vergiftung charakterist. Veränderungen der Phosphorsäure-Fractionen des Muskels werden mit den anderen geprüften krampferzeugenden Substanzen nicht erhalten. Die Verss. zeigen, daß auch bei einer gewissen formalen Ähnlichkeit der Wirkungscharakter dieser verschied. starrerzeugenden Substanzen nicht gleichartig ist. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 398—405. Sept. 1948. Basel, Univ., Pharmakol. Anstalt.) 457.4623

Herbert A. Braun und Lehman M. Lusky, *Eine vergleichende Untersuchung über die Auswertung von Digitalis bei intravenöser Infusion an Tauben und Katzen*. Die Schwierigkeiten bei der Beschaffung von Versuchstieren u. deren große Kosten waren Veranlassung zu untersuchen, ob die in der U.S.P. 1942 vorgeschriebene Katzenmeth. zur Wertbest. der *Digitalis* durch den Taubentest ersetzt werden kann. Die method. Details müssen im Original nachgelesen werden. Statist. Auswertung der Ergebnisse zeigte, daß die Unterschiede der beiden Methoden nicht erheblich sind. Die Möglichkeit, überall billige Versuchstiere zu beschaffen, bei denen auch Rassenunterschiede keine Veränderung der Versuchsergebnisse erkennen lassen, empfiehlt die Beachtung dieses Verfahrens. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 81—85. Mai 1948. Washington, D. C., Federal Security Agency, Food and Drug Administration, Div. of Pharmacol.) 441.4623

Ludwig Delius, Dieter Hammerschmidt und Friedhelm Odenthal, *Klinisch-experimentelle Untersuchungen über die kreislaufdynamischen Wirkungen der dihydrierten Mutterkornalkaloide*. Die pharmakol. untersuchten Alkaloide des Mutterkorns, das *Dihydroergotamin* (I) einerseits, u. *Dihydroergocornin* (II), *Dihydroergokryptin* (III) u. *Dihydroergocristin* (IV) andererseits zeigten im Tiervers. stärkere sympathicolyt. Wirkungen bei vielfach geringerer Toxizität u. Wegfall des Einfl. auf den Uterus. Der arterielle Blutdruck blieb nach 1 mg I systol. im allg. unverändert; der diastol. Druck stieg immer um 5—10 mm Hg an. Nach II, III u. IV (0,3—0,6 mg) trat ein wechselnd starker Abfall des systol. Druckes ein. Eine Kombination von II + III + IV (= V) ergab fast regelhaft eine gleichmäßige Blutdrucksenkung. Die bisher gemachten Erfahrungen sind erfolgversprechend u. sie eröffnen außerdem die Aussicht auf eine differenzierte Anwendungsweise von I u. V. (Klin. Wschr. 27. 33—34. 1/1. 1949. Freiburg/Br., Univ., Med. Klinik.) 160.4623

A. Kolomoitzew, *Der Einfluß von Trypaflavin (Acriflavin) und anderer Derivate des Acridins auf den Organismus der Pferde*. Trypaflavin (Acriflavin) soll zur Bekämpfung der Hämosporidiose bei Pferden mit Erkrankungen der inneren Organe nicht angewandt werden, da hierbei Komplikationen, gegebenenfalls sogar Todesfälle, auftreten können. In diesen Fällen empfiehlt Vt. die Anwendung von *Pyroplasmin* (*Acoprin*), da dieses Präp. keine schädliche Wirkg. zeigt. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 6. 41. Juni 1948. Golopristsansk, Kreistierlazarett.) 336.4628

Herbert Wendel, *Tödliche Vergiftung durch Dichloräthan (Äthylenchlorid)*. Es wird über einen Vergiftungsfall berichtet, bei dem *Dichlormethan* (I) u. *Dichloräthan* (II), gemischt als Anstrichmittelzusatz, zur Verwendung gekommen waren u. bei dem gutachtlich geklärt werden sollte, welcher der beiden Stoffe die Vergiftungsursache gewesen war. Es werden verschied. Gründe dargelegt, die für II sprechen, das wesentlich giftiger als I ist. So fanden sich bei der Obduktion der Leiche schwere entzündliche Veränderungen der Schleimhäute der Atemwege u. des Magens sowie eine abscedierende Bronchopneumonie, die 2½ Tage nach dem Unfall zum Tode geführt hatte. Diese Erscheinungen werden als bes. kennzeichnend für II angesehen, das im Gegensatz zu I starke lokale Reizwrg. ausübt. In dem vorliegenden Fall mußten deshalb nicht die narkot. Eigg. von II, sondern die zur Entzündung der Schleimhäute führenden in ursächlichem Zusammenhang mit dem tödlichen Ausgang gebracht werden. Überall dort, wo II in größeren Mengen verdunsten kann, muß von einer Verwendung als techn. Lösungsm. unbedingt abgesehen werden, sofern nicht besondere Schutzmaßnahmen durchgeführt werden können. (Pharmazie 3. 398—400. Sept. 1948. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.) 484.4650

Helmut Widmann, *Ein Beitrag zum klinischen Bild der Colchicinvergiftung*. Eine aus suicidalen Absicht entstandene *Colchicin*vergiftung nach Einnehmen von 45 mg *Colchicin* zeigte bei einer 27jährigen Frau im Verlauf wesentliche Verschiedenheiten gegenüber den bisher bekanntgewordenen Vergiftungsbildern. Durchfälle fehlten, am 10. Tag traten schwere epileptiforme Krämpfe auf, außerdem eine zentral ausgelöste Blutdrucksteigerung. Vt. nimmt an, daß Funktionsstörungen im Sekretionsmechanismus der Plexi chorioidei zu einem Hydrocephalus internus geführt haben u. daß in der dadurch bedingten tox. Hirnschwellung die Ursache der epileptiformen Anfälle u. der zentralen Blutdruck-

steigerung zu suchen ist. Die beobachtete Alopecie ist dem Haarausfall bei Mäusen nach Colchicin zu vergleichen. (Aerztl. Forsch. 2. 457—60. 10/12. 1948. Tübingen, Univ., Med. Klinik.) 457.4650

H. Cursehmann und A. Jores, Lehrbuch der speziellen Therapie innerer Krankheiten. Berlin-Heidelberg: Springer. 1947. (VIII + 246 S.) DM 15,—.

Heinrich Gebhardt, Grundriß der Pharmakologie, Toxikologie und Arznei-Verordnungslehre. 14. verb. Aufl. München: Müller & Steinicke. 1949. (IX + 466 S.) 8° = Sammlung med. Grundrisse. DM 9,30.

L. R. Grote, Allgemeine Therapieutik. Bd. I. Bad Wörishofen: Edmund Banaschewski. 1948. (115 S.) DM 7,50.

F. Pharmazie. Desinfektion.

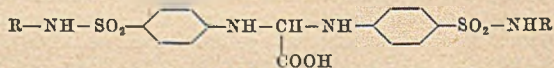
J. L. Forsdike, *Palthe senna als Verfälschungsmittel indischer Sennablätter*. Zur Erkennung von Verfälschungen ind. Sennablätter mit *Cassia auriculata* Linn. = *Palthe senna* wird die genaue Anatomie der Blätter dieser Pflanze im Vgl. mit den offiziellen Sennaarten angegeben. Mit 80%ig. H_2SO_4 geben die *Palthe Sennablätter* eine karmesinrote Farbe. Die BORNTRÄGERsche Rk. auf Antrachinone ist negativ. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 34—37. Jan. 1949.) 484.4786

Edward Hatch und Peter Cooper, *Natriumhexametaphosphat in Dettol-emulsionen für Desinfektionszwecke*. 1%ig. Dettol-Emulsionen, mit hartem W. bereitet, rahmen auf u. besitzen verminderte Desinfektionswirkung. Diese Nachteile lassen sich durch Zusatz von 0,5% Natriumhexametaphosphat beheben. Auch 10mal stärkere Stammlsgg. halten sich besser. (Pharmac. J. 161. ([4.] 107.) 198—99. 18/9. 1948. Guildford, St. Luke's Hosp.) 306.4832

A. N. Kurtewa und A. K. Rushenzewa, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefel in Sulfanilamidverbindungen*. Die Meth. beruht auf der Oxydation des S bei Natriumalbicid u. weißem Streptocid mit einer gesätt. wss. Bromlsg. u. bei den übrigen Sulfonamiden (Sulfidin, Sulfadiazin, Sulfamerazin, Sulfamethazin, Sulfanthrol u. Sulfimidol) mit mol. Br. Die entstehende Schwefelsäure wird mit $BaCl_2$ bestimmt. 0,15 bis 0,18 g (genaues Gewicht) der Sulfanilamidverb. löst man in einem 200—250 ml ERLENMEYER-Kolben in 10 ml 10%ig. HCl, setzt 10 ml W., 1—2 ml Br zu u. verschließt den Kolben mit einem Stopfen. Vorsichtig erwärmt man auf einer schwach erwärmten Heizplatte bis zum Sieden (im Verlauf von 5—15 Minuten). Nach Auskochen der Bromdämpfe setzt man einige Phenolkrystalle zu u. filtriert. Der Rückstand wird mit heißem W. gewaschen. In dem Filtrat wird nach Neutralisation des Überschusses von HCl in üblicher Weise mit $BaCl_2$ die Schwefelsäure gefällt. (Журнал Аналитической Химии [J. analyt. Chem.] 3. 377—80. Nov./Dez. 1948. Moskau, Allunions chem.-pharmazeut.-Ordshonikidse-Forschungsinst., Analyt. Labor.) 155.4880

G. B. West und T. D. Whittet, *Die Haltbarkeit von Adrenalinlösungen*. V. Mitt. Weitere Untersuchungen über die Haltbarkeit der Lösungen in Salzsäure, Weinsäure und Ascorbinsäure. (IV. vgl. C. 1949. I. 624.) Vff. untersuchten die Einw. von 0,2%ig. Na-Metabisulfit (I)-Lsgg. auf die Gummikappenverschlüsse von Adrenalinfläschchen für Injektionszwecke. Synthet. Adrenalin B. P. 1932 wird in HCl, Weinsäure (II) oder Ascorbinsäure (III) aufgelöst, u. dann werden 0,1% I sowie 0,8% NaCl zugegeben. Die Lsgg. wurden sterilisiert (das Hydrochlorid durch Erhitzen auf 80°, 1 Stde. lang, das Tartrat durch Autoklavenbehandlung bei 115° 30 Min. u. das Ascorbat durch Behandlung mit strömendem Dampf bei 98—100° in Ggw. von 0,1% Chlorkresol 30 Minuten). Die mit I behandelten Lsgg. waren noch nach 1 Jahr fast farblos u. zu 95% wirksam. Durch Zugabe kleinster Mengen von I wurden sie vollkommen farblos, wenn sie vorher nicht mit I behandelt waren; diese zeigten eine Aktivität von nur 85%. Die Wirkungen waren bei den Lsgg. in HCl, II u. III dieselben. (Pharmac. J. 161. ([4.] 107.) 163. 4/9. 1948. London, Univ., Coll. of the Pharm. Soc.) 160.4880

Ciba Pharmaceutical Products Inc., Summit, N. Y., V. St. A., übert. von: Max Hartmann und Jean Druey, Riehen, Schweiz, *Herstellung von chemotherapeutisch wirksamen Derivaten von p-Aminobenzolsulfonamiden aus 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-thiazol durch Umsetzung mit glyoxylsaurem Na in wss. Lsg. bei 80° unter Rühren*. Die filtrierte Lsg. wird in A. gegossen, u. beim Rühren scheidet sich ein weißes Pulver ab, welches abgetrennt u. bei 100° getrocknet wird. Man erhält das Na-Salz, welches mit $CaCl_2$ das entsprechende Ca-Salz liefert. Für das Umsetzungsprod. sind folgende Formeln angegeben:



worin R ein heterocycl. Rest ist. (A. P. 2 462 963 vom 30/7. 1943, ausg. 1/3. 1949. Schwz. Prior. 14/4. 1943.) 808.4807

* Merck & Co., Inc., Herstellung von Sulfonamiden. Aus 2-Aminochinoxalin u. 2-(4-Acetamidophenylsulfonamido)-chinoxalin entsteht durch Kondensation in Ggw. von Pyridin ein Prod., das bei Hydrolyse mit HCl 2-(4-Aminophenylsulfonamido)-chinoxalin, F. 249,5—250°, liefert. Diese Verb. ist viel stärker bakteriostat. wirksam als andere bicycl. Derivv. u. wird weniger schnell ausgeschieden als andere Sulfo-Verbindungen. (E. P. 596 867, ausg. 13/1. 1948.) 805.4807

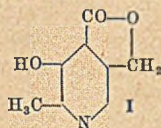
* Merck & Co., Inc., Herstellung von Sulfonamiden. Durch Rkk. zwischen p-Acylamino-benzolsulfonylhalogeniden u. 2-Aminopyrazinen, die in 5- u./oder 6-Stellung mit Aryl- oder Alkylgruppen substituiert sind, entstehen substituierte Sulfonamide. Auf diese Weise können folgende 2-substituierte Pyrazine von (4-Aminophenyl)-sulfonamid (I) gewonnen werden: 5-Methylpyrazyl-I, F. 258—259°, 6-Methylpyrazyl-I, F. 124—126°, 5,6-Dimethylpyrazyl-I, F. 265—266°, 5,6-Diphenylpyrazyl-I, F. 115°, u. Phenanthrapyrazyl-I, F. 260 bis 260,5°. (E. P. 596 868, ausg. 13/1. 1948.) 805.4807

Marvin Russell Thompson, Riverside, Conn., V. St. A., Erhöhung der Verträglichkeit von Sulfonamidpräparaten durch Herst. einer Lsg. dieser Stoffe unter Zusatz von ca. 50% Na- oder K-Lactat, berechnet auf die Fl. oder das 3fache der Arzneistoffmenge. Hierdurch wird der pH-Wert der Lsg. auf 6—7 gebracht, ohne die therapeut. Wrkg. zu verändern. (A. P. 2 460 437 vom 17/2. 1948, ausg. 1/2. 1949.) 823.4807

* Distillation Products Inc., übert. von: James G. Baxter und Henry M. Kascher, Konzentrierung von Vitamin-A-Estern. Die Ester werden durch chromatograph. Adsorption, gegebenenfalls in Verb. mit einer Hochvakuumdest., konzentriert. Als Adsorptionsmittel wird „Doucil“, ein im Handel erhältliches Na-Al-Silicat, verwendet oder andere schwache Adsorptionsmittel. Bessere Ausbeuten erhält man mit starken Adsorptionsmitteln, z. B. Al(OH)₃, die durch Luftfeinw. etwas desaktiviert worden sind. (E. P. 598 481, ausg. 19/2. 1948.) 805.4809

* Glaxo Laboratories Ltd. und Wm. B. Emery, Reindarstellung von Riboflavin. Das Rohprod. wird an Kohle adsorbiert, das Adsorbat mit Butanol von den Verunreinigungen befreit u. dann das Riboflavin mit geschmolzenem oder verflüssigtem Phenol (10% H₂O) eluiert. (E. P. 607 008, ausg. 24/8. 1948.) 823.4809

American Cyanamid Co., New York, übert. von: John Halley Mowat, Pearl River, N. Y., V. St. A., Herstellung einer substituierten Pyridinverbindung in Form des Lactons des 2-Methyl-3-oxo-4-carboxy-5-oxymethylpyridins von der nebenst. Formel I aus 2-Methyl-3-amino-4-carbähoxy-5-aminomethylpyridin (II) durch Behandlung mit NaNO₂ u. H₂SO₄. — Eine Lsg. von 0,7 g NaNO₂ in 5 cm³ W. wird in eine Lsg. von 0,7 g des Dihydrochlorids des II u. 0,87 cm³ konz. H₂SO₄ in 10 cm³ W. bei 0° tropfenweise eingetragen. Danach wird die Lsg. langsam in eine sd. Lsg. von 1 cm³ konz. H₂SO₄ in 15 cm³ W. eingetropf. Nach dem Abkühlen wird mit einer 30%ig. Alkali-lsg. neutralisiert, filtriert u. mit akt. Kohle entfärbt u. im Vakuum zur Trockne gebracht. Das erhaltene Lacton zers. sich bei 255—260°. Es dient zur Herst. von Vitamin B₆. (A. P. 2 457 484 vom 7/2. 1944, ausg. 28/12. 1948.) 808.4809



* N. V. Amsterdamsche Chininefabriek, Gewinnung von Vitamin K. Die Ausbeute an 1-Oxy-2-methyl-4-aminonaphthalin, das Vitamin-K-Eigg. hat, nach dem Verf. des Holl. P. 58 675, durch Oxydation von 2-Methyl-1,4-naphthochinon, Umsetzung mit einem Hydrazin u. Red. mit SnCl₂ + HCl kann erheblich erhöht werden, wenn als Reduktionsmittel Hydrosulfit oder Sulfoxylat verwendet wird. (Holl. P. 60 933, ausg. 15/4. 1948.) 805.4809

Schering-Corp., Bloomfield, N. J., V. St. A., übert. von: Adolf Butenandt, Berlin-Dahlem, Deutschland, Δ_1 -Androstendione erhält man wie folgt: 2,68 g 2-Br-Cholestanon werden mit 20 cm³ Kollidin (I) 2 Std. gekocht. Nach Reinigen mittels verd. HCl, Extraktion mit Ae., Waschen mit HCl, W., Trocknen u. Eindampfen, erhält man ein Öl u. beim Erkalten Krystalle. Umkryst. aus verd. Aceton oder A. lange Nadeln: Δ_1 -Cholestenon, F. 95°, spezif. Drehung in A. [α]_D²⁰ = +64,5°. Durch Degradation der Seitenkette in 17-Stellung erhält man Δ_1 -Androstendion-3.17. — Werden 320 mg 2-Br-Allopregnandion mit 4 cm³ I unter Rückfluß erhitzt, erhält man nach bekannten Methoden bei wiederholtem Umkrystallisieren aus A. 130 mg Δ_1 -Allopregnandion, F. 201—203°. Mit Δ_{16} -Allopregnandion gemischt, zeigt dieses Prod. eine Depression von ca. 30°. Es kann nach bekannten Methoden in Δ_1 -Androstendion übergeführt werden. — Aus 2-Br-Androstandion-3.17 u. I erhält man Δ_1 -Androstendion-3.17, aus Hexan u. verd. Aceton, F. 138 bis

130°, spezif. Drehung $[\alpha]_D^{23} = +148,5^\circ$. Durch Erhitzen mit Hydroxylaminacetat gelangt man zum Δ_1 -Androstendion-3.17-dioxim, aus verd. A., F. 258—264° unter Zersetzung. — Aus 2-Br-Androstanol-17-on-3-acetat (F. 177—178°) erhält man Δ_1 -Androstenol-17-on-3-acetat, nach Sublimieren bei 220° (12 mm Hg) aus verd. Aceton, F. 122°, in A. spezif. Drehung $[\alpha]_D^{23} = +47,2^\circ$. Hieraus durch Verseifen Δ_1 -Androstenol-17-on-3, Blättchen, F. 150°, spezif. Drehung in A. $[\alpha]_D^{19} = +53,3^\circ$, durch Oxydation mit CrO_3 bei Raumtemp. Δ_1 -Androstendion-3.17, aus verd. Aceton F. 138—139°, spezif. Drehung in A. $[\alpha]_D^{19} = +144,0^\circ$. — Kocht man 2-Br-Cholestanon mit 2.4-Dimethylpyridin bei 155 bis 156°, so erhält man durch Aufarbeiten in bekannter Weise (Reinigung durch Hochvakuumdest. bei 160—180°) aus A. das Δ_1 -Cholestenon, F. 95°. (A. P. 2 441 560 vom 30/7. 1940, ausg. 13/5. 1948. D. Prior. 2/8. 1939.) 829.4809

Frederick C. Dohrmann, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Antisepticum mit Indicator*. Um eine Veränderung oder das Ende der Wrkg. eines Desinfektionsmittels anzuzeigen, wird dieses mit einem Farbkörper kombiniert. Als Kern eines Festkörpers, z. B. in Tablettenform, dient ein Gemisch aus MgCO_3 , Akaziengummi u. einem Amarantfarbstoff, verarbeitet mit A., um den sich eine Schellackschicht legt. Der Überzug besteht z. B. aus Thymol 1 (Teil), Menthol 1, Na-Perborat 1, Borsäure 4, angemacht mit Wasser. (A. P. 2 451 022 vom 28/2. 1944, ausg. 12/10. 1948.) 823.4835

Y. W. Jalander, Farmaceutiska Och Kemiska Synonymer. Kopenhagen: Ejnar Munksgaard. 1949. (570 S.) d. kr. 32,—

—, Annual Reprint of the Reports of the Council on Pharmacy and Chemistry of the American Medical Association for 1947, with the Comments That Have Appeared in the Journal. Chicago: American Medical Association. (120 S.) \$ 1,50.

G. Analyse. Laboratorium.

J. Erdos, *Mikro-Heißluft und Gasverdampfer*. Zur Entfernung von Fl.-Resten wird ein einfaches Gerät verwendet; es besteht aus einem doppelt gebogenen Cu-Rohr mit 6 Hähnen, einem Thermometerstutzen u. einem Durchflußhahn. Letzteres wird mit einem kleinen Luftkompressor verbunden; das ganze in eine Asbesthülle eingebettete Gerät wird mit Gas oder Strom auf die gewünschte Temp. gebracht. Die Hähne verbindet man mit den Filter(CaCl_2)-Röhrchen, die in einem Gestell verschiebbar befestigt sind. Der warme, trockene Luftstrom streicht über die Oberfläche des zu trocknenden, auf einem Uhrglas oder in einer Schale ausgebreiteten Stoffes. Luftempfindliche Stoffe trocknet man mit einem indifferenten Gas. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 385—86. 21/4. 1948. Mexico, Techn.Hochschule, Forschungslabor. für organ. Chem.) 397.5006

W. L. Kornejew und D. M. Chsmaljan, *Mikrofaekelverbrennung*. Mit einem Drahtnetz bedeckte Brenner von 4—50 mm Durchmesser werden mit Benzin-Dampf-Luft-Gemischen betrieben, wobei mit dem Brennerdurchmesser u. dem Benzinzusatz das Flammenvol. zunimmt. Die laminare Verbrennung geht bei 50 cm Brennerdurchmesser u. höheren Durchsätzen in die turbulente über. Die erreichbaren Wärmespaltungen erreichen 300—400 kcal/m³/Stunde. Auch der flammenlosen oder Oberflächenverbrennung liegt das Prinzip der Mikrofaekelverbrennung zugrunde. (Промышленная Энергетика [Industr. Energetik] 5. Nr. 1. 3—7. Jan. 1948. Moskau, Energet. Molotow-Inst.) 185.5028

K. Jasmund, *Abtrennung und Bestimmung von kolloidalen Kornklassen mit einer Durchlaufzentrifuge*. Eine Zentrifuge für kontinuierlichen Zu- u. Ablauf (Fa. C. PADBERG, Düsseldorf) wurde zur Trennung u. zur Best. der Korngrößenanteile von Tonsuspensionen (< 2 μ) hergerichtet, wobei sich zahlreiche Verbesserungen der App. notwendig machten. Die Handhabung wird eingehend beschrieben. Diagramme werden entwickelt, um die Verteilung der verschiedenen Korngrößen im Zentrifugenzyylinder bestimmen zu können. Die Trennung der Kornklassen aus sehr verd. Suspensionen (< 0,23%) erfolgt in einem durch die Zentrifugalkraft entstehenden Wasserzylinder u. wird auf einen eingelegten Film niedergeschlagen. Die Ndd. werden mit dem Filmstreifen in 1, 2, 4, 8, 16 cm Höhe zerschnitten u. ausgewogen (Spektrmethode). Eine Trennung kann ebenfalls durch wiederholtes (bis 12maliges) Abschlämmen u. Auskämmen erzielt werden, wobei Überläufe von 2 μ bis 0,5 μ , 0,5—0,12 μ u. 0,12—0,03 μ unter voller Ausnutzung der Zentrifuge (45000 Umdrehungen) gebildet werden. („Trennmethode“). Beide Methoden wurden an Quarzsuspensionen überprüft u. die Trennungsgüte im Elektronenmkr. untersucht. Die offensichtlich mühevollen Meth. läßt erwarten, daß aus koll. Suspensionen monomineral. Größenklassen angereichert werden können u. damit einer chem. u. röntgenograph. Unters. zugänglich werden. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 1. 341—80. 1948.) 231.5048

W. W. Towarow, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche pulverförmiger Materialien*. Nach dem Vorgang von KOZENEY (Ber. Wien. Akad. 136, [1928.] 271) u. CARMAN (J. Soc. chem. Ind. 58, [1939.] 1; C. 1939. II. 1248) wird die Oberfläche aus der Filtrationsgeschwindigkeit von Fl. u. Gasen durch poröse Stoffe ermittelt. Nach Beschreibung der Verss. von LEA u. NURSE (J. Soc. chem. Ind. 58, [1939.] 277; C. 1940. I. 2202) u. der App. von BLINE u. des *Giprozements* wird der pneumat. Oberflächenmesser des Verf. beschrieben, der aus Hülse, Plunger, Aspirator u. Manometer besteht. Die hindurchgegangene Luftmenge wird aus der ausgeflossenen Wassermenge, die Druckdifferenz am Manometer ermittelt. Die Kalibrierung besteht in genauer Schichtgrößenmessung (Kontrolle: Füllen mit Hg). Eine Messung erfordert 10—15 Min. Differenzen bei Parallelverss. nicht über 3—4%. Die Berechnung der Oberfläche erfolgt nach CARMAN's Formel. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14, 68—76. Jan. 1948. Allunions wiss.-Forsch. u. Projekt-Inst. der Zementindustrie.) 261.5048

G. S. Smith, *Fortschritte der spektrochemischen Analyse in der Emissions-Spektroskopie bis 1943 in der USSR*. Seit 1933 kommt der Spektrographie in der russ. Industrie rasch wachsende Bedeutung zu. Dies geht sowohl aus der Anzahl der Veröffentlichungen wie aus Zahlenangaben des Allunions-Institut für Flugzeugwerkstoffe u. anderer Körperschaften hervor. 1936 benutzten 3, 1939 schon 12 u. 1944 bereits 90 Werke der Al-Industrie spektroskop. Methoden, die monatlich 300 000 quantitative u. 530 000 halbquantitative u. qualitative Unterrs. ausführten. Der anfängliche Mangel an Quarzspektrographen scheint behoben. Vor dem Kriege wurde nur mit importierten Instrumenten gearbeitet, jetzt erfolgt die Herst. im Lande. Zu erwähnen ist ein Verf. zur Herst. bes. reiner C-Elektroden aus Zucker u. der RAISKI-Funkengenerator. 28 vornehmlich russ. Literaturzitate. (Spectrochim. Acta [Roma] 3, 235—46. Mai 1948 [Orig.: engl.]) 407.5063

Marcel Laporte, *Eine neue Untersuchungsmethode schneller Reaktionen durch „Kino-Spektrographie“*. Im Abstand von $\frac{1}{50}$ Sek. werden in einem Entladungsrohr mit Krypton- oder Xenonfüllung Lichtblitze von ca. 10^{-5} Sek. Dauer erzeugt. Das Licht fällt durch eine Küvette mit der zu untersuchenden Lsg. auf die obere Spalthälfte eines Spektrographen. Da sich die einzelnen Blitze in ihrer Stärke unterscheiden, muß gleichzeitig in der unteren Hälfte desselben Spektrographen das Emissionsspekt. aufgenommen werden. Folgt die Absorption dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz, so ist die Konz. des absorbierenden Reaktionsteilnehmers proportional der Differenz der photograph. Dichten von Absorptions- u. Emissionsspektrum. Benutzung eines direkt die photograph. Dichten anzeigenden Photometers vereinfacht die Berechnungen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1902—05. 7/6. 1948.) 395.5063

B. Lange, *Über ein neues lichtelektrisches Becherglas-Colorimeter*. Das vom Vf. zwecks Verbilligung, leichterer Einstellbarkeit, einfacher Handhabung u. verringerter Störanfälligkeit entwickelte, gegenüber anderen wesentlich vereinfachte Gerät (Schnittzeichnung) arbeitet mit 2 Se-Photozellen in Kompensationschaltung. Das Licht einer Glühlampe durchstrahlt die Prüf-Fl. in einem Becher (Reagens)glas (Linsenwrkg. der zylindr. Glaswand verstärkt Photostrom u. erhöht Lichtleitwert des Gerätes) u. erzeugt über die Photozellen einen dem Absorptionswert (I) der Lsg. entsprechenden Galvanometerausschlag. I wird bestimmt an Hand einer zuvor mit bekannten Konz. aufgenommenen Eichkurve. Eine Meth. mit erhöhter Empfindlichkeit, der Gebrauch von Farbfiltren (Interferenzfilter von SCHOTT & GEN., Jena) bei der Messung schwach gefärbter Lsgg. u. das Gerät selbst werden beschrieben. Es ist geeignet für alle photometr., colorimetr. u. nephelometr. Messungen. — Versuchsbeispiele mit 2 graph. Darstellungen, 1 Zahlentafel. (Metall 3, 47—49. Febr. 1949. Berlin.) 432.5065

I. G. Worochobin und Je. D. Filjanskaja, *Schnellverfahren zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in der Luft*. Nach dem Vorgang von LITTLEFIELD (Chem. Engng. Min. Rev. 28, [1935.] 325. 496) wird ein einfacher App. aufgebaut: ein Zylinderrohr enthält innen einen Pumpenzylinder, 2 Glasröhrchen u. Skala. Die Glasröhrchen werden mit Porzellanpulver gefüllt, das mit 10%ig. Pb-Acetatlg. + 1% Essigsäure getränkt ist. Eine einmalige, ca. 30 Sek. dauernde Hebung des Pumpenzylinders bewirkt Einziehen von Luft durch die Röhrchen. Die Höhe der Gelb-Braun-Schwarzfärbung des Röhrcheninhalts ergibt, an der Skala abgelesen, 0—0,30 mg/Liter H_2S , bei 0,05—0,3 mg auf $\pm 3-4\%$, bei 0,01—0,03 mg auf 20—25% genau. Bei größeren H_2S -Mengen wird nur die Hälfte der Luft durchgezogen, Fehler 8—9%. Mahlfineinheit des Porzellans 0,200 bis 0,385 mm, am besten 0,260—0,300. Silicagel u. Kaolin gaben geringere Schwärzungshöhe, daher weniger geeignet. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14, 106—07. Jan. 1948. Allunions-Inst. für Arbeitsschutz.) 261.5088

b) Organische Verbindungen.

A. Kofler und L. Kofler, Zur Bestimmung der Schmelzpunkte instabiler Modifikationen organischer Stoffe. Die physikal. Eigg. stabiler u. instabiler Modifikationen verschiedener Stoffe werden diskutiert. Für die F.-Best. an instabilen Formen kommen in Frage 1. die direkte Best. an Krystallisaten aus der Schmelze u. an Sublimaten; 2. die indirekte Best. auf Grund der Schmelzkurve im Zweistoffsystem u. mittels der eutekt. Temp. mit geeigneten Testsubstanzen. Die einzelnen Verff. werden an Hand von Beispielen u. Diagrammen erläutert. (Mh. Chem. 78. 13—22. Jan. 1948.) 430.5350

R. Fischer und G. Karasek, Die kritische Mischungstemperatur als Hilfsmittel zur Kennzeichnung und Bestimmung kleinster Flüssigkeitsmengen. Die zu prüfende Fl. wird in einer Capillaren von 0,9—0,3 mm Dicke zusammen mit einer Testfl., die bei Zimmertemp. mit der Probe noch nicht mischbar ist, eingeschlossen. Man erhitzt auf dem Mikro-F.-Gerät nach KOFLER u. findet eine Mischungstemp. (MT_k), bei der der anfangs zwischen den beiden Fl. sichtbare Meniscus verschwindet. Beim Abkühlen erscheint der Meniscus bei derselben Temp. wieder. Dieser Punkt wird gewertet. Die Best., zu deren Ausführung 0,2 mg genügen, ist verwendbar 1. zur Erkennung von Fl., wobei ein Teststoff u. die Probe zu ca. gleichen Teilen eingefüllt werden. Als Teststoffe sind geeignet: a) Paraffinöl für niedere Alkohole, Ketone, Aldehyde, Kresole; b) Glykol für C₆H₆ u. Abkömmlinge, Aldehyde, Äther, Ester; c) W. für mittlere Alkohole, Phenol; d) C₆H₅CH₂OH für aliphat. KW-stoffe. 2. zur Best. von Gemischen. Diese zeigen eine von ihrem Anteil an Teststoff abhängige MT_k; an Hand eines mit Preßluft betriebenen Gemischen aufgestellten Diagrammes erhält man die Zus. der Probe mittels einer einzigen Best.; 3. zur Reinheitsprüfung u. als Kennzahl techn., tier. u. pflanzlicher Stoffe. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 316—27. 21/4. 1948. Graz, Univ., Pharmakognost. Inst.) 397.5350

J. Erdos, Mikroapparat für Reaktionen in der Dampf- und Gasphase. Das an Hand mehrerer Zeichnungen beschriebene, heizbare Gerät gestattet die Ausführung von Umsetzungen in der Dampf- u. Gasphase (z. B. Hydrierungen usw.). Gase oder Dämpfe werden durch Einleitungsrohre zugeführt, feste Stoffe oder sehr hoch sd. Fl. werden vernebelt eingeleitet; hierzu dienen mit Preßluft betriebene Malerpistolen. Das Gerät kann auch als Mikrodruckautoklav oder für die Best. der Halogene, des S usw. verwendet werden. Zu diesem Zwecke müssen einige kleine Änderungen vorgenommen werden. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 361—64. 21/4. 1948. Mexico, TH, Forschungslabor. für organ. Chem.) 397.5350

James J. Leitch, Einige Faktoren bei der Stickstoff-Bestimmung nach Nessler's Methode. Bei Benutzung des NESSLER'schen Reagens' zur N-Best. sind einige Faktoren zu beachten, die von G. L. MILLER u. E. E. MILLER (vgl. C. 1949. I. 629.) besprochen werden. Es handelt sich um den Zeiteffekt u. die Vollständigkeit der Auflsg., um die Wrkg. der Wasserstoffsperoxyd-Zugabe zur aufzuschließenden Probe, um die Geschwindigkeit, mit der sich das Reagens mit der Probe vermischt, um die Beständigkeit der Färbung, um die Temp. der endgültigen Lsgg. u. um die Wrkg. störender Substanzen. V. erstreckte seine Unters. auf die Wrkg. der H₂SO₄-Menge, die zur Auflsg. gebraucht wird, auf die Intensität der resultierenden Färbungen u. die Anwendungsbreite der Meth. bei Benutzung verschiedener Lichtfilter. Die Vers. führten zu nachst. Verf.: Nicht über 0,5 ml der Probe werden mit 0,3 ml 1:1 verd. H₂SO₄ u. anschließend mit 2 Tropfen 30%ig. H₂O₂ versetzt. Alle Lsgg. werden in einem Pyrex-Reagensglas (18 × 150 mm) ausgeführt. Nach 5 Min. langer Auflsg. u. 1 Min. langer Kühlung wird H₂O₂ tropfenweise (2—4 Tropfen) zugegeben, um die Entfärbung der Probe in den folgenden 2 Min. zu vollenden. Dann wird das Kühlen, die Zugabe von 2 Tropfen H₂O₂ u. die Digestion im Falle schwer zersetzlicher Substanzen zweimal wiederholt, wobei die Digestion nach dem letzten H₂O₂-Zusatz 5 Min. zu währen hat. Nach Beendigung des Aufschlusses sind die Proben vor Zugabe von 20 ml dest. W. 30 Min. lang zu kühlen. Jede Probe versetzt man mit 5 ml NESSLER's Reagens, hergestellt nach F. C. KOCH u. T. L. MCMEEKIN (J. Amer. chem. Soc. 46. [1924.] 2066). Nach gründlichem Durchmischen (40 Sek. lang nach Reagenszusatz) werden die Proben 30 Min. später im KLETT-SUMMERSON-Photocolorimeter mit Lichtfilter durchgemessen. Eichkurven für die Lichtfilter Nr. 42, 50 u. 54 werden mitgeteilt. Im Vgl. wird stets die N-Best. an (NH₄)₂SO₄ ausgeführt. Es sind N-Mengen zwischen 5 u. 400 γ erfassbar. (J. Franklin Inst. 245. 355—59. April 1948.) 339.5352

Roland P. Marquardt und E. N. Luge, Bestimmung der Ungesättigkeit in dehydriertem Diäthylbenzol mit Mercuriacetat. Das bei der Dehydrierung von Diäthylbenzol anfallende Prod. besteht aus Gemischen von Divinylbenzol, Äthylvinylbenzol u. unverändertem Diäthylbenzol. Es wird eine Meth. zur Best. des Grades der Ungesättigkeit dieses Prod. beschrieben, die die bekannte Additionsrk. von Mercuriacetat an Doppelbindungen ausnützt.

Die entstandene Mercuriadditionsverb. werden anschließend mit NH_4SCN titriert. Diese Meth. eignet sich nicht nur für die genannten Verb., sondern auch für weitere Styrollderiv. wie α -Methylstyrole u. Vinyltoluole. (Analytic. Chem. 20. 751—53. Aug. 1948. Midland, Mich., Dow Chem. Co.) 258.5382

F. L. English, *Colorimetrische Bestimmung gewisser Dinitro-Aromaten in Gegenwart der entsprechenden Mononitroverbindungen*. Es wird ein Verf. beschrieben, das gestattet, kleine Mengen von Dinitrobenzol, Dinitrochlorbenzol, Dinitronaphthalin u. Dinitrotoluol in ihren Mononitroderiv. u. Dinitrokresol in Mononitrotoluol zu bestimmen. Das Prinzip der Meth. beruht auf der Tatsache, daß die ersten 5 der angeführten Dinitroverb. in Aceton gelöst, mit verd. alkoh. NaOH u. Dinitrokresol in wss. Lsg. stark farbige Na-Salze bilden. Die Farbintensität dieser Na-Salze wird im lichtelekt. Colorimeter gemessen. (Analytic. Chem. 20. 745—46. Aug. 1948. Deepwater Point, N. J., E. I. du Pont de Nemours & Co.) 258.5382

Sidney Siggia und R. L. Edsberg, *Jodometrische Bestimmung von Vinylalkyläthern*. Es wird eine schnelle Meth. zur Best. von Vinylalkyläthern beschrieben. Man bringt die in einer zugeschmolzenen Ampulle eingewogene Probe (0,001—0,002 Mol) in eine 500-cm³-Flasche mit weitem Hals u. Glasstopfen, die schon einige Glaskugeln, 50 cm³ 0,1 n J-Lsg. u. 50 cm³ Methanol (p. a.) enthält, verschließt gut u. schüttelt stark, damit die Ampulle zerbricht. Anschließend wird noch 10 Min. auf der Schüttelmaschine geschüttelt; gutes Schütteln ist bes. dann notwendig, wenn die zu untersuchende Probe Methylvinyläther enthält, der wegen seines niedrigen Kp. hauptsächlich in der Dampfphase vorhanden ist. Handelt es sich um höher sd. Prodd., kann die Schüttelzeit herabgesetzt werden. Nach dem Schütteln werden Stopfen u. Wände der Flasche gut abgespült u. der J-Überschuß mit 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert. Zugabe von Stärkelsg. ist nicht nötig, da das Verschwinden der J-Farbe deutlich genug zu erkennen ist. Die gewöhnlich mit den Vinylalkyläthern vorkommenden Verunreinigungen wie Alkohole, Acetaldehyd, Acetale, Acetylen u. W. stören unter diesen Analysenbedingungen nicht, ebensowenig stören saure Verunreinigungen, soweit sie nicht den p_H unter 2 herabsetzen. Alkal. Verunreinigungen stören dagegen den Analysengang. (Analytic. Chem. 20. 762—63. Aug. 1948. Easton, Pa., General Aniline and Film Corp.) 258.5393

K. Fürst, *Ein rascher und einfacher Nachweis von Formaldehyd mit orthokondensierten Pyrrolen*. HCHO setzt sich im Reagensglas oder auf der Tüpfelplatte in wss., alkoh. oder methylalkoh. Lsg. mit einer 0,5%ig. Lsg. von Carbazol in H_2SO_4 oder in A. unter Zugabe von konz. H_2SO_4 unter Blaugrünfärbung um. Auf diese Weise sind bis 10 γ HCHO nachweisbar. CH_3OH läßt sich nach Oxydation zu HCHO neben A. mit derselben Schärfe nachweisen, Stoffe, die HCHO abspalten, ergeben die gleiche Umsetzung, sofern HCHO sich nicht in anderer Weise mit dem unveränderten Stoff oder einem Spaltstück kondensiert. HCHO kann auch mit einer 0,5%ig. Lsg. von Indol in H_2SO_4 nachgewiesen werden; es entsteht eine violette Färbung. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 348—51. 21/4. 1948. Wien, Univ., Hygien. Inst.) 397.5421

Theodor Kleinert und Eugen Srepl, *Eine colorimetrische Bestimmung kleiner Formaldehydmengen mittels Chromotropsäure*. In einem 150-cm³-Becherglas werden 90 cm³ H_2SO_4 (76%) auf 60° erhitzt, mit 5 cm³ frisch bereiteter 1%ig. Lsg. von Chromotropsäure in H_2SO_4 (72%) u. unter Umrühren mit 5 cm³ der zu prüfenden Lsg. versetzt, die 15—30 g HCHO enthalten soll. Von konz. Lsgg. wird entsprechend weniger verwendet u. der an 5 cm³ fehlende Betrag durch W. ersetzt. Das Becherglas wird 20 Min. unter Umrühren in einem auf 60° erwärmten Wasserbad auf diese Temp. erhitzt, in kaltem W. rasch abgekühlt u. einige Zeit stehengelassen. Man vergleicht den erhaltenen rosavioletten Farbton mit dem einer in derselben Weise behandelten Vergleichslösung. Verwendet man dazu das lichtelekt. Colorimeter nach LANGE, so füllt man die 2. Küvette mit H_2SO_4 (72%) oder einer Lsg. von Chromotropsäure in H_2SO_4 (72%) u. benutzt eine Eichkurve. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,002 mg HCHO je 100 cm³ Reaktionsgemisch. Furfural stört die Best. bis zum 500fachen der vorliegenden HCHO-Menge nicht. Zahlreiche andere Aldehyde stören nicht. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 328—32. 21/4. 1948. Lenzing, Oberösterreich, Lenzinger Zellwolle- u. Papierfabrik A.-G.) 397.5421

Albert L. Lehninger und Sylvia Wagner-Smith, *Schnellbestimmung von n-Octansäure*. Zur Schnellbest. von n-Octansäure (Caprylsäure) in kleinen Mengen wird ein versuchsmaßig genau festgelegtes Verf. entwickelt, das speziell zur Unters. von biol. Material (Enzymstudien) nach der Enteiweißung mit CuSO_4 u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geeignet ist. Das enteiweißte Substrat wird angesäuert, mit PAe. (Kp. 60—71°) extrahiert, der Extrakt mit W. ausgewaschen (Entfernung vor allem von Chlorionen), die Fettsäure daraus mit 0,1 n NaOH

in wss. Lsg. überführt; letztere wird mit Essigsäure auf pH 5,6 eingestellt u. 1,5 mol. Lsg. von AgNO_3 zugegeben. Die auftretende Trübung von Silbercaprylat wird durch Zusatz einer Gummilsg. (gum-ghatti) stabilisiert u. in einem photoelektr. Colorimeter gemessen; über Einzelheiten der Arbeitsweise s. Original. Die Lichtdurchlässigkeit ist innerhalb des zugrunde gelegten Bereiches der Konz. an Silbercaprylat proportional; die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Es werden die Grenzen des Verf. erörtert, das nur auf gesätt. Fettsäuren mit 7—10 C-Atomen anspricht; zahlreiche Begleitstoffe (56 geprüft), wie sie in biol. Material auftreten können, erweisen sich als nicht störend. Das Verf. ist auch mikroanalyt. anwendbar. (J. biol. Chemistry 173. 773—83. April 1948. Chicago, Univ., Dep. of Surgery and Biochem.) 294.5441

C. P. A. Kappelmeier und W. R. van Goor, *Die Anilsäurezahl als analytischer Index für die Bestimmung der Anhydride zweibasischer Säuren*. Vff. beschreiben ein Verf. zur analyt. Best. des Reinheitsgrades von *Dicarbonsäureanhydriden* in bezug auf Verunreinigung durch die entsprechenden freien Säuren. Das Verf. beruht darauf, daß die

Säureanhydride $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$ bei Ggw. von Aceton als Lösungsm. leicht u. quantitativ

Anilin addieren unter Bldg. der entsprechenden *Anilsäuren* $\text{R}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{COOH}$. Die freien *Dicarbonsäuren* reagieren hierbei mit 2 Mol Anilin zu neutralen *Dicarbonsäureaniliden*. Das Reaktionsprod. wird mit alkoh. KOH auf den Umschlag von Phenolphthalein titriert. Die Anilsäurezahl wird dann in gleicher Weise errechnet wie n. Säurezahlen. Bei Ggw. von freier *Dicarbonsäure* werden zu hohe Anilsäurezahlen gefunden. Aus der Differenz von gefundener u. theoret. Anilsäurezahl kann jeweils der Geh. an freier Säure berechnet werden. Die Unters. wurden ausgeführt an den Anhydriden von *Phthalsäure*, *Tetrachlorphthalsäure*, *Bernsteinsäure*, *Maleinsäure* u. *Maleinsäurederivaten*. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 146—49. April 1948. Sassenheim, Niederlande, Sikkens Lackwerke.) 212.5442

Herbert M. Winegard und Gerrit Toennies, *Eine Methode zur Bewertung wirksamer Ceynder Reduktionsmittel bei der Folinschen spektrophotometrischen Bestimmung von frystin*. Die FOLINSche Meth. zur Best. von *Cystin* mittels Phospho-18-wolframsäure (I) in Ggw. von Sulfit kann durch fremde Reduktionsmittel gestört werden. Die Best. der Red.-Werte dieser Red.-Mittel durch Ausschaltung der Cystein-Red. durch Zusatz von HgCl_2 (Meth. von LUGG, Biochemic. J. 26. [1932.] 2144. 2160) führt zu zu hohen Blindwerten, was auch von KASSELL u. BRAND (J. biol. Chemistry 125. [1938.] 115) bei einer Modifizierung des Verf. bestätigt wurde. Die von KASSELL u. BRAND ausgearbeitete Meth. wurde von den Vff. nunmehr erneut zwecks zuverlässiger Ausschaltung fremder Reduktionsmittel untersucht. Für die Messungen an Eieralbumin, Rinderplasmaalbumin, einem Gewebsprotein, Edestin, Lactalbumin, red. Lactalbumin (mit Thioglykolat) u. Casein diente ein Spektrophotometer (COLEMAN-Modell 11). Zur Hydrolyse erwies sich die Mischung aus HCl-HCOOH (1:1) als am geeignetsten. Jedoch verursachte das Eindampfen der HCl-HCOOH -Hydrolysate zur Entfernung der Ameisensäure Verluste an Cystin. Dies ist jedoch nicht notwendig, da die Ggw. der HCOOH die analyt. Meth. nicht beeinflußt. Zur Entfernung der Huminstoffen wurden gelegentlich die Hydrolysate auf pH 4,5—4,8 eingestellt u. filtriert. Dabei erfolgte eine rasche Oxydation von anwesendem Cystein. Andere Hydrolysate wurden vor der Farbentw. nicht entfärbt oder neutralisiert u. eventuelle Trübungen durch Filtration durch Glasfritten beseitigt. Die Ablesungen im Spektrophotometer erfolgten bei einer mittleren Wellenlänge von 720 $\mu\mu$. I erhöhte die Absorption beträchtlich. Dieses muß daher bei der Herst. einer Eichkurve bei den Blindwerten mitberücksichtigt werden. Der mol. Extinktionskoeff. für cysteinred. I betrug bei 720 $\mu\mu$ 6920 ± 20 . Bei den im einzelnen mitgeteilten Zuss. der Farbsätze wurde auch die unter Zusatz von Fe(II)-Salz (das I quantitativ red.) arbeitende LUGG'sche Variation berücksichtigt. Das Ausmaß, mit dem fremde Reduktionsmittel mit I reagieren, ist eine positive Funktion ihrer Konz. u. eine negative Funktion der Gesamtkonz. red. I. Diese Beziehung scheint von der spezif. Natur der verschiedenen Proteinhydrolysate unabhängig zu sein. Sie kann durch Nomographie beschrieben werden, bei der Gesamtfarbstärke u. Farbstärke, erhalten nach Inaktivierung von Cystein mittels HgCl_2 , die einzigen Variablen sind. Diese Arbeitstechnik ergibt eine ebenso gute Grundlage zur Ermittlung des kor. Blindwertes wie die LUGG'sche Ferroionenmeth. oder die Technik von KASSELL u. BRAND, die den Mittelwert der HgCl_2 -Blindwerte benutzt, die in Ggw. oder Abwesenheit von Sulfit erhalten werden. Die Meth. bewährte sich vor allem beim Gewebsprotein mit sehr hohen Blindwerten u. beim Rinderplasmaalbumin mit sehr geringen Blindwerten. (J. biol. Chemistry 174. 45—55. Mai 1948. Philadelphia, Lankenau Hosp. u. Inst. for Cancer Res.) 248.5451

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

V. R. Deitz und H. E. Robinson, *Der Wärmeübergang innerhalb zylindrischer Kolonnen für Aktivkohle*. Auf theoret. Wege leiten die Vff. Gleichungen für die Temp. von stückigem Material, wie z. B. Aktivkohle in beheizten zylindr. Retorten bekannter Wandtemp. ab. Die Kohle bewegt sich dabei durch die Retorte mit konstanter Geschwindigkeit u. ohne Mischung. Die behandelten Temperaturbereiche liegen in dem Gebiet, wie sie bei der Wiederbelebung von akt. Kohle angewendet werden. Werte für die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten verschied. Aktivkohlesorten werden wiedergegeben. Es wird gezeigt, daß die Menge durchgesetzten Materials durch die Retorte, das aufheizt werden soll, unabhängig ist von dem Durchmesser der Retorte, vorausgesetzt, daß die Wandtemp. von Retorten verschied. Durchmessers konstant gehalten werden. Ebenfalls unabhängig ist die mittlere Temp. der Austrittskohle, was auch für den Dampfverbrauch, bei gegebenem Feuchtigkeitsgeh. der Ausgangskohle in Kohletrockenanlagen gilt. Die generelle Anwendbarkeit der erhaltenen Ergebnisse wird durch ein Diagramm mit zwei dimensionslosen Kurven ermöglicht. Experimentell erhaltene Ergebnisse an Kohletrockenanlagen stimmen gut mit den errechneten Werten der Vff. überein. (Ind. Engng. Chem. 40. 1070—75. Juni 1948. Washington, D. C., National Bureau of Standards.) 471.5810

M. S. Brinn, S. J. Friedman, F. A. Gluckert und R. L. Pigford, *Der Wärmeübergang an körnigem Material. Kompakte Materialien, die sich durch vertikale Rohre nach abwärts bewegen*. Um den immer fühlbarer werdenden Mangel an Konstruktionsunterlagen für den Wärmeübergang von u. zu körnigen festen Massen abzuhefen, leiten Vff. für sechs verschied. Fälle, konstante Temp. des Wärmeübertragungsmediums, Gegenstrom u. Gleichstrom zwischen dem Medium u. dem zu kühlenden oder zu erwärmenden körnigen Feststoff, a) mit zu vernachlässigendem u. b) mit zu berücksichtigendem Wärmewiderstand im Medium, Gleichungen zur Vorausberechnung des zu erwartenden Wärmeübergangskoeffizienten ab, wobei im wesentlichen auf den analogen Fall der Flüssigkeitsströmung zurückgegriffen wurde. Das körnige feste Material fließt abwärts durch Rohre, während das Wärmeübertragungsmedium um die Rohre fließt. Die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten in bewegten u. unbewegten Feststoffen lassen zum Schluß zu, daß das Material gradlinig, gleichförmig fließt. Tabellen, Diagramme. (Ind. Engng. Chem. 40. 1050—61. Juni 1948. Wilmington, Del., Du Pont de Nemours and Co.) 471.5810

Gunnar Lund und Barnett F. Dodge, *Fränkl-Regeneratorpackungen. Wärmeübergang und Druckverlustcharakteristika*. Vff. bestimmten die Wärmeübergangskoeffizienten u. Druckverlustfaktoren für Luft in FRÄNKEL-Wärmeaustauschern für fünf verschied. Arten von Füllungen. Die verwendete App. wird im Diagramm wiedergegeben: Eingangstemp. Eingangsfeuchtigkeit, Strömungsgeschwindigkeit, Art der Füllung u. das Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Regenerators. Die angewendeten Druck u. Temperaturbereiche entsprechen den bei Luftzerlegungsarten nach FRÄNKEL-LINDE gebräuchlichen Bedingungen. Die erhaltenen Ergebnisse werden an Hand einer von den Vff. abgeleiteten Gleichung gegenseitig in Beziehung gesetzt u. mit früher veröffentlichten Werten verglichen. Die Nutzbarmachung der erhaltenen Ergebnisse für die exakte Planung von Groß-Luftzerlegungsanlagen wird diskutiert. Diagramme, Tabellen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1019—32. Juni 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) 471.5810

Carl F. Kayan, *Die Ermittlung des Wärmeüberganges an Kühlrippen auf Grund einer geometrischen, elektrischen Analogiemethode*. Die bisherigen Schwierigkeiten bei der Ermittlung des Wärmeübergangs an Kühlrippensystemen mit vernachlässigbarem Wärmewiderstand zwischen den Rippen u. der Rippenbasis, die bedingt sind durch gestörte Temperaturfelder an den Rippen u. dem Rippenfuß, werden von dem Verf. durch Anwendung einer elektr. Analogiemeth. umgangen. Mit Hilfe der genannten Meth. wird der zu erwartende Wärmeübergang an zwei Kühlrippensystemen gegebener Abmessungen unter verschied. Bedingungen der Oberflächen- u. Materialeitfähigkeit ermittelt. Es werden Diagramme für eine dimensionslose Wärmeverteilung u. den relativen Wärmewiderstand aufgestellt, mit deren Hilfe die Temperaturverteilung innerhalb der Strukturelemente u. entlang der Oberfläche, wie auch der Gesamtwärmeübergangskoeffizient ermittelt werden kann. Diagramme. (Ind. Engng. Chem. 40. 1044—49. Juni 1948. New York, N. Y., Columbia Univ.) 471.5810

M. J. Sinnott und C. A. Siebert, *Der Wärmeübergang in Umwälzöfen*. Mit Hilfe eines eingehend beschriebenen Umwälzofens für das Aufheizen von Stahl mit Luft von Raumtemp. bis zu 600, 800, 1000 u. 1200° F wurden die Wärmeübergangsgeschwindigkeiten

ermittelt. Der Konvektionskoeff. wurde für verschied. Lufttemp. u. Geschwindigkeiten ermittelt. Der Wärmeübergang durch Wärmeleitung im Material ist sehr gering. Der Konvektionskoeff. des Wärmeübergangs steigt mit dem Quadrat der Luftgeschwindigkeit. Bei Temp. über 1000° F ist der Anteil der Konvektion wieder gering gegenüber dem der Strahlung. Der erhaltene Übergangskoeff. in Verb. mit dem Strahlungsübergangskoeff. ermöglicht die Ermittlung der Zeit-Temp.-Abhängigkeit für jedes Material in Umwälzöfen. Diagramme, Tabellen, Beispiele. (Ind. Engng. Chem. 40. 1039—44. Juni 1948. Ann Arbor, Mich., Univ.) 471.5810

G. O. G. Löff und R. W. Hawley, *Der nichtstetige Wärmeübergang zwischen Luft und lockeren Feststoffen*. Wärmeübergangswerte zwischen körnigem Material u. Gasen werden oft gebraucht. Z. B. Füllkörperkolonnen, Kontaktöfen u. dgl. Vorliegende Arbeit bringt Konstruktionsunterlagen in Form der unstetigen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Luft u. Granitkies bestimmter Größe. Die experimentellen Bestimmungen wurden bei niederen Temp. u. niederen Luftbelastungen durchgeführt. Das Feststoffbett diente in erster Linie als Wärmespeicher u. nicht als Regenerator. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit der Gleichung $h = 0,70 \left(\frac{G}{D}\right)^{0,75} c, T$ überein, in der h den Wärmeübergangskoeff. in Btu. pro Stunde u. cu.ft. des Materials, pro Grad F Temperaturdifferenz zwischen Feststoff u. Luft an einem bestimmten Punkt bedeutet. G ist die Luftbelastung in pound pro Stunde, pro sq.ft. Querschnittsfläche des Feststoffbetts u. D der sphärische Durchmesser der Feststoffteile in foot. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit denen früherer Veröffentlichungen verglichen, (vgl. u. a. FURNAS, Trans. Amer. Inst. Chem. Engng. 24. [1930.] 142.) Bilder der verwendeten Apparatur. Diagramme, Tabellen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1061—70. Juni 1948. Boulder, Colo., Univ.) 471.5810

Mario T. Cichelli, *Die Auslegung von Temperaturmess-Elementen*. Der Vf. bringt eine Meth., um die Länge eines Thermoelementes zu bestimmen, mit der das Element in das Gas reichen muß, dessen Temp. bestimmt werden soll, um den durch Wärmeleitung entlang des Elements bedingten Ablesungsfehler auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Folgende Fälle werden behandelt: Ungeschützte, unisolierte Elemente; vollkommen geschützte, unisolierte Elemente mit angebrachtem Meßfühler; teilweise geschützte, unisolierte Elemente; ungeschützte, isolierte Elemente; vollkommen oder teilweise geschützte, isolierte Elemente mit oder ohne angebrachtem Temperaturfühler. Für sämtliche Fälle wird der Fall mit vernachlässigbarer Abstrahlung u. zu berücksichtigender Abstrahlung behandelt. Probebeispiele werden gegeben. (Ind. Engng. Chem. 40. 1032 bis 1039. Juni 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) 471.5810

Felix Trombe, Marc Foëx und Charlotte Henry La Blanchetais, *Über das kontinuierliche Schmelzen von Substanzen im Sonnenofen*. Es wird eine Vorrichtung zum Schmelzen von Substanzen mit hohem F. beschrieben, die mit der konz. Sonnenenergie arbeitet. Es werden Schmelzproben von 0,8 cm Durchmesser bis zu 7 cm Länge erzielt, wobei die Geschwindigkeit der Schmelze bei Zr (2680°) etwa 7-8 g/Min. beträgt. Um solche Stücke zu erhalten, ist es nötig, fortgesetzt die der Sonnenstrahlung ausgesetzte Fläche mit der pulverisierten Mineralsubstanz zu speisen. Auch Al ist so leicht zu schmelzen. Substanzen, die im festen Zustand für die Sonnenstrahlen durchlässig sind (Quarz), sind sehr schwer zu schmelzen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 83—85. 5/1. 1948.) 417.5836

S. Zimmermann, *Versuche mit einem neuen Verfahren zur schnellen und wirtschaftlichen Auswertung der Naturkälte*. An Hand von Abb. bespricht Vf. eine neuartige Ganzmetall-Schnellgefrieranlage, die es gestattet, Naturkälte zur Gewinnung von Eis auszunutzen. Bei -8 bis -10° können täglich bis zu 12 m³ Eis, bei -17 bis -22° bis zu 26 m³ ohne bes. Wartung gewonnen werden. (Brauwelt 1948. 168—70. 20/4.) 163.5850

IV. Wasser. Abwasser.

H. A. J. Pieters, *Mitteilungen über analytische Verfahren*. III. Mitt. *Bestimmung der Härte des Kesselwassers*. (II. vgl. C. 1949. II. 448.) Die allgemeineren Verff. zur Härtebest. im Kessel-W. werden beschrieben u. ihre Genauigkeit durch Prüfung an verd. Ca- u. Mg-Lsgg. in Abwesenheit anderer Elemente u. Phosphate verglichen. Am günstigsten erwies sich die alkalimetr. Titration mit einer K-Stearat-Lsg. u. Phenolphthalein als Indicator nach BLACHER-VAN DER MEULEN. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 272—80; Juli 1948. Geleen, Centr. Labor. of Netherlands State Coal Mines.) 129.6058

A. F. Winogradov und W. A. Kasakow, *Automatische Bestimmung erhöhter Salz-mengen mit dem Standard-Salzmesser geringen Meßbereichs*. Zur App. gehört: Ein Salz-

messer der ZKTI (Zentrales Kesselturbinen-Inst.) mit Zeiger galvanometer, Wheatstonebrücke, Cuproxgleichrichter, Widerständen, Schreibvorrichtung usw., Stromquelle, ein Spannungsstabilisator mit 2 Transformatoren, Regulierwiderstand u. Birne vom Typ 1-B-9, sodann eine hydraul. Einrichtung u. die Wasserpender. Der Salzmesser registriert Salzmengen bis maximal 20 (neuerdings bis 100) mg/Liter, nach NaCl geeicht. Die hydraul. Einrichtung dient zur Best. größerer Salzmengen, indem sie zur Prüflsg. abgemessene Mengen dest. W. zuzuschicken. Die angeführten Analysenproben zeigen Konzentrationsbestimmungen verschied. Salze von 200—1100 mg/Liter, maximaler Fehler 30/500 mg/Liter. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 40—43. Januar 1948. Allunions Wiss. Forsch.-Inst. für Wasserversorgung, Kanalisation, Hydrotechn. Bauten u. Ingenieur-Hydrogeologie.) 261.6060

Y. Kauko und L. Komulainen, *Potentiometrische Bestimmung der Carbonat-Alkalität*. Die titrimetr. Meth. der Best. der Bicarbonat- u. der Carbonat-Alkalität (I) versagt in Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren (z. B. bei Pflanzenfl. u. natürlichen Wässern oder bei Konz. $< 10^{-3}$ Mol/Liter (sehr weiche Wässer). In diesen Fällen kann die I potentiometr. mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Zur Best. des p_H -Wertes der Fl. wird eine kleine indifferente Gasmenge mit dem CO_2 der Fl. ins Gleichgewicht gesetzt u. während der Messung über die Elektrode geleitet. Der CO_2 -Druck P wie auch das p_H werden leicht nach PEKKARINEN („Über die Unterss. von kohlenensäurehaltigen Wässern“, Akad. Abh., Helsinki 1945) ermittelt, indem die oben hergestellte Gas Mischung durch eine verd. bekannte Bicarbonatlsg. geleitet u. das p_H dieser Lsg. bestimmt wird. Daraus wird der CO_2 -Druck der Gas Mischung bzw. der Fl. berechnet. Aus den p_H - u. P -Werten der Fl. wird dann die Carbonatalkalität berechnet. (Mh. Chem. 79. 272—78. Aug. 1948. Helsingfors, Techn. Hochsch., Physikal.-Chem. Inst.) 259.6060

Mathieson Chemical Corp., übert. von: Clifford A. Hampel, Harvey, Ill., V. St.A., *Wasserreinigung*. Zur Beseitigung des üblen Geruchs u. Geschmacks, den phenolhaltiges W. annimmt, das durch Cl_2 desinfiziert worden ist, wird gleichzeitig mit Cl_2 *Chlordioxyd* eingeleitet. Beide Gase können vorher auch gemischt werden. Man wendet sie in Mengenverhältnissen von 1:1 für $ClO_2 \cdot Cl_2$, bei der sogenannten „Überchlorierung“ im Verhältnis 1:10 an, u. zwar in einer Konz. von etwa 0,44 (Teilen) ClO_2 u. 0,55 Cl_2 auf 1 Million Wasser. (A. P. 2 452 928 vom 23/5. 1945, ausg. 2/11. 1948.) 805.6015

Mathieson Chemical Corp., übert. von: George P. Vincent, Briarcliff Minor, James Douglas McMahon, Niagara Falls, N. Y., und John F. Synan, Fall River, Mass., V. St. A., *Wasserreinigung*. Zur Beseitigung des unangenehmen Geruchs u. Geschmacks, das stark algen- u. phenolhaltiges W. nach der Desinfektion annimmt, wird das W. unmittelbar vor oder nach dem Chlorieren mit gasförmigem ClO_2 behandelt. Man gibt dem W. z. B. zuerst 5—140 (Teile) Cl_2 u. dann 0,1—10, vorzugsweise 0,4—0,5 ClO_2 auf 1 Million W. zu oder zuerst 0,1—10 ClO_2 u. dann 0,5—3 Cl_2 . (A. PP. 2 452 970 vom 22/1. 1945 u. 2 452 971 vom 23/5. 1945, beide ausg. 2/11. 1948.) 805.6015

* Permutit Co., Ltd., *Kationenaustauscher* stellen *Alkalialuminosilicate* dar, die auf folgende Weise hergestellt werden: Ein Gel aus einem Alkalisilicat, z. B. $Na_2Si_2O_6$, wird mit einem Alkalialuminat u. einem wasserlösl. Al-Salz in solchen Verhältnissen gemischt, daß das Mengenverhältnis von $SiO_2:Al_2O_3 = 1,4—1,5$ ist u. 5—20 Mol-% Al_2O_3 vom lösl. Al-Salz geliefert werden. Das Gel wird 1—6 Stdn. auf 90—95° erhitzt, abgepreßt, getrocknet u. auf eine Korngröße zerkleinert, die durch ein 300-Maschensieb hindurchgeht. Es wird dann durch Behandlung mit einem Überschuß an lösl. Ag-Salz, bes. $AgNO_3$, in die Ag-Form umgewandelt. Diese ist bes. dazu geeignet, *Seewasser* trinkbar zu machen. (E. P. 605 714, ausg. 16/7. 1948.) 805.6025

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

R. A. Jones und A. I. Andrews, *Spannungsdifferenzen in emailliertem Eisenblech*. Infolge der verschied. Wärmeausdehnung von Glasemail u. Metall stehen die Emailüberzüge auf Metall bei Raumtemp. unter beträchtlicher Kompression. Die bestehenden Spannungsdifferenzen sind in erster Linie von den Wärmeausdehnungskoeffizienten u. ferner von Schichtdicke, Elastizitätsmodul, Erweichungstemp. u. Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Über 40 emaillierte Weißblechproben wurden in geschmolzenem Ätznatron von der Emailsicht befreit, wobei das Metall elast. in den ungespannten Zustand zurückkehrt. Die Größe dieser Dimensionsänderung wurde mit einer mechan. Spannungswaage ermittelt. Nach Korrektur für Temp. u. Entmaillierungseffekten bildet sie ein quantitatives Maß für die Spannung des Eisenblechs in emailliertem Zustand. Die ermittelten Kompressionsdrucke bewegten sich zwischen 13000 lbs./sq.in. für 14 mils-

Schichten (1 mil = 0,001 in.) u. 38000 lbs./sq.in. für 2 mils-Schichten. Langsames Auskühlen setzt die Kompression in der Emailschiicht beträchtlich herab. Von Einfl. auf die Dicke u. damit auf die Spannungsverhältnisse sind auch Blasenstruktur, Prozent-Geh. an gelöstem Eisen u. Abkühlungsbedingungen. (Better Enamel. 19. 9. Mai 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Dep. of Ceramic Engin.) 253.6174

Otto Günther, *Email als Oberflächenschutz*. Allg. Ausführungen über die Entw. u. die Vorteile der Emailierung von Metallen. (Metalloberfläche 3. Ausg. A, 86—87. April 1949.) 118.6174

L. G. Wainrub, *Über Anlagen zur Trocknung und zum Brennen von Tonen am Gewinnungsort*. Das Trocknen u. Brennen von Ton am Gewinnungsort darf, für sowjet. Verhältnisse berechnet, keine Herabsetzung des Wassergeh. auf unter 12—10% mit sich bringen u. ist im allg. aus wärmewirtschaftlichen Grunde als nicht zweckmäßig angesehen worden. Zu prüfen ist noch, ob eine Trocknung am Förderort nicht vorteilhaft ist, um ein völliges Durchfrieren des Tones auf dem Transport zu unterbinden. Hierbei wird eine Parallele zu dem Verh. Moskauer Kohle gezogen, bei der selbst bei —20° noch nicht alle W. gefroren ist, zumal wenn die Kohlenstücke nicht zu klein sind. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 442—46. Nov. 1948.) 295.6220

W. A. Bron und D. P. Segshda, *Hochtonerdehaltige Erzeugnisse aus Tonen des südlichen Urals*. Es werden die Herstellungsbedingungen feuerfester Steine aus Tonen des südlichen Urals mit techn. Al₂O₃ bzw. Abfällen der Tonerdeherst. mit etwa 80—85% Al₂O₃ untersucht. Gemische beider Komponenten im Verhältnis 1:1 waren infolge hoher Porosität schlecht. Mit weniger Tonerde werden die Erzeugnisse dichter infolge Bldg. größerer Mengen fl. Anteile beim Brennen. Mit höherer Al₂O₃-Menge erfolgt Verdichtung durch Rekrystallisation (Korund- u. Mullitbildg.). Ein gemeinsames Vermahlen auf Walzen beeinflusst die Porosität nicht, wohl aber in Kugelmöhlen. Man muß etwa 6 Stdn. mahlen u. dann 12—15 Stdn. bei 1400—1460° brennen. Mit buskulk. Ton wurden gute Auskleidungssteine mit 40—45% Al₂O₃ u. gute Tonerdestopfen mit 47—50% Al₂O₃ u. einem Porenvol. von 17—23% erhalten. Verss. mit geschlämmtem jeleninsk. Kaolin waren noch nicht befriedigend. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 483—92. Nov. 1948.) 295.6222

A. A. Pirogow, L. A. Zeitlin und W. P. Rakina, *Ausschmiermassen für heiße Ausbesserung von Dinassteinen in Koksöfen*. Bei den Anforderungen an Ausschmiermassen (I) ist zu unterscheiden, ob diese bei Temp. von 900—1200°, bei 600—900° oder unter 600° verwendet werden, ganz allg. müssen die I eine gute Haftfähigkeit an den Dinassteinen, eine ausreichende mechan. Widerstandsfähigkeit aufweisen u. dürfen im Gebrauch nicht reißen. Im einzelnen werden die Einfl. der Zus. (optimal etwa 93% Quarzit, 5% Ton, 2% NaCl, 10% Wasserglas), die Korngröße des verwendeten Quarzites, Veränderung der Tonmenge, des Geh. an Wasserglas u. an Salz sowie der Ersatz von Quarzit durch Dinasmehl untersucht. Der Quarzit soll 40—60% (optimal 50%) Feinkorn unter 0,066 mm enthalten. Die beste Plastizität wird mit 5—10% Ton erhalten; bei über 30% Ton sinkt die Haftfähigkeit. Falls die I bei Temp. über 800° verwendet werden, sollen nicht mehr als 60% Wasserglas angewendet werden, mehr als 15% Wasserglas ist stets ungünstig. Der Salzgeh. darf bei 600—1000° 2% nicht übersteigen. Bis 900° kann der Quarzit durch Dinasmehl ersetzt werden, Optimal werden 25% des Quarzites durch Dinasmehl ersetzt. Oberhalb 900° macht sich die Umsetzung zu Metacristallohalit bemerkbar. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 492—502. Nov. 1948.) 295.6222

Fritz Dessauer, *Der derzeitige Stand der deutschen Asbestzementindustrie*. Von den in Deutschland bis 1945 bestehenden 15 Asbestzementwerken waren nach Kriegsende nur 8 übrig geblieben, davon betreiben nur 3 noch alle Sparten der Asbestzementherstellung. Kläglich ist die Kapazitätsausnutzung, die z. B. im Jahre 1946 nur 9½%, im Jahre 1947 12% betrug. Die Asbestzementindustrie hat also in der Nachkriegszeit noch einen sehr schweren Stand. Bes. mußte auch infolge Bewirtschaftung, Zonenabschnürung, Wechsel bei Behörden usw. erst für die Asbestzementzeugnisse genügend Propaganda gemacht werden, um überhaupt Roh- u. Hilfsstoffe bewilligt zu erhalten. Dargestellt werden zur Zeit wieder Dachschiefer, Wellplatten, ebene Tafeln, handgeformte Rohre u. Formstücke aller Art, maschinell hergestellte Rohre, Stanz- u. Preßteile sowie Fasermehl, das aus Abfällen gewonnen wird. Beliefert werden in erster Linie nur die vordringlichsten Bedarfsträger, wie Bergbau, Reichsbahn, Energiewirtschaft, öffentliche Versorgungs- u. Verkehrsbetriebe. Es wird vor allem für elektrotechn., allgemeintechn., chem. u. isoliertechn. Zwecke geliefert. Die Asbestzement-Industrie hofft, bald auf eine höhere Erzeugungsquote zu kommen, u. hat sich in der Bizone zu einem Wirtschaftsverband Asbestzement, der seinen Sitz derzeitig noch in Bad Pyrmont hat, zusammengeschlossen. (Bauwirtschaft 1948. Mitt. dtsch. Studienges. Trümmerverwert. Mitt. 10. 183—84. Aug.) 467.6230

Hans Kühn, *Die hydraulische Erhärtung*. Betrachtungen über den Erhärtungsvorgang ergeben, daß der abgebundene Zement als eine von feinen Poren u. Kanälen durchsetzte geschrumpfte Gelmasse eines Ca-Silicat-Hydrates aus höchstwahrscheinlich 3 Moll. Kalk u. 2 Moll. Kieselsäure erscheint, in die neben Resten unverbraucher Ausgangsverb. feinkryst. Neubldgg. aus Kalkhydrat, Ca-Aluminhydraten, Ca-Ferrithydraten u. Ca-Aluminatsulfathydrat eingebettet sind. Die Verfestigung beruht zum Teil auf den in dem feinporigen Syst. wirksamen Capillarkräften, in der Hauptsache aber auf dem Zusammenspiel der Grenzflächenkräfte, die zwischen den submkr., vielleicht amorphen, wahrscheinlich aber mikrokryst. Feinbauteilchen der Gelmasse wirksam sind; sie führen im kleinen entweder unmittelbar oder durch die Wrkg. pseudofester Wasserfilme zu der festen Kohäsion der Gelteilchen u. damit im großen zu der steinartigen Verfestigung der hydraul. Bindemittel. (Zement-Kalk-Gips 1. 61—67. August 1948.) 467.6230

Hans Werner, *Anhydrit als Baustoff*. Anhydritbinder eignet sich gut zur Verarbeitung von Industrie-, Koks- u. Feuerungsschlacken, Lokomotivlösch, Natur- u. Hüttenbims, Hochofenschlacken, Ziegel- u. Betonsplitt. Scharfer Sand u. gemischtkörniger Kies sind geeignete Zuschläge. Leichtbauelemente aus Poren- u. Schaumbeton unter Verwendung von Spirit, Al-Pulver, Spezialeisen u. ähnlichen Schaummitteln lassen sich ebenfalls herstellen, desgleichen Dachauflageplatten u. Fußbodenestriche. Die Abbindezeit liegt zwischen 2—24 Stdn. je nach W. u. Zuschlagsmenge. Im Gegensatz zu Zementen bindet es nicht ab, sondern erhärtet. Plast. Mörtel mit 25—35% Wasserzusatz aus 1(Teil) Anhydrit, 2 Kies u. 1 Sand ergeben nach 28 Tagen Luftlagerung eine Druckfestigkeit von 50 kg/cm², aus 1 Anhydrit, 3 Kies u. 2 Sand 18—20 kg/cm². Eine erdfeucht gestampfte Mischung aus 1 Anhydrit u. 3 Kies ergibt eine Druckfestigkeit von 150 kg/cm² u. solche aus 1 Anhydrit u. 1 Kies eine Druckfestigkeit von 225 kg/cm². Dem Anhydritbinder sind ganz andere Aufgaben gestellt als den Zementen. Daher verlangt DIN 4208 von Anhydritbindern in weicher, plast. Konsistenz in ungemagertem Zustande auch nur eine Druckfestigkeit von 125 kg/cm², mit Normensand 1:3, ebenfalls weich, nur eine solche von 30 kg/cm². Ein Anhydritbindemittel kommt wegen seiner Wasserlöslichkeit für Bauarbeiten in feuchter Erde oder nassen Räumlichkeiten nicht in Frage. (Zement-Kalk-Gips 1. 69—72. August 1948.) 467.6234

Ss. W. Glebow, *Zur Frage der Anwendung der statistischen Methode zur Kontrolle der Qualität von feuerfesten Materialien*. Die Anwendung der mathemat.-statist. Meth. erlaubt, unter Zuhilfenahme von Hystogrammen u. Punktdiagrammen die Eigg. der Produktionserzeugnisse zu kontrollieren u. zeitliche Schwankungen zu verfolgen. Die Ausnutzung von Korrelationsdiagrammen ermöglicht, die Wechselwrkg. der einzelnen Eigg. festzustellen. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 118—27. März 1948.) 288.6248

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

H. R. J. Plusje, *Physikalische und chemische Untersuchungen der Einwirkung von Salpetersäure auf Rohphosphat*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1949. I. 924). Das von der Industrie verwendete Ausgangsmaterial, das Rohphosphat (I), enthält kein Tricalciumphosphat (II), sondern nur Apatit mit anderen Ca-Salzen, z. B. CaCO₃. Daher ist das Verhältnis CaO:P₂O₅ variabel u. stets > 3. Zunächst wird gezeigt, wie auch dieses im quartären Syst. Ca(NO₂)₂—II—HNO₃—H₃PO₄—H₂O zur Darst. gelangt: entweder auf der Achse H₃PO₄—II mit einem negativen Wert für H₃PO₄ oder auf der Achse Ca(NO₂)₂—II durch jenen Punkt x , der bei Umwandlung des nicht an P₂O₅ gebundenen CaO erreicht wird. Um die verschied. Reaktionsmöglichkeiten bei der Einw. von HNO₃ auf Phosphate darzustellen, wurden die durch das Prisma des quartären Syst. gelegten Schnitte HNO₃—II—H₂O (Fig. 13, 15, 17, 19, 21) u. HNO₃—I—H₂O berechnet u. in den Figuren 14, 16, 18, 20, 22 jene für ein I mit dem Verhältnis CaO:P₂O₅ = 4, entsprechend dem Punkte $x = 0,75$ wiedergegeben, die sich auf die Temp. 100°, 75°, 50°, 25° u. 5° beziehen. Auf Grund der so wiedergegebenen heterogenen Gleichgewichte werden die verschied. techn. Verff. des I-Aufschlusses mit HNO₃, der Abscheidung eines Teils des gebildeten Ca(NO₂)₂ als Tetrahydrat bei der Abkühlung, um diese hygroskop. Subst. zu entfernen, u. die Möglichkeiten der Abscheidung von Monocalciumphosphat (III), Neutralisation dieses zum Dicalciumphosphat (IV) u. der überschüssigen HNO₃ mit CaO, I oder NH₃ besprochen, wobei als weiterer einschränkender Faktor die Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist. Im allg. erhält man nach diesen Verff. Phosphorsäuredünger getrennt neben NH₄- bzw. Ca-Nitrat, aus dem zweckmäßigerweise die HNO₃ zurückgewonnen wird. Das ist auch der Fall bei dem Verf. der „Staatsminen“, das jedoch den Vorteil eines geringeren Verbrauchs an HNO₃ u. Bldg. von weniger Ca-Nitrat als Nebenprod. hat. Es beruht darauf, daß in einem Kreislauf die Ausgangslösung zurückgewonnen wird. Zur heißgesätt. Lsg. von III bzw. IV wird HNO₃ zugefügt, derart daß beim Abkühlen Ca(NO₂)₂·4H₂O auskryst.

bis zu einem Punkt, dessen Wert x gleich dem der Ausgangslsg. ist. Dann wird die Lsg. wieder erhitzt u. weiteres I in ihr aufgelöst, so daß beim Abkühlen III bzw. IV auskryst. u. hiernach wieder die Ausgangslsg. vorliegt. (Ind. chimique 35. 187—91. Okt. 1948. Delft, Ecole supérieure technique.) 129.6282

B. I. Filossofow, Faktoren zur Berechnung des kritischen Verhaltens des den Boden versalzenden Grundwassers. Unter krit. Verh. des den Boden versalzenden Grundwassers versteht Vf., daß bei dem nahe unter der Bodenoberfläche befindlichen Grundwasser in der Salzbilanz des Bodens der Salzzugang den Salzabgang um ein wenig übersteigt. Als Kriterium dafür kann die mittlere Tiefe des Grundwasserspiegels über einer Vegetationsperiode dienen. Einen großen Einfl. darauf hat die Bewegung des W. in den Capillaren des Bodens. Durch Gegenüberstellung der Schwankungskurven des Grundwasserspiegels mit dem Datum der Bewegung des Capillarwassers läßt sich ein Schluß auf das Redigieren des Grundwassers ziehen. Vf. gibt einen Weg zur Berechnung der Bewegung des Capillarwassers an. (Почвоведение [Pedology] 1948. 81—86. Febr.) 195.6300

K. Strzemiński, Beeinflussung der Aufnahme von Bodenphosphat durch Phosphatdünger. Roggen wurde auf P-armen Boden mit u. ohne Zusatz von Phosphatdünger gezüchtet, der radioakt. P enthielt. Bei P-Zusatz nahmen die Pflanzen 3—8 mal soviel P aus dem Boden auf wie ohne P-Düngung. (Nature [London] 162. 932. 11/12. 1948. Wellington, New Zealand, Dep. of Sci. and Ind. Res.) 273.6300

F. Zattler, Spritzversuche in den Jahren 1946 und 1947 zur Verhütung des Kupferbrandes im Hopfenbau. Erschwert werden alle Bekämpfungsmaßnahmen durch die Tatsache, daß die heutigen Präpp. nicht oder nur in geringem Umfang die Eier abtöten, so daß kurzfristig weitere Spritzungen notwendig werden, u. die Verbreitung der roten Spinnmilbe (der Ursache des Kupferbrandes) bei extremen Witterungsbedingungen sehr rasch vonstatten geht. Von den geprüften Handelspräpp. waren DDT- u. Hexachlorcyclohexanpräpp. relativ unbrauchbar, während S-Präpp. gut wirkten, sofern man von den Qualitätseinbußen durch Verfärbungen u. Verbrennungserscheinungen absieht. Bes. hervorzuheben ist die vorzügliche Wrkg. des „E 605-f“ bei gleichzeitig unbegrenzter Haltbarkeit. Zum Abschluß wird die Frage der Spritztechnik krit. behandelt. Die Spritzfl. muß mit starkem Druck auf die Pflanzenteile aufrallen. Je Stock erweisen sich 2 Liter Spritz-Fl. „E 605-f“ oder koll. S „Elefant“ als ausreichend. (Anz. Schädlingkunde 21. 113—21. Nov. 1948. München, Bayer. Landesanstalt f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz u. Deutsche Ges. f. Hopfenforschung.) 434.6312

W. Kaeser, Zur Frage einer temperaturbedingten Widerstandsfähigkeit der Honigbiene (*Apis mellifica* L.) gegenüber dem Kontaktinsektizid DDT (Gesarol). Widersprüche aus früheren Unterss. über die Widerstandsfähigkeit von Honigbienen gegenüber dem Kontaktinsektizid DDT wurden dahingehend geklärt, daß die Honigbiene bei Stocktemp. erheblich widerstandsfähig ist, entsprechend dem Bruttemperaturbereich um 35°, in dem sie ihre größte Aktivität besitzt. Unterhalb von 35° erweist sie sich gegen Insekticide weit weniger resistent, so daß dieses Temperaturoptimum für die Resistenz als notwendige Voraussetzung angesehen werden muß. (Anz. Schädlingkunde 21. 129—32. Dez. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Tierhygien. Inst.) 434.6312

W. Holz, Versuche zur Wanzenbekämpfung mit dem Bayer-Präparat E 605. Prüfung der Bayerpräpp. „E 605-f“ u. „E 605-Staub“ als Wanzenbekämpfungsmittel. Ergebnis der Großvers.: Die Wanzenbekämpfung mit „E 605“ ist einfach, schnell, sicher u. für viele Monate vorhaltend. Die behandelten Räume können bereits nach wenigen Stdn. wieder uneingeschränkt bewohnt werden. Nebenbei wurde beobachtet, daß in den Versuchsbaracken auch die Flohplage abgeschnitten u. die Fliegenbelästigung für mehr als 4 Wochen ganz wesentlich verringert war. (Anz. Schädlingkunde 21. 138—39. Dez. 1948. Pflanzenschutzamt Oldenburg.) 434.6312

Fritz Steiniger, Werden Ratten durch die Färbung von Giftpräparaten abgeschreckt? Eine abträgliche Wrkg. der behördlicherseits vorgeschriebenen Farbzusätze bei Rattenmitteln konnte nicht festgestellt werden. Auffallende Farben werden durchaus nicht gemieden. Während des Tageslichts berücksichtigten Ratten Farbunterschiede, während der Dämmerung berücksichtigten sie Helligkeitsunterschiede. Da aber der Köder meist im Dunkeln genommen wird, dürften schon aus diesem Grunde die Farbzusätze keinen Einfl. haben, sofern sie auf den Geruchssinn nicht abstoßend wirken. (Anz. Schädlingkunde 21. 139—41. Dez. 1948. Greifswald, Robert-Koch-Inst. (Außenstelle), Abt. zur Bekämpfung tier. Gesundheitsschädlinge.) 434.6312

H. Faes, M. Staehelin et P. Bovey, La défense des plantes cultivées. Lausanne: Libr. Payot. 1947. (644 S. m. 384 Abb.)

Erich Köhler, Die wichtigsten Kartoffelkrankheiten und ihre Bekämpfung. Hannover: Landbuch-Verlag. 1948. (89 S. m. 34 Abb.) 8° = Flugschriften d. Dt. Landwirtschafts-Ges. Bd. 3. DM 2,80.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Eugen Piwowarsky, *Der Induktionskupolofen*. Nach Erörterung der Vor- u. Nachteile des Kupolofens (Koksqualität) u. des Heißwindofens (geeignet für n. *Grau-* u. *Temperguß*, ungeeigneter für niedriggekohte *Sondereisen* u. hochgekohte gas- u. S-arme Qualitäten) wird die Kombination von Kupolofen u. Hochfrequenz- bzw. Niederfrequenz-Induktionsofen vorgeschlagen, wobei das induktiv beheizte Ofengestell wahlweise mit Füllkoks oder anderen aufkohlenden Stoffen oder aber mit hochfeuerfesten C-freien Materialien beschrift wird. Verss. ergaben, daß bei der Verwendung von Koks, Petrolkoks oder Holzkohle als Füllmaterial für das Gestell eine sehr schnelle u. hohe Aufkohlung möglich ist. Bei Verwendung von Schmelzmullit oder Schmelzkorund statt Füllkoks kann ein Si-reicher niedriggekohter *Temperguß* oder sonstige Legierungen bis herunter zu etwa 1% Gesamt-C hergestellt werden. (Neue Giesserei 36. ([N. F.] 2.) 104—06. April 1949. Aachen.) 112.6402

W. Barnes und C. W. Hicks, *Stahlzusätze und Impfstoffe im grauen Gußeisen*. Unterss. mit bis zu 70% steigendem Stahlgeh. ergaben für Schmelzen ohne Impfstoffzugabe eine Steigerung der Zugfestigkeit; für Schmelzen mit einer gleichzeitigen, aber stets gleichen Menge Impfstoff ergaben sich bei einem Zusatz von Ferrosilicium gesteigerte Festigkeiten u. größere Graphitadern, bei einem Zusatz von Calciumsilicid, von Ni-Schrott u. von Al-Ferrosilicium (bestehend aus 7 Teilen 80%ig. Ferrosilicium u. 3 Teilen Al-Schleifstaub) ebenfalls gesteigerte Festigkeiten, aber ein feinerer Graphit. Mit steigendem Stahlgeh. trat im Gefüge ein Übergang zum Perlit ein. Bei gleichbleibendem Stahlgeh., aber steigenden Impfstoffmengen trat zunächst ein Steigen, dann aber ein zum Teil starkes Abfallen der Festigkeit ein; der Graphit wurde bei Zusatz von Ferrosilicium ständig größer, was bei Calciumsilicid nicht der Fall war; Al-Zusatz vergrößerte den Graphit nur bei geringen Zusatzmengen. Ferner werden ausführliche Angaben über die Wirkg. eines bis 60% steigenden Stahlgeh. auf die Wärmebehandlung gemacht. Diskussion. (Foundry Trade J. 73. 287—92. 10/8.; 313—19. 17/8.; 337—41. 24/8. 1944. 74. 47—54. 21/9. 1944. ref. nach Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.). 31—32. Juli 1948. Humber, Ltd.) 112.6402

—, *Wärmebehandlung, insbesondere Härten von Stählen*. Kurzer Überblick über die Verf. der gestuften Härtung u. Warmbadhärtung (*S-Kurven, austempering, martempering, marquenching*); sowie über den Einfl. der Stahlzus. auf die Härbarkeit. (Iron Coal Trades Rev. 158. 461—62. 4/3. 1949.) 394.6408

K. Schürch, *S-Kurven und ihre praktische Anwendung*. Nach Erörterung der Grundlagen u. der Herst. der *S-Kurven* für Stahl wird ihre Anwendung besprochen für Normalhärtungsverf. im Umwandlungsgebiet u. für das *Martempering*- u. das *Austempering*-Verfahren. Für ein erfolgreiches Arbeiten mit den *TTT-Diagrammen* ist ein möglichst genau für den betreffenden Stahl hergestelltes Schaubild erforderlich. Ferner wird auf die Anwendung der Schaubilder für Warmbehandlungen allg. u. auf die Anwendung der *S-Kurven* beim Schweißen härtpbarer Stähle eingegangen. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 13. 379—83. Dezember 1947. Brown, Boveri & Cie, Met.-mech. Labor.) 112.6408

E. Bickel, *Zur Frage der S-Kurven für die Wärmebehandlung der Stähle*. In Ergänzung der vorst. referierten Arbeit von SCHÜRCH wird darauf hingewiesen, daß in den USA. noch das *Isothermal-Tempering* bzw. *Isothermal-Hardening* als 3. Variante der Warmbadhärtungen angewendet wird. Auch bei diesem Verf. soll bei gleicher Härte eine größere Zähigkeit erreicht werden. Das Verf. ist nur für legierte Stähle anwendbar. Ferner werden Vorschläge gemacht für eine sinnvolle Verdeutschung der amerik. Begriffe *Martempering, Austempering* u. *Isothermal-Tempering* sowie für Abschaffung der Bezeichnung *S-Kurven* u. für Verdeutschung der Bezeichnung *TTT-Diagramm*. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 60. Februar 1948. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.) 112.6408

U. Wyss, *Zur Frage der S-Kurven und der Bezeichnungen für Warmbehandlungen*. Krit. Stellungnahme zu den beiden vorst. referierten Arbeiten von SCHÜRCH bzw. BICKEL. Zur Klarstellung der Fachausdrücke für die Warmbehandlung von Stahl wird ausgeführt, daß *Martempering* dem bekannten Begriff *Warmbadhärten* u. *Austempering* den bekannten Begriffen *Zwischenstufenvergütung* u. *Bainitisieren* entsprechen. Das als *Isothermal-Tempering* bzw. *Isothermal-Hardening* bezeichnete Verf. deckt sich mit dem des *Austempering*, wird jedoch für Stähle geringerer Härtpbarkeit oder für Werkstücke mit großen Querschnitten angewendet u. benutzt 2 Warmbäder; zum Unterschied gegenüber dem üblichen *Bainitisieren* könnte man dieses Verf. *Zweibad-Bainitisieren* nennen; die Temp. des 1. Bades wird so weit wie möglich erniedrigt, z. B. auf die des *Ms-Punktes*, so daß sich einer der Temp. entsprechende Menge *Martensit* bildet; das 2. Bad weist die

für den betreffenden Stahl zweckmäßigste *Bainitinisierungstemp.* auf, um den verbliebenen *Austenit* zu *Bainit* verfallen zu lassen. Da zur sinnvollen Begriffsbildg. auch die Bezeichnungen der Umwandlungsvorgänge u. der Gefüge klar gestellt werden müssen, schlägt Vf. vor, die im Bereich der *Zwischenstufe* (im *Bainitbereich*) gebildeten u. bislang zusammenfassend als *Zwischenstufengefüge* bezeichneten Gefüge in *Bainit*, *Unterbainit* (*lower-Bainit*, *bainit inférieure*) u. *Überbainit* (*upper-Bainit*, *bainit supérieure*) zu unterscheiden u. die Bezeichnungen der sich in der *Perlitstufe* bildenden Gefüge *voreutektoider* oder *vorperlit.* *Ferrit*, *voreutektoider Cementit*, die eutektoiden Zerfallsprodd. *Perlit*, *Sorbit* u. *Troostit* sowie die ebenfalls eutektoide Gefügestart der Perlitstufe *Granulit* beizubehalten. Ferner wird auf die Asymptoten der *S-Kurven* eingegangen. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 127—28. April 1948. Gerlafingen, Gesellschaft der Ludwig von Roll-schen Eisenwerke.) 112.6408

Leonard D. Jaffe und Donald C. Buffum, *Anlaßsprödigkeit unlegierter Stähle*. Untersucht wurden unlegierter Stahl mit 0,47(%)C, u. legierter Stahl mit 0,39 C, 0,79 Cr, 1,26 Ni u. 0,02 Mo. Beide Stähle wurden ohne u. nach Versprödungsbehandlung durch 50 std. Glühen bei 460° einer Kerbschlagzähigkeitsprüfung zwischen -200 u. +20° unterzogen. Kennzeichen für die Anlaßsprödigkeit ist der Übergang vom Dehn- zum Sprödbbruch. Es zeigte sich, daß auch unlegierter Stahl zur Anlaßsprödigkeit neigt, u. daß durch Legieren das Auftreten von Anlaßsprödigkeit lediglich verzögert nicht aber vermindert oder gar verhindert werden kann. (Metals Technol. 15. Nr. 8. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2482. 1—6. Dez. 1948, ref. nach Iron Coal Trades Rev. 158. 512. 11/3. 1949. Watertown, M., Watertown Arsenal Labor.) 470.6408

Wilhelm Bischof und Lieselotte Böttger, *Einfluß von Chrom, Mangan, Kohlenstoff und Phosphor auf die Anlaßsprödigkeit und Warmversprödung von Stahl*. Untersucht wurden Hochfrequenz-Stähle mit 0,01—0,61(%) C, 0,04—0,5% Si, 0,04—3,2% Mn, 0,012—0,159 P, 0,025—0,43 S u. 0—11,9 Cr. In P- u. C-armen Stählen mit niedrigem Mn-Geh. haben Cr-Gehh. bis zu 12% keinen Einfl. auf die Anlaßsprödigkeit oder auf den Abfall der Kerbschlagzähigkeit nach Langzeitglühen bei 500°. Durch Zulegieren von C, Mn oder P wird in Cr-Stählen Anlaßsprödigkeit oder Langzeitversprödung bewirkt; dabei hat auch der Cr-Geh. insofern einen Einfl., daß von etwa 1—1,5% Cr an die Versprödung zunächst bis zu einem Tiefstwert der Kerbschlagzähigkeit bei 3—5% Cr zunimmt, bei weiter steigendem Cr-Geh. bis etwa 12% aber wieder geringer wird. Mn wirkt von etwa 1—1,5% ab auch in C- u. P-armen Stählen versprödend. In Cr- u. Mn-Stählen wird die Versprödung durch steigenden C-Geh. bis etwa 0,3% C verstärkt, worauf der Einfl. des C-Geh. wieder zurück geht. Diese Wrkg. ist bei reinen Cr-Stählen schwächer als bei den Mn-Stählen. Ein höherer P-Geh. wirkt auch in C- u. Mn-armen Cr-Stählen versprödend. Die Versprödungsgeschwindigkeit bei Cr-Stählen wird durch P, Mn u. C vergrößert, wobei P am stärksten u. C am schwächsten wirkt. In P- u. C-haltigen Cr-Stählen geht die Versprödung durch längeres Glühen bei 500° wieder zurück, bei Mn-Stählen ist dies nur bei höheren C-Gehh. der Fall. Die Brinell-Härten sind in dem nichtversprödten u. dem Zustand nach einer Versprödungsbehandlung entweder etwa gleich oder nach der Behandlung oft sogar tiefer. Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 29—44. 1948. Dortmund.) 112.6410

Wilhelm F. Kaiser, *Verhalten von Zinn und Antimon beim Altmittel-Bessemeren*. Nach ausführlichem Überblick über die theoret. Grundlagen der Verflüchtigung von Sn u. Sb beim Verblasen von *Rotguß* oder *Bronze* im Konverter wird auf die Verteilung der beiden Metalle in den Schmelzprodd. u. die sie beeinflussenden Faktoren eingegangen. Die unmittelbare Sn-Ausbeute im Flugstaub, die bei etwas über 50% liegt, läßt sich nach den heutigen Erkenntnissen auf über 70% nur durch beträchtlich erhöhten Koksverbrauch u. lange Blasezeiten steigern. Außerdem wird dabei der Schlackenanteil geringer. Die Frage, ob die Nachteile dieser Arbeitsweise durch die Vorteile aufgehoben werden, läßt sich nur durch längere Betriebsverss. klären. — Beim Sb muß versucht werden, die Menge des aus dem Kreislauf (Konverterschlacke-Schachtofenmetall) zu entfernenden Metalls durch Steigerung des Sb-Geh. in der absetzbaren Schachtofenschlacke zu erreichen. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 78—85. März 1949. Aachen.) 271.6442

A. Beck, *Aufarbeitung des Leichtmetallschrotts*. — C. 1948. II. 119. (Arch. Metallkunde 2. 181—85. 1948. Aug. 15. Nov.) 271.6442

André Caillon, *Gießen von Leichtmetalllegierungen in Sandformen*. Es werden konstruktive Vorschläge gemacht, die ein ruhiges Einfließen des Metalls in die Gießform ermöglichen u. damit zu einer Vermeidung von Schaumstellen, Oxydanhäufungen, Mikrolunkern u. anderen Fehlstellen im Gußstück führen. (Revue Aluminium Appl. 26. 3—13. Jan. 1949. Fonderies Montupet.) 271.6442

Otto-Hermann Schütze, *Die Antimonlage der Herzog-Juliusshütte*. Die Herkunftsorte u. die Zus. der verhütteten Sb-Erze werden besprochen. Nach einem Überblick über die metallurg. Verff. der Sb-Gewinnung werden sodann die einzelnen Arbeitsgänge beim Verhütten oxyd., sulfid.-arsenfreier u. sulfid.-arsenhaltiger Rohstoffe beschrieben, wie sie auf der HERZOG JULIUSHÜTTE seit 1944 entwickelt werden. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 103—09. Juli 1948. Unterharzer Berg- u. Hüttenwerke GmbH, Herzog Juliusshütte.) 118.6448

W. Wendt, *Schmelzen von Antimon*. Überblick über die europäische Entw. beim Schmelzen von Antimon im Schachtofen. Eingehende Angaben über den augenblicklichen Stand u. über eine neuzeitliche Anlage. (Metal Ind. [London] 73. 303—05. 15/10. 1948. 329 bis 330. 22/10. 1948.) 112.6448

W. W. Werschinski und W. N. Dubow, *Automatisches Schweißverfahren unter einer Flußmittelschicht von elektrisch getriebenen Verbindungen*. Beschreibung einer als Schweißpistole bezeichneten, von Hand geführten elektr. Schweißvorrichtung. (Автоматическое Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 2. 25—26. Febr.) 310.6506

J. F. Baker und J. W. Roderick, *Erforschung des Verhaltens geschweißter starrer Rahmenwerke*. Berichtet wird über Knickverss. an verschied. Trägern aus π - u. Flach-eisen aus niedriglegierten Stählen von etwa 42 kg/mm² Festigkeit mit 0,15—0,18 C, 0,07 Si, 0,016—0,031 P, 0,024—0,034 S, 0,5—0,79 Mn, 0,05—0,13 Cr, 0—0,52 Ni, die durch angeschweißte Flacheisen so belastet wurden, daß außer der Druckbelastung in Längsrichtung eine einfach- bzw. doppeltgekrümmte Verbiegung entstand. (Trans. Inst. Weld. 2. 110r—21r. Dez. 1948.) 393.6506

—, *Über das Leitendmachen von nichtmetallischen Gegenständen zum Zwecke der Elektroplattierung*. Nach einem Bericht von A. H. STUART haben nur die chem. Versilberung u. die Graphitierung eine prakt. Bedeutung. Neben der Reinheit des Graphites u. der Nichtausflockbarkeit ist die Teilchengröße für die Größe des elektr. Widerstandes maßgebend. Ein solcher Graphit (Größe bis zu 8 μ) kann mit W. u. mit 3% einer Kresol-Formaldehyd-Emulsion angerührt werden. Trocknung bei 130° oder Lufttrocknung ca. 4 Stdn. Vorverkupferung in saurem Bad bei 0,2 A/dm². (Metalloberfläche 3. 21—22. Jan. 1949.) 382.6514

E. G. Kominek, *Behandlung erschöpfter galvanischer Bäder*. Beim Neutralisieren der Abfall-Lsgg. bis pH 7 können nicht alle Metalle ausgefällt werden. Die tox. Metalle Cu, Ni, Zn oder Fe lassen sich erst bei pH 8,5—9,0 als Hydroxyde weitgehend ausfällen. Bes. ist die vollständige Entfernung von Cu u. Cr anzustreben. Da 6-wertiges Cr nicht als Hydroxyd ausgefällt werden kann, ist es vorher zu 3-wertigem Cr zu reduzieren. Als Reduktionsmittel eignet sich bes. NaHSO₃. Cyanide, die sehr giftig sind, sind restlos zu entfernen. Dies gelingt durch Ansäuern der Bäder zur Bldg. von HCN, die dann durch Belüften ausgetrieben wird, oder durch Chlorieren. Eingegangen wird ferner auf die notwendigen Einrichtungen, die Schlammbehandlung u. die Verwertung der anfallenden Produkte. (Metal Finish. 47. Nr. 3. 56—62. März 1949.) 118.6514

C. E. Heusser und L. M. Morse, *Elektrolytische Reinigung von Nickelelektrolyten*. Es wird von der Erfahrung Gebrauch gemacht, daß alle Verunreinigungen an Fremdmetallen durch Elektrolyse entfernt werden können. Mit 0,4 A/dm², einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm/min u. eng gestellten Anoden u. Kathoden wird in der Praxis gearbeitet. Selbst Zn u. Cr (als Cr^{III}) lassen sich auf diese Weise beseitigen. Die beste chem. Entzinkung erfolgt bei pH 6,5 mit frisch hergestelltem Nickelcarbonat. (Metal Ind. [London] 72. 6—8. 13. 1948. Metalloberfläche 3. 17—19. Jan. 1949.) 382.6520

John R. Fisher jr., *Korrosionsschutz durch Auftragen einer flüssigen, zinkhaltigen Überzugsmasse*. Der gleiche Korrosionsschutz wie durch Zn-Überzüge kann bei Metallgegenständen durch Auftragen (Spritzen, Streichen, Tauchen) der fl., Zn-haltigen Überzugsm. „Zincilate“, deren Zus. nicht näher angegeben ist, erreicht werden. Es werden 3 verschied. Arten dieses Korrosionsschutzmittels hergestellt, solche die nach dem Auftragen bei 300—700° F (150—370° C) erhitzt werden, ferner lufttrocknende Massen, die in 10 Min. fest werden u. nach 24 Stdn. hart sind, u. schließlich solche, die in 3—5 Min. an der Luft vollständig trocknen. Eine bes. Vorbehandlung der Metalloberfläche ist, außer der üblichen Reinigung, vor dem Auftragen nicht erforderlich. (Steel 124. Nr. 17. 80—82. 25/4. 1949. Newport News, Va., Industrial Metal Protectives, Inc.) 118.6522

—, *Die Korrosion von Metallen. Der Einfluß von Inhibitoren*. Berichtet wird über die Feststellungen von T. P. HOAR, daß an Metallen anod. u. kathod. Prozesse auch ohne die Ggw. von edleren Metallen stattfinden. Inhibitoren unterstützen den kathod. Prozeß infolge Adsorption. Die meisten Inhibitoren haben mehr anod. als kathod. Wir-

kung. Es besteht eine Abhängigkeit von der Konzentration. Als Beispiel eines guten Inhibitors bei der Korrosion von Ölleitungen durch Wasseransammlungen wird Nitrit (sicherer als Chromat) genannt bei p_H 6—9. (Iron Coal Trades Rev. 158. 402. 25/2. 1949.) 382.6538

W. Machu, *Über den Einfluß von Kolloiden auf die Korrosion durch Wasser in Warmwasserversorgungs- und Heizungsanlagen.* Es wurde der Einfl. verschied. Kolloide, wie Wasserglasg., Gelatine, Agar-Agar, Stärke, Heu- u. Kräuterabkochungen sowie Gerbstoff in dest. W. u. Leitungsw. auf die Korrosion von Eisen bei 60° untersucht. Eine ausreichende Schutzschichtbildung ergab sich bei einem Zusatz von 3% fl. Wasserglas u. bei einem Zusatz von 0.01% Gerbstoff u. 0.1% Alkali. In Lsgg. von Gelatine, Agar-Agar u. Stärke war der Angriff stärker als in dest. Wasser. Dieser ungünstige Einfl. wird durch Zusatz von Alkali nur teilweise aufgehoben. Abkochungen von Heu u. Kräutertee führten zwar anfangs zur Bldg. einer Schutzschicht, die sich aber bald wieder ablöst u. dadurch die weitere Korrosion des Eisens ermöglicht. (Arch. Metallkunde 3. 71—76. Febr. 1949.) 118.6538

W. Murray, *Bemerkung über die Zubereitung, Aufhängung und Prüfung von Korrosionsproben.* Vorgeschlagen werden das Aufhängen der Korrosionsproben mittels eines Hakens, der aus dem zu untersuchenden Metall hergestellt ist, u. völliges Eintauchen der Proben in eine mit 90° F (32° C) warmem W. gefüllten Behälter, der nur an einer Stelle mit der Atmosphäre in Verb. steht, wobei das W. durch eine Pumpe umgewälzt u. automat. auf Temp. gehalten wird. (J. Iron Steel Inst. 158. 200. Februar 1948. Liverpool Borax Co., Ltd.) 310.6540

Frank N. Speller, *Korrosionsprüfung für die Marine.* Es wird ein Überblick über die Arbeiten der KURE BEACH Korrosionsuntersuchungsstelle gegeben über das Verh. von Eisen-, Stahl- u. Fe-Legierungen, von Cu-, Ni u. ihren Legierungen u. von Leichtmetallen in der Atmosphäre u. im Wasser. (Blast Furnace Steel Plant 36. 950—53. Aug. 1948.) 382.6540

* **Magyar Állami Vas-Acellés Gépgyárak**, *Sintern von feinkörnigen Eisenerzen oder eisenhaltigen Industrieabfällen.* Durch Mischen mit bei der Bauxitbehandlung anfallendem Rotschlamm, Trocknung bei 50—150° u. Sintern bei 1100—1300° wird ein zu verhüttendes Sinterprod. gewonnen. (Ung. P. 138 237, ausg. 2/1. 1948.) 835.6301

H. A. Brassert & Co., New York, N. Y., übert. von: **Herman A. Brassert**, Washington, Conn., V. St. A., *Eisen- und Stahlgegenstände* (Fertigprod. oder Halbzeug) werden hergestellt aus pulverförmigen Fe-Oxyden, die unter der Agglomerier- oder Sintertemp. red. u. noch bei der Reduktionstemp. zu flachen Briketten gepreßt werden. Mehrere dieser Brikette werden aufeinander gelegt u. diese Stapel werden dann auf Schweißtemp. erhitzt, so daß die Metallteilchen mindestens teilweise aufeinander verschweißen. In diesem Zustand werden die Brikette gewalzt, gepreßt oder geschmiedet. — Zeichnungen. (A. P. 2 457 861 vom 14/5. 1943, ausg. 4/1. 1949.) 802.6391

John P. Riott, Pittsburgh, Pa., *Eisenschwammerzeugung* durch Red. von Fe-Oxyden mit Kohle oder Koks im Drehofen bei Temp. von ca. 2000° F (1093° C) wird beschleunigt durch Zusatz eines Alkalialuminats, z. B. des Na-, K- oder Li-Aluminats in einer Menge von 0,5—5% des Fe-Erzes. Beispiel: 200 (Teile) Walzensinter, 150 Gießereikoks u. 7 feingemahlene Na-Aluminat werden in einem Drehofen bei 1950° F (1065° C) ca. 40 Min. behandelt, wobei eine Red. von 95% erzielt wurde. Ohne Aluminatzusatz wäre die doppelte Zeit erforderlich gewesen. (A. P. 2 462 900 vom 30/9. 1946, ausg. 1/3. 1949.) 802.6301

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: **Erwin C. Handwerk** und **George T. Mahler**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Kontinuierliche Gewinnung von Zink in stehenden Retorten.* Die Zn-Dämpfe werden in einem Kondensator niedergeschlagen, in dem sich ein Bad aus fl. Zn befindet, von dem ein Teil durch eine mechan. Vorr., z. B. eine waagerechte, schnell umlaufende Schaufelwelle, ständig gegen die Kondensatordecke geschleudert wird, so daß der Kondensationsraum dauernd von einem dichten Schleier aus Zn-Tröpfchen erfüllt ist. Die Zinkstaubbildung wird erheblich herabgesetzt (von 7—15% auf 1,5—2,5). Der Betrieb der Zn-Gewinnung gestaltet sich so, daß man auf die peinliche Herabsetzung der Zn-Staubbildung keine Rücksicht zu nehmen braucht. Es ist z. B. nicht mehr erforderlich, im oberen Teil der Retorte ein unbeheiztes Bett aus Koks oder Erzbriketten vorzusehen, in dem ein Teil des Zn zu fl. Metall kondensiert wird, um die abströmenden Gase u. Dämpfe von Zn-Staub freizuhalten. Durch Beheizung auch dieses Teils der Retorte wird der Durchsatz erheblich gesteigert. Außerdem kann man am unteren Retortenende größere Luftmengen einblasen, um einen Teil des Koks zur Verbesserung der Heizwrkg. zu verbrennen. (A. P. 2 457 552 vom 17/1. 1946, ausg. 28/12. 1948.) 818.6427

New Jersey Zinc Co., New York., N. Y., V. St. A., übert. von: **Stanley Robson**, Bristol, England, *Kondensator für Zinkdämpfe*, bes. solche, die in stehenden Retorten oder elektrottherm. erzeugt wurden. Ein Teil der Dämpfe wird in einem mit Prallplatten ausgestatteten Kondensator bei einer Temp. niedergeschlagen, bei der eine Bldg. von Zn-Staub unbedingt vermieden wird. Das abströmende Zn-Dampf-Gasgemisch leitet man in einen zweiten Kondensator, an dessen Boden sich ein Zn-Bad befindet, von dem ein Teil durch eine mechan. Einrichtung (waagerechtes Schaufelrad) ständig gegen die Kondensatordecke geschleudert wird, so daß der Raum mit einem Sprühregen von fl. Zn erfüllt ist, durch den das Zn-Dampf-Gasgemisch hindurch muß. Dabei wird das Zn prakt. frei von Zn-Staub niedergeschlagen. Zweckmäßig arbeitet man mit einem zweiteiligen Kondensator, dessen Teile sich nur durch die in ihnen aufrecht erhaltene Arbeitstemp. unterscheiden. Im 1. Teil, der von dem Zn-Dampf-Gasgemisch zuerst durchströmt wird, beträgt die Temp. des Zn-Bades $> 500^{\circ}$, während sie im 2. nur wenig über dem F. des Zn, z. B. bei ca. 420° , liegt. Das fl. Zn wird nur dem 2. Teil entnommen, so daß es bei höherer Temp. vergossen werden kann. Die Temperaturregelung in den beiden Kondensatorteilen geschieht durch die Isolierung der Kondensatorwände. (A. P. 2 457 551 vom 14/1. 1947, ausg. 28/12. 1948. E. Prior. 12/3. 1946.) 818.6427

General Electric Co., übert. von: **Sidney O. Fisher**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Warmfeste Nickellegierung* besteht aus 5–7(%) Co, 4–6 Cr, 10–14 Fe, 16–18 Mo, 5–7 W, Rest Ni. Ein etwaiger C-Geh. soll $< 0,15$, ein etwaiger S-Geh. $< 0,05$ betragen. Zur Desoxydation u. Verbesserung der Gießbarkeit kann die Legierung außerdem 0,75 bis 1,75 Mn u. 0,5–1,25 Si enthalten. Sie läßt sich sowohl in Sand als auch in Kokillen vergießen. Beispiel: Eine Legierung mit 6 Co, 5 Cr, 12 Fe, 17 Mo, 6 W, 0,75 Si, 0,15 C, 0,05 S u. 52 Ni hatte, in Sand vergossen, bei Raumtemp. eine Festigkeit von 63 kg/mm^2 u. eine Dehnung von 20%. Bei 815° betragen diese Werte 42 kg/mm^2 bzw. 20%. Bei Kokillenguß aus der gleichen Legierung lagen die entsprechenden Werte bei 73,5 bis $101,5 \text{ kg/mm}^2$ u. 15% (Raumtemp.) bzw. $45,5 \text{ kg/mm}^2$ u. 15% (815°). — Durch Glühen bei 1200 – 1300° u. langsames Abkühlen werden die Festigkeitswerte bei n. u. hohen Temp. stabilisiert u. gleichzeitig die Sprödigkeit bei Raumtemp. vermindert. Außerdem sind die Legierungen durch Ausscheidungshärtung vergütbar (2std. Glühen bei 1100 bis 1200° , Abschrecken u. Anlassen bei 800 – 900°). (A. P. 2 460 817 vom 5/5. 1942, ausg. 8/2. 1949.) 818.6435

Manganese Products Inc., übert. von: **John R. Allen** Seattle, Wash., V. St. A., *Aufarbeitung von silicatischen Manganerzen*, in denen Mn in 2- u. 4-wertiger Form enthalten ist. Man behandelt die Erze bei 25 – 30° u. einem p_{H} von 1–3 mit SO_2 u. H_2SO_4 gleichzeitig oder nacheinander. Nach Entfernung der Gangart wird die Lsg. zur Abscheidung der gelösten SiO_2 u. a. Verunreinigungen bei 65 – 100° mit ungelöschtem oder gelöschtem Kalk, Kalkstein oder dgl. bis auf ein p_{H} von 4,5, bis höchstens 5,2 gebracht (um ein Ausfallen von Mn zu verhindern). Durch das hierbei ausgefällte CaSO_4 wird gelöste SiO_2 mitgerissen. Ein Teil des Fe wird durch beschränkte Belüftung oder Oxydationsmittelzusatz als Hydroxyd gefällt. Aus der gereinigten Lsg. wird dann Mn abgeschieden. (A. P. 2 451 647 vom 21/12. 1944, ausg. 19/10. 1948.) 818.6437

Mellon Institute of Industrial Research, Pittsburgh, übert. von: **Richard D. Hoak**, Mount Lebanon Township, Allegheny County, Pa., V. St. A., *Nasse Gewinnung von Mangan aus Erzen*, bes. solchen, die Mn in einer Menge enthalten, daß die übliche schmelzfl. Gewinnung nicht lohnend ist, z. B. aus Erzen mit 5–20% Mn. Die Erze werden mit einer wss. sauren FeSO_4 -Lsg. [Beizablauge mit 10–20(%) FeSO_4 u. 0,5–10 H_2SO_4] gelaugt. Zur Entfernung des SO_4 -Ions setzt man der erhaltenen MnSO_4 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lauge CaCl_2 zu u. entfernt das abgeschiedene Ca-Sulfat, das eine rein weiße Farbe besitzt u. sich zur Herst. von Gipsmörtel, Füllstoffen oder dgl. eignet. Dem MnCl_2 u. FeCl_3 enthaltenden Filtrat setzt man CaCO_3 -Schlamm in einer Menge zu, daß der p_{H} -Wert auf 3–4 ansteigt. Dabei fällt Fe als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus, das für Farbzwecke oder als Hochfenzuschlag verwendet werden kann. Aus der verbleibenden Lsg. wird bei Luftabschluß $\text{Mn}(\text{OH})_2$ durch Zugabe von Kalkschlamm bei einem p_{H} von 8,5–10 gefällt. Der $> 60\%$ Mn enthaltende getrocknete Nd. eignet sich zur Herst. von Ferromangan. (A. P. 2 462 499 vom 27/9. 1947, ausg. 22/2. 1949.) 818.6437

Joseph Reich, Tel Aviv, Palestina, *Herstellung von Dentallegierungen* unter Verwendung von Abfällen. Abfälle von Walzlegierungen für zahnärztliche Zwecke mit ca. 25–30(%) Pd, 5–10 Au u. 60–70 Ag, die wegen ihres hohen F. (1200 – 1300°) in zahnärztlichen Laboratorien im allg. nicht eingeschmolzen werden können, werden in ca. der gleichen bis zur doppelten Menge in eine fl. Legierung eingetragen, die bei ca. 1000° schm. u. aus ca. 20,8 Ag, 2,1 Au, 43,7 Cu, 2,1 Ni, 27,1 Pd, 2,1 Pt u. 2,1 Zn besteht. Die neue Legierung mit einem F. zwischen 1000 – 1100° ist bes. für Klammern u. Brücken

geeignet. Zur Aufnahme von Weißgoldabfällen mit einem F. von $> 1000^{\circ}$ benutzt man eine Legierung aus ca. 6 Ag, 60 Au, 20 Cu, 2 Ni, 8 Pd, 2 Pt u. 2 Zn. In allen Legierungen kann Zn durch die gleiche Menge Cd, Sn oder Bi ersetzt werden. (A. P. 2 460 595 vom 25/5. 1945, ausg. 1/2. 1949. Palestinens. Prior. 26/6. 1944.) 818.6461

J. Bishop & Co. Platinum Works, übert. von: William W. Matlack, Malvern, und George M. Hickey, Pa., V. St. A., *Herstellung nahtloser Kanülen für subcutane Injektionen aus einer homogenen Platinlegierung* aus 8—20% Ru, Rest Pt. Barren aus der Legierung werden durch Schmieden, Warm- u. Kaltwalzen auf Bleche mit einer Dicke von ca. 0,5 mm verarbeitet, die man zu Rohren biegt u. an der Kante ohne Anwendung von Loten u. Schweißmitteln stumpf zusammenschweißt. Nach einem Glühen bei mindestens 1090° bringt man das Rohr durch Hämmern u. Ziehen über einem Dorn u. anschließendes Ziehen durch eine Düse auf die gewünschten Abmessungen. Die Kanülen besitzen hohe Härte u. Steifigkeit, ohne spröde zu sein. Sie lassen sich, ohne Schaden zu leiden, durch Glühen an offener Flamme sterilisieren. (A. P. 2 454 172 vom 27/2. 1941, ausg. 16/11. 1948.) 818.6465

P. R. Mallory & Co., Inc., übert. von: Franz K. Hensel, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Herstellung mikroporöser Metallüberzüge*, bes. von Lagerfuttern. Der Grundkörper (z. B. aus Stahl) wird mit einem angeossenen, angelöteten oder im Walzschweißverf. aufgetragten dünnen Überzug aus einer Zn oder Cd enthaltenden Legierung (z. B. Messing) versehen, in nichtoxydierender Atmosphäre u. bei vermindertem Druck ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ at) so weit erhitzt, daß das Zn bzw. Cd ganz oder zum Teil verdampft. Es entsteht ein feinporöses Überzugsgefüge, das mit schmierenden Stoffen, wie Öl, Pb, Sb, Ta, Lagerweißmetall usw. imprägniert werden kann. (A. P. 2 450 339 vom 17/9. 1943, ausg. 28/9. 1948.) 835.6517

Crimora Research and Development Corp., Crimora, Va., übert. von: James H. Jacobs, Boulder City, Nev., V. St. A., *Ablösen galvanischer Mangan-Niederschläge*. Auf rostfreien Stahlkathoden erzeugte galvan. Mangan-Ndd. werden in einem Vakuumofen bei ca. 340 mm Hg-Druck 15 Min. bis 2 Stdn. auf ca. 350° erhitzt u. hierauf von der Unterlage abgelöst. (A. P. 2 458 908 vom 13/11. 1944, ausg. 11/1. 1949.) 834.6517

* Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges & Camargue, *Anodische Oxydation von Aluminium und Al-Legierungen*. Die Al-Gegenstände werden in einem Bade mit Gleich- oder Wechselstrom elektrolysiert, das 3—70% H_2SO_4 von 60° Bé u. 1—20% HCl enthält, wobei die letztere auch durch Alkali- oder Erdalkalichloride ersetzt werden kann. Die auf diese Weise erzeugte Oxydschicht ist sehr elast.; das Verf. eignet sich deshalb bes. zum Auftragen einer Isolierschicht auf Drähten aus Al u. Al-Legierungen. (E. P. 597 049, ausg. 16/1. 1948.) 805.6531

Walter Baukloh, Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Metallurgie. Ein Lehrbuch. Berlin: Akademie-Verlag, 1949. (XV + 304 S. m. Abb. u. Zahlentaf.) 4^o Best. u. Verl. Nr. 2019/1 = Scientia Chimica. Bd. 1. DM 20,—.

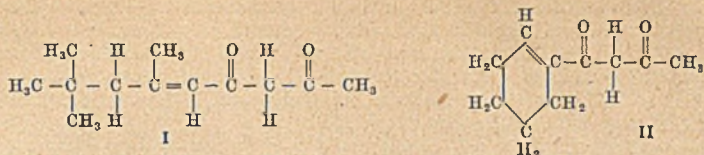
IX. Organische Industrie.

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Charles W. Scaife, Harold Baldoek und A. E. Wilder Smith, *Nitroolefine*, die 3—8 C-Atome enthalten, oder ihre Polymeren erhält man aus den gesätt. aliphat. Mononitronitraten, in denen die Nitro- u. Nitratgruppen an benachbarte C-Atome gebunden sind u. die mit der Nitrogruppe verbundenen C-Atome noch mit mindestens einem H-Atom verknüpft sind, durch Einw. von bas. Hydroxyd, Carbonat oder Bicarbonat. — 4,92 (g) in $15\text{ cm}^3 H_2O$ suspendiertes $O_2NCH_2C(ONO_2)(CH_3)_2$ versetzt man langsam unter Rühren bei 15° mit 1,21 NaOH in $50\text{ cm}^3 H_2O$. Extrahiert man nach $\frac{1}{2}$ Stde. mit $CH_3COOC_2H_5$, so erhält man $1,85 O_2NCH:C(CH_3)_2$. In ähnlicher Weise kann aus $20 CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CHONO_2$ 5,4 $CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot C(NO_2) \cdot CH$ erhalten werden. (E. P. 596 303, ausg. 1/1. 1948.) 813.523

* Bozel-Maletra, Soc. industrielle de produits chimiques, *Katalytische Herstellung von Aldehydderivaten*. Die Polymerisation von CH_3CHO oder seinen Homologen oder die Rk. von CH_3CHO oder seinen Homologen mit einem Alkohol wird unter Verwendung eines katalyt. wirkenden neutralen NH_4 -Salzes, wie NH_4 -Chlorid, -Sulfat oder -Oxalat, im Verhältnis 0,2—0,5 g NH_4 -Salz pro g-Mol. CH_3CHO , durchgeführt. (E. P. 597 128, ausg. 19/1. 1948.) 813.580

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Alva C. Byrns, Los Altos, Calif., V. St. A., *Darstellung olefinischer 1,3-Diketone*. Als Ausgangsstoff dienen Mono-

oder cycl. Olefine, die mit Diketonen in Ggw. von ZnCl₂, BF₃ oder konz. H₂SO₄ zur Rk. gebracht werden. Nach den Beispielen wird ein ungesätt. 1.3-Diketon der Formel I aus



Diisobutylen u. Diketen u. ein ebensolches der Formel II aus Cyclohexen mit Diketen in Ggw. von konz. H₂SO₄ bei nicht mehr als 100° F erhalten. (A. P. 2 453 619 vom 2/8. 1944, ausg. 9/11. 1948.) 823.030

* **United States Industrial Chemicals, Inc.**, übert. von: **Sylvan Ellis Forman**, *Acetylpropylchlorid*. Durch Erhitzen von wss. HCl u. α-Acetylbutyrolacton (I) unter Rückfluß erhält man 3-Acetylpropylchlorid (II). — Ein Gemisch von 450 cm³ 38%ig. HCl, 500 cm³ H₂O u. 512 g I erhitzt man in einem mit einer Fraktionierkolonne, einem Kondensator u. Abscheider ausgerüsteten Kolben. Das Kondensat besteht aus W., HCl u. II. W. u. HCl kehren in den Kolben zurück, während II kontinuierlich abgezogen wird. Man erhält II, Kp.₂₀ 71–72°, in 88,5%ig. Ausbeute. (E. P. 601 803, ausg. 12/5. 1948.) 813.644

* **Camille Dreyfus**, übert. von: **Joseph E. Blutwarth**, **Samuel B. Jeffries jr.** und **Max O. Robson**, *Elektrolytische Herstellung von Bernsteinsäure*. Tetramethylenoxyd kann in wss. H₂SO₄-Lsg. elektrolyt. zu Bernsteinsäure oxydiert werden. Man löst davon 50 (Gewichtsteile) in ca. 950 5%ig. H₂SO₄ u. bringt die Lsg. in den Anodenraum; in den Kathodenraum 300 W. + 50 H₂SO₄ u. läßt darauf bei 60–80° einen Strom von 3,9–4 Volt 45 Stdn. lang einwirken. Die Bernsteinsäure wird aus dem Anolyten als Ba-Salz ausgefällt. Die aus dem Anodenraum entweichenden Dämpfe werden in einem Rückflußkühler kondensiert. (Can. P. 450 353, ausg. 3/8. 1948.) 805.695

E. I. du Pont de Nemours & Co. und **William John Amend**, V. St. A., *Katalytische Oxydation, besonders von Ketonen* der allg. Formel R·CO·R', in der R einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest, u. R' einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest bedeuten, oder R u. R' als Glieder eines nichtaromat. Kernsyst. miteinander verbunden sind, in fl. Phase mittels eines O₂ enthaltenden Gases, gek. durch die Verwendung eines Katalysators, der aus dem Gemisch eines Mn-Salzes, wie Mn-Acetat, -Propionat, -Isobutytrat, -Chlorid, -Nitrat, mit einem Erdalkalisalz, wie Acetat, Propionat, Isobutytrat, Chlorid, Nitrat von Ba, Sr, Ca oder auch Mg besteht. Bevorzugt werden Mn- u. Ba-Acetat. Wird Cyclohexanon (I) nach diesem Verf. zu Adipinsäure (II) oxydiert, so entsteht als Zwischenprod. die Aldehydcarbonsäure der Zus. OHC·(CH₂)₄·COOH. — Die Anwesenheit inerter Lösungsmittel erhöht die Ausbeute an Ketonen erheblich. — Z. B. gibt man in einen Al-Behälter von 4000 cm³ Inhalt 2000 g eines Gemisches, das 600 g I, 1397 g Essigsäure (III) u. 0,066 (Gew.-%, bezogen auf III) Mn-Acetat u. 0,155 Ba-Acetat enthält, erhitzt auf 80° u. leitet 3 Stdn. Luft mit einer Geschwindigkeit von 274 (Voll.) pro Vol. Fl. u. pro Stde. (n. Temp.- u. Druckbedingungen) durch. Stündliche Ausbeute an II: 45,9 g. (F. P. 929 902 vom 27/6. 1946, ausg. 12/1. 1948. A. Prior. 13/8. 1941.) 832.698

* **American Cyanamid & Chemical Corp.**, *Kontinuierliche Herstellung von Cyanwasserstoff*. Ca(CN)₂ wird kontinuierlich mit H₂O aufgeschlämmt u. in 4 Min. einem Generator zugeführt, in dem eine Mineralsäure, vorteilhaft H₂SO₄ von 63° Bé, zugegeben wird. Nicht-kondensierte Gase werden einem Waschverf. unterworfen u. die freigemachte HCN zurückgeführt. Die erzeugte HCN wird kondensiert. 4 Min. ist die krit. Zeit, um die Bldg. von Azulminsäure, C₄H₆ON₅, zu vermeiden. (E. P. 599 606, ausg. 17/3. 1948.) 813.1004

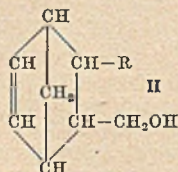
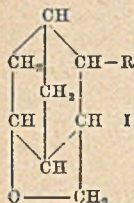
* **Ralph L. Evans**, *Cyclische Harnstoffe* der Zus. R¹N. C(: O) . NR⁸ . CR⁶R⁷ . C(CR⁴R⁵)_n . R²R³, worin R¹—R⁸ H oder Alkyl u. n 0 oder 1 bedeutet oder, wenn n 0 ist, R², R³, R⁶, R⁷ zusammen mit den mit ihnen verbundenen C-Atomen einen Benzolring bilden, können durch Behandlung eines Diamins der Zus. R¹NHCR²R³(CR⁴R⁵)_n·CR⁶R⁷NHR⁸ mit CO₂ bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck hergestellt werden. (E. P. 603 160, ausg. 10/6. 1948.) 813.1054

Standard Oil Development Co., übert. von: **Charles E. Morrell**, **Westfield**, und **Leland K. Beach**, **Moutainside**, N. J., V. St. A., *Oxydation von aromatischen Verbindungen*. Man kann mehrbas. aromat. Säuren u. Säureanhydride in guter Ausbeute erhalten, wenn man teilweise oxydierte Alkylbenzole, z. B. o-Toluylsäure (I) in Dampfform zusammen mit Luft bei Temp. von 275–550° mit einer Kontaktzeit von 0,05–0,9 Sek. über einen

Katalysator schiekt, der durch Imprägnieren von Silicagel oder Al₂O₃-Gel mit Metall-oxiden der Gruppen V, VI oder VIII des period. Syst., bes. aber V₂O₅, u. anschließendem Erhitzen auf 700—1200° erhalten werden kann. — So erhält man aus 1 Mol I durch Oxydation mit 100 Mol Luft bei ca. 450° in Ggw. eines V₂O₅-Katalysators über 85 (Mol.-%) Phthalsäureanhydrid (II) keine I u. nur Spuren von Maleinsäureanhydrid (III), während unter den gleichen Verhältnissen mit o-Xylol als Ausgangsverb. nur 67 II u. 7 III u. mit Naphthalin als Ausgangsverb. 76 II u. 8 III erhalten werden. (A. P. 2 443 832 vom 30/3. 1946, ausg. 22/6. 1948.) 813.1660

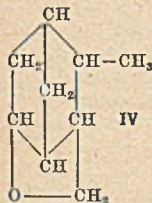
* Skogsägarnas Olje-Aktiebolag, übert. von: K. J. Karrman, *Aminoretene*. Reten (1-Methyl-7-isopropylphenanthren) wird sulfoniert u. einer Alkalischmelze unterworfen. Das erhaltene Oxyreten wird mit einem acylierenden Mittel, wie Eisessig, u. einem NH₄-Salz, wie NH₄Cl, vorteilhaft bei 200—300° unter einem Druck von 10 kg/cm², erhitzt u. das in 100%ig. Ausbeute entstandene (Acylamino)-reten in bekannter Weise entcycliert. (Schwed. P. 120 656, ausg. 20/1. 1948.) 813.2760

Resinous Products & Chemical Co., Del., übert. von: Herman A. Bruson, Rydal, und Thomas W. Riener, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Cyclische Äther* der allg. Zus. I erhält man durch Erhitzen ungesätt. polycycl. Alkohole



der allg. Zus. II, worin R H, eine niedrige Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe bedeutet, bei 70 bis ca. 150° mit sauren Kondensationsmitteln, wie Mineralsäuren, organ. Sulfonsäuren, Bortrifluorid oder seinen komplexen Verbb., oder oberflächen-sauren Tonen, wie „Tonsil“, „Floridin“, „Frankonit“ usw. — Die erhaltenen inneren Äther sind für pharmazeut. Zwecke verwendbar. Sie haben einen eincolartigen Geruch, sind ähnlich wie Menthol für

Inhalationszwecke verwendbar u. können auch als *Plastifizierungsmittel* dienen. — 50 (g) 2.5-Endomethylen-1.2.5.6-tetrahydrobenzylalkohol (III) (erhältlich durch Erhitzen von Allylalkohol mit Cyclopentadien oder Dicyclopentadien bei 175—200° im Autoklaven) erhitzt man 5 Stdn. unter Rückfluß u. schnellem Rühren mit 500 15%ig. H₂SO₄. Durch Dampfdest. des Reaktionsgemisches erhält man 24 des kristallinen inneren Äthers, C₈H₁₂O, F. 100 bis 105° unter Sublimieren, Kp.₇₆₅ 172°, lösl. in PAc., A., Bzl. oder Chlf., aber nicht sehr lösl. in Wasser. In ähnlicher Weise wird III mit den Katalysatoren BF₃ · O(C₂H₅)₂, 15%ig. HCl u. 20%ig. Phosphorsäure in den gleichen Äther übergeführt. — Ein Gemisch von 124 III u. 50 „Tonsil“, „Floridin“ oder „Terrana“ erhitzt man in einem Destillierkolben u. kondensiert die entstehenden Dämpfe. Man erhält W. u. den gewünschten Äther in einer Ausbeute von 80 g. In ähnlicher Weise erhält man aus dem 6-Methyl-2.5-endomethylen-1.2.5.6-tetrahydrobenzylalkohol den entsprechenden Äther von der Zus. IV, farblose Fl., Kp.₁₇ 75° (A. P. 2 440 220 vom 6/11. 1945, ausg. 20/4. 1948.) 813.2870



* Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, *Halogenalkylamidine* erhält man durch Behandlung eines Oxyamidins mit einem Veresterungsmittel (SOCl₂ oder PCl₅), das einen Alkohol in einen Halogenwasserstoffester überzuführen vermag. — Durch Behandlung von HOCH₂C(:NH)NH₂ · HCl mit SOCl₂ erhält man so ClCH₂C(:NH)NH₂ · HCl, F. 104 bis 106°. Ferner können die folgenden Verbb. erhalten werden: 2-(Chlormethyl)-imidazolin-HCl, F. 203—204°; α-Chlor-N-phenylacetamidin-HCl, F. 150—151°; α-Chlor-N.N-pentamethylenacetamidin-HCl, F. 176°; 2-(1-Chloräthyl)-imidazolin-HCl, F. 213—214°; 2-(1-Chlorisopropyl)-imidazolin-HCl, F. 198°; 2-(3-Chlorpropyl)-imidazolin-HCl, F. 146—148°; 2-(α-Chlorbenzyl)-imidazolin-HCl, F. 164—165°. (E. P. 596 663, ausg. 8/1. 1948.) 813.3092

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: David G. Jones und John G. M. Brenner, *Herstellung halogenierter Pyranverbindungen*. Durch Umsetzen von 2.3-Dihydro-pyran (I) u. seinen Derivv. mit Halogen oder Halogen abgebenden Verbb., wie tert.-C₄H₉OCl oder BrCH₂NO₂, mit ROH oder RONA (R = Alkyl bis zu 6 C-Atomen) in Ggw. einer bas. Substanz erhält man 2-Alkoxy-3-halogenetertetrahydropyran u. ihre Derivate. — Führt man 4,5 Liter Cl₂ unter 10° in Ggw. von 40 g CaCO₃ in 16,8 g I gelöst in 280 cm³ CH₂OH ein, so erhält man 2-Methoxy-3-chlortetrahydropyran, Kp.₂ 38—40°, n_D²⁰ = 1,4576. In ähnlicher Weise gibt man 4 Liter Cl₂ zu 19,7 g 5-Chlor-2.3-dihydropyran in 75 cm³ CH₂OH in Ggw. von 30 g Na₂CO₃ u. erhält nach dem Filtrieren u. Destillieren 2-Methoxy-3.3-dichlortetrahydropyran, Kp.₂ 40—42°. — Mit Br₂ in 3%ig. methylalkoh. Lsg. kann man 2-Methoxy-3-brom-3-carbomethoxytetrahydropyran, Kp.₂₀ 138°, F. 253—254°, erhalten. (E. P. 598 080, ausg. 10/2. 1948.) 813.3222

* John I. Jones, *Trennen von 3-Picolin, 4-Picolin und 2.6-Lutidin*. 3-Picolin, 4-Picolin u. 2.6-Lutidin werden in die Hydrohalogenide übergeführt u. in dieser Form durch Krystallisation u. Dest. abgeschieden. Aus dem Gemisch der HCl-Salze wird 2.6-Lutidin-HCl durch Krystallisation aus A. abgetrennt u. der Rückstand dann unter vermindertem Druck einer fraktionierten Dest. unterworfen. Dabei dest. 3-Picolin-HCl bei 195—196° in prakt. reiner Form über. (E. P. 598 036, ausg. 9/2. 1948.) 813.3324

* Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, *N-Substituierte 3-Oxypiperidine*. Durch Behandlung von N-substituiertem Tetrahydrofurfurylamin mit Halogenwasserstoff erhält man unter Ringsprengung einen halogenierten Aminoalkohol, der mit Alkali das N-substituierte 3-Oxypiperidin ergibt. — 11,5 (g) N-Methyltetrahydrofurfurylamin, Kp.₃ 40°, u. 8 CH₃COOH behandelt man bei 70—90° mit 17 wasserfreiem HBr u. versetzt nach mehreren Stdn. bei 100° mit 10 cm³ H₂O u. dann bei 0° mit 25 cm³ wss. NH₃. Durch Zugabe von festem KOH scheidet sich ein Öl ab, das getrocknet u. dest. *3-Oxy-1-methylpiperidin*, Kp.₁₅ 79°, D₁₆ 0,9635, n_D¹⁶ = 1,4695, ergibt. *1-Äthyl-3-oxypiperidin* (I), Kp.₁₃ 95°, u. *1-Propyl-3-oxypiperidin*, Kp.₅ ca. 77°, D₁₅ 0,9712, n_D¹⁵ = 1,4589, kann in ähnlicher Weise hergestellt werden. — 9,6 I kann auch in ähnlicher Weise aus 16 N.N-Diäthyltetrahydrofurfurylamin erhalten werden. Durch das Zusetzen von NH₃ erhält man einen kryst. Nd., der in H₂O gelöst u. mit überschüssigem KOH behandelt wird; beim Kochen wird CH₂:CH₂ entwickelt, u. die Dest. des abgeschiedenen Öls ergibt I. Behandelt man I mit C₆H₅COCl, so erhält man *3-Benzoxy-1-äthylpiperidin*, F. 204—205°. — Durch 4std. Erhitzen von 10 1-Chlor-4.5-epoxypentan (II) (aus KOH u. 1.5-Dichlor-2-pentanol) u. 4,5 C₂H₅NH₂ bei 100° im geschlossenen Rohr erhält man ebenfalls I. C₆H₅NH₂ u. II ergibt *1-Phenyl-3-oxypiperidin*, Kp.₁₆ 76°. — 8,5 I kann auch durch 4std. Erhitzen von 31 1.5-Dichlor-2-pentanol (aus HCl, Tetrahydrofurfurylalkohol u. einer Spur CH₃COOH bei 90—100°) u. 29 (C₂H₅)₂NH bei 100° erhalten werden. Das Reaktionsgemisch wird in W. gelöst, die erhaltene Lsg. mit KOH gesätt., erhitzt, bis die Entw. von CH₂:CH₂ aufhört u. das ausgeschiedene Öl destilliert. (E. P. 598 390, ausg. 17/2. 1948.) 813.3360

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: Karl H. Engel, Teaneck, N. J., V. St. A., *Trennung von Chinolin aus Gemischen mit anderen Stickstoffbasen*, bes. mit Isochinolin u. Chinaldin, in Form des sauren Phosphats (C₉H₇NH₃PO₄) durch Zusatz von H₃PO₄ in wss. Medium, wobei das *Chinolinphosphat* ausgefällt wird. — Ein Basengemisch (Kp. 236,6—237,8°), welches 91,5 (%) Chinolin, 4 Isochinolin, 5 Chinaldin u. ca. 4 andere Stickstoffbasen enthält, wird in W. suspendiert u. mit 85% ig. H₃PO₄ allmählich verrührt. Dabei löst sich das Chinolin. Die Lsg. wird auf 20° unter Rühren gekühlt. Dabei scheidet sich das *Chinolinphosphat* (C₉H₇N · H₃PO₄) in feinen Krystallen aus. Das abgetrennte Krystallprod. wird mit W. von 10° gewaschen u. danach in heißem W. gelöst u. mit Wasserdampf behandelt, um die anhaftenden KW-stoffreste zu entfernen. Anschließend wird das Phosphat mit wss. NaOH zers. u. das freigemachte *Chinolin* abgetrennt u. destilliert. Es ist 98,2% ig. (A. P. 2 456 774 vom 27/6. 1945, ausg. 21/12. 1948.) 808.3378

Wolfgang Langenbeck, Einführung in die organisch-technische Chemie. Dresden, Leipzig: Steinkopff. 1949. (102 S.) gr. 8° DM 9.—

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

P. Hassmann, *Die Affinität der Naphthole der AS-Reihe und ihre Auswirkung für die Färberei*. Beschreibung der Wechselbeziehungen zwischen der Affinität der Naphthole der AS-Reihe u. der prakt. Arbeitsweise, den erzielten Echtheiten u. dem Farbstoffverbrauch. Die substantiven Naphthole werden in der Garn- u. Apparatefärberei, die nicht-substantiven in der Stückfärberei u. bei kontinuierlicher Arbeitsweise bevorzugt. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 3. 433—35. Dez. 1948. Leverkusen, Bayerwerk.) 285.7020

—, *Neue Farbstoffe und Hilfsmittel*. Prodd. der PLÜSS-STAUER A. G., Oftringen: *OMYA C* (Druckschrift Nr. 108), ein kationakt. Weichmacher für Cellulose- u. Kunstfasern; *OMYA SW* (Nr. 107), ein Sequenziermittel für bi- u. trivalente Metallionen zum Färben mit härte- u. metallempfindlichen Farbstoffen; *OMYA L* (Nr. 103), ein Netzmittel aus verestertem Ricinusöl; *OMYA KSA* (Nr. 102), ein Alkylarylsulfonat auf der Basis Naphthalin; *OMYA P* (Nr. 101), Kondensationsprod. auf der Basis Cocosfettsäure, Waschmittel; *OMYA PS* (Nr. 106), Waschmittel, kombiniert aus P-Marke mit Polyphosphat; *OMYA KS* (Nr. 104), ein Färbe- u. Appreturöl mit 30 Gewichts-% Ricinolsäure. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 89. März 1949.) 285.7020

F. A. Hamm und J. J. Comer, *Untersuchungen an Abdrücken von gefärbtem Nylon*. Die Krystallgröße von Farbstoffen auf Textilfasern liegt meistens unterhalb der Auflösungs-grenze des Lichtmikroskops. Die Arbeit beschäftigt sich mit elektronenmkr.

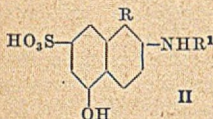
Unterss. von gefärbtem Nylon. Die hierfür erforderlichen Muster werden durch Abdruck der gefärbten Originalnylonfaser auf eine dünne Kieselsäureschicht hergestellt. Die elektronenmkr. Unterss. lassen sich an diesen Abdrücken in gleicher Weise wie an der gefärbten Nylonfaser durchführen. Die Anwendung dieser Technik sowie die Ergebnisse der Unterss. werden besprochen. — 23 Abbildungen. (Analytic. Chem. 20. 861—104. Sept. 1948.) 104.7020

F. A. Hamm und J. J. Comer, *Untersuchungen an Abdrücken von gefärbtem Nylon.* — *Ergänzung.* (Vgl. vorst. Ref.) Fehlerberichtigung. (Analytic. Chem. 20. 985. Okt. 1948.) 104.7020

Durand et Huguenin A. G., *Das Färben von Nylon.* Einige Chromfarbstoffe sind geeignet, um Nylon (I) sehr echt zu färben, wenn man bei 90° arbeitet (auf geschlossenen Jiggern oder Haspelkufen). Färbvorschrift: Man geht in das Bad [2—4% Ameisensäure (80%) u. Farbstoff] bei 40° ein, treibt in 20—30 Min. auf 90° u. färbt 15 Minuten. Es folgt Zugabe von 2—5% H₂SO₄ 66° Bé. Man färbt ½—¾ Stdn. weiter u. fügt 1% NH₄SCN u. 2% Chromkali zu u. färbt ¾ Stdn. weiter. Alsdann wird gespült, neutralisiert, 15 Min. bei 90° mit 5 g Seife geseift, gespült u. getrocknet. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 3. 312. Sept. 1948. Basel.) 285.7020

* *Allgemeine Kunstsjide Unie N. V., Färben von Kunstseide.* Werden in einem Spinnkopf zu einem Kuchen aufgewickelte Fäden gewaschen u. in dieser Form behandelt, so können keine gleichmäßigen Färbungen erzielt werden. Man kann dem abhelfen, indem man mit Wasserdampf vollständig gesätt. Luft bei 40° u. einem Überdruck von 30—70 cm W. durch den Spinnkuchen drückt, bevor man ihn der weiteren Behandlung des Waschens usw. unterwirft. (Holl. P. 60 674, ausg. 16/2. 1948.) 813.7021

* *Sandoz Ltd., Cu enthaltende Azofarbstoffe für Baumwolle und regenerierte Cellulose* erhält man durch Kuppeln von tetrazotierten 4,4'-Diamino-3,3'-dialkoxybiphenylen mit 1-Naphtho-3,6,8-trisulfonsäure (I) u. mit einer Verb. der allg. Zus. II, worin R H oder —N=N-Aryl u. R¹ H, Alkyl, Aryl oder Acyl bedeutet, u. Behandeln der erhaltenen Farbstoffe mit Cu-Salzen. — Die erhaltenen Farbstoffe besitzen ein ausgezeichnetes Ziehvermögen u. färben Baumwolle u. regenerierte Cellulose in licht-, wasser- u. waschechten klaren blauen Tönen. — Die Herst. von folgenden Farbstoffen, die mit einer wss. Lsg. von CuSO₄ in NH₃ behandelt werden, ist beschrieben: I ← *Bianisidin* (III) → 6-anilino-1-naphthol-3-sulfonsaures Na; I ← III → 6-(p-toluidino)-1-naphthol-3-sulfonsaures Na, 6-(4-methoxyanilino)-1-naphthol-3-sulfonsaures Na, 6-benzamido-1-naphthol-3-sulfonsaures Na oder 5-phenylazo-6-amino-1-naphthol-3-sulfonsaures Na. — Wird ein Überschuß von Cuprammoniumlsg. zur Bldg. der Komplexverb. verwendet, so wird die Azogruppe in o-Stellung zur NH₂-Gruppe zum Triazol oxydiert u. dabei die Lichtechtheit der Farbstoffe verbessert. (E. P. 597 130, ausg. 19/1. 1948.) 813.7053



Imperial Chemical Industries Ltd. und Mardecari Mendoza, England, *Herstellung neuer Trisazofarbstoffe* der allg. Formel P—N=N—B—N=N—M—N=N—A, in der P den Rest eines 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons, das am Phenylrest eine Sulfonsäuregruppe trägt, u. noch andere Substituenten, wie Halogen oder Alkyl, aufweisen kann; B den Rest von *Benzidin* (I); M den Rest eines m-Phenylendiamins, gegebenenfalls mit Substituenten, die zweimalige Kupplung mit einem diazotierten Amin nicht verhindern; u. A den Rest einer prim. Aminoarylsulfonsäure bedeuten. Man kuppelt tetrazotiertes I in saurem Medium mit 1 Mol. eines 1-Sulfo-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons, wie 1-(2'- oder 3'- oder 4'-Sulfo)-phenyl-, 1-(4'-Sulfo-2'-methyl)-phenyl-, 1-(2'-Sulfo-4'-methyl)-phenyl-, 1-(2'-Chlor-5'-sulfo)-phenyl- oder 1-(2'.5'-Dichlor-4'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (IV), u. die entstehende Diazoazoverb. in alk. Medium mit 1 Mol. einer Monoazoverb., die sich bei der Kupplung von äquimol. Mengen einer diazotierten prim. Arylamino-sulfonsäure, wie *Anilin-2-* oder *-3-* oder *-4-sulfonsäure*, *-2,5-disulfonsäure*, *1-Naphthylamin-4-* oder *-5-* oder *-6-* oder *-7-sulfonsäure*, *-3,6-* oder *-4,6-disulfonsäure*, *2-Naphthylamin-6-* oder *-7-sulfonsäure*, *-3,6-* oder *-6,8-disulfonsäure*, u. eines m-Phenylendiamins, wie *m-Phenylendiamin* (II) oder *m-Toluyldiamin* (VI), in saurem Medium bildet. Die Farbstoffe färben Leder in echten, gleichmäßig orangebraunen Tönen. — Beispiele: I → 1-(4'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (III) → [Anilin-2,5-disulfonsäure (V) → II]. — I → III → (Sulfanilsäure → II). — I → IV → (V → II). — I → IV → (Naphthionsäure → II). — I → 1-(4'-Sulfo-2'-methyl)-3-methyl-5-pyrazolon → (Metanilsäure → VI). (F. P. 930 341 vom 8/7. 1946, ausg. 22/1. 1948. E. Prior. 19/7. 1945.) 832.7055

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

Wolfgang Ehrenberg, *Zur Benennung der Farben*. Prakt. Vorschläge zur Benennung u. Bezeichnung von Farben u. Farbnuancen bes. in abgekürzter Buchstabenform, beispielsweise weißlich gelbgrün bis gelblich weiß: w z G — z W. Es soll auf diese Weise möglich sein, die ganze Vielfalt der Farbeindrücke mit einigen wenigen Zeichen zu benennen. Dem Vorschlag kommt besondere prakt. Bedeutung, wie z. B. für die Lack- oder Anstrichindustrie, zu. (Farbe u. Lack 54. 300—10. Dez. 1948.) 104.7088

—, *Farben aus Bronze und Aluminium*. In dieser Monographie werden an sich bekannte Regeln zur Herst. von Bronze- u. Aluminiumlackfarben wiedergegeben. Als Wichtigstes seien erwähnt: Möglichst niedrige SZ. des Bindemittels, Pb-Sikkative sollen vermieden werden, der Geh. von Holzöl begünstigt das Feuer der Lackfarben. Als Verdünnungsmittel eignen sich aliph. u. aromat. KW-stoffe, bes. geeignet ist Terpentinöl. Die Viskosität soll bei Verwendung von Bronzepulver 0,5—1 u. bei Bronzepasten 0,75—1,25 Poises betragen. Pigmentgeh. bei Al-Pulver 200 g, bei Al-Paste 250 g auf 1 Liter Lack, bei Goldbronzen 200—400 g per kg fertige Farbe. Um höchsten Glanz u. größtes Feuer der Farben zu erhalten, sollen Pigment u. Bindemittel erst kurz vor Gebrauch gemischt werden. Daher wird empfohlen, beide in getrennten Gefäßen auf den Markt zu bringen. (Chim. Peintures 12. 72. Febr. 1949.) 437.7090

—, *Flotationsverfahren zum Anstrich von Gasbehältern mit Wasserabschluß*. In Gasbehältern der CONSOLIDATED EDISON CO. OF NEW YORK dienen die Wasserflächen als Träger zur Übertragung von Anstrichfarbe auf die zu streichenden Flächen. (Amer. Paint J. 33. 41. 7/2. 1949.) 253.7092

C. A. Landfermann, *Anstrichtrocknung mit gasbeheizten Strahlungstrocknern*. Für die Ultrarottrocknung kann sowohl der elektr. Strom als auch Gas verwendet werden. Bei Gas benutzt man Platten, die mit Leuchtflammenbrennern auf 100—500° erwärmt werden. Das entspricht einer Strahlungsintensität von 1—5 μ . Die eigentliche Trocknung der Teile erfolgt von innen her. Die günstigsten Voraussetzungen für die Strahlungstrocknung sind dann gegeben, wenn die Anstriche so aufgebaut sind, daß sie die Strahlungsenergie gut durchlassen u. die beim Gas etwas höhere Temp. gut aushalten, ohne Glanz u. Farbe einzubüßen. Ein Nachteil der gasbeheizten Strahler gegenüber den elektr. Strahlern ist die lange Anheizzeit von 20—30 Minuten. (Metalloberfläche 3. 14—16. Jan. 1949. Karlsruhe.) 382.7092

—, *Herstellung von Lackrol C*. Beschreibung über die Herst. u. Verwendung in der Lackindustrie (Rezepte). (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 20. Jan. 1949.) 340.7116

—, *Einiges über Swanlac*. Bei der Herst. des Swanlacs aus Rohschellack werden durch Oxydation fast alle Weichharze ausgeschieden, so daß eine Art gebleichter Schellackextrakt entsteht, der dem n. Schellack überlegen ist. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 2. 248—49. Sept./Okt. 1948.) 340.7116

J. E. Fullard, *Das Verarbeiten von Kongo-Kopal-Harz im offenen Kessel*. Nach einem Überblick über die Eigg. u. Zus. des in Belg.-Kongo gefundenen fossilen Kopalharzes wird seine Überführung in eine lösl., für Lacke, Farben u. Überzüge geeignete Form durch Erhitzen im offenen Kessel auf 310—365° beschrieben. Auf Grund eigener Unters. wird an zwei Beispielen die zweckmäßigste Temperaturführung zur Herst. eines Harzes bestimmter SZ. u. gewünschter Eigg. dargestellt. Als wesentlicher Vorgang bei der Wärmebehandlung werden Rkk. angenommen, die analog der von SUTTON (Paint Manufact. 17. [1946.] 12) beschriebenen Umwandlung der in pflanzlichen Ölen unlösl. Agathinsäure bei höherer Temp. in die lösl. Nor-Agathinsäure oder Iso-Nor-Agathinsäure verlaufen. Diese Annahme erklärt die Abspaltung von CO₂, die Verminderung der SZ., JZ. u. VZ. bei der Crackung u. die Löslichkeit des gecrackten Harzes in pflanzlichen Ölen. (South African ind. Chemist 2. 183—87. Okt. 1948. Pretoria, S. A. Bureau of Standards, Paint Division.) 468.7166

D. J. van Wijk, *Einleitung zum Gespräch über von Naturstoffen abgeleitete Kunststoffe*. Betrachtungen über die Bezeichnung der von Naturstoffen abgeleiteten Kunststoffe. Der Unterschied zwischen diesen u. den vollsynthet. Kunststoffen wird besprochen u. ein Schema über mittel- u. unmittelbar von Naturstoffen sich ableitende Kunststoffe gegeben. 1. Acajouharz: Das aus Acajounußchalen gewonnene, 80% Cardanol u. 20% Cardol enthaltende Öl ergibt durch Behandlung mit einem Aldehyd ein Kunstharz, Acajouharz, das gegen Alkalien u. Öle beständig ist u. zur Auskleidung chem. Geräte u. als Überzug von Geweben verwendet wird. 2. Ligninharze: Die in Holzabfällen, Sägemehl, Stroh usw. vorhandene Lignocellulose wird teilweise hydrolysiert, worauf in Explosionskammern

oder Mühlen die holzartigen Fasern vom Lignin getrennt werden. Durch Polymerisation des Lignins entsteht ein Kunstharz, Ligninharz, über dessen Bedeutung die Meinungen geteilt sind. 3. Fiber: Durch Hydrolyse von Baumwollfasern oder Papier mit $ZnCl_2$ -Lsgg., Waschen u. Pressen in Stäbe, Röhren, Platten usw. wird die in der Elektrotechnik viel verwendete Fiber gewonnen. 4. Kunststoff aus Sojabohnenmehl: Er wird aus gleichen Teilen Phenolformaldehydharz, Holzmehl u. extrahiertem Sojabohnenmehl hergestellt u. meist als Preßpulver geliefert. 5. Mycalex: Es wird bereitet, indem ein Gemisch von gemahlenem Glimmer mit Pb-Borat auf den F. von Glas erhitzt u. nach dem Abkühlen zu einem Preßpulver gemahlen wird. Die elektrotechn. u. therm. Eigg. sind sehr gut. (Chem. Weekbl. 44. 14—15. 10/1. 1948.) 397.7176

S. K. Moxness und Jerome Formio, Vorwärmung mit Dampf bei der Härtung von Kunstharzen. Die Vorwärmung von Phenolharzen mit Dampf vor der Härtung statt trockener Wärme ermöglicht die Anwendung geringerer Drucke bei der Härtung u. ist außerdem sparsamer. Sie erweicht außerdem das Material schneller u. stärker. Die Schrumpfung desselben ist dem Feuchtigkeitsgeh. direkt proportional, so daß sie sich durch Regelung des letzteren genau bestimmen läßt. Nachteile der Dampfvorwärmung ergeben sich nur bei der Herst. von elektr. Isoliermaterial, da die dielektr. Eigg. durch zu hohen Feuchtigkeitsgeh. etwas vermindert werden. Technik des Verf. u. App. zur genauen Dosierung der Feuchtigkeit werden ausführlich beschrieben. (Mod. Plastics 25. 107—09. 112. Mai 1948. Minneapolis, Minn., Minneapolis Honeywell Regulator Co.) 121.7178

A. D. Tujew, Zur Frage der wasserbindenden Eigenschaften und der Quellung des Kunststoffes AKR-7. Zur Prüfung, ob der Kunststoff AKR-7 (Polyacrylverb.) sich als Material für Zahnprothesen eignet, wurde die Quellfähigkeit in verschied. Lsgg. sowie das Bindungsvermögen für W. untersucht. Die Quellung hängt stark von der Art der Lsg. u. der Temp. ab. Sie war bes. groß in 40—90%ig. Sprit, in wss. Lsgg. jedoch bedeutend geringer. In dest. W. war sie größer als in NaCl- u. HCl-Lösungen. Dazwischen lagen die Ergebnisse mit Zucker- u. Essigsäurelösungen. Mit steigender Temp. beobachtete Vf. einen Rückgang der Quellung in allen wss. Medien (ausgenommen in verd. Sprit). Das Wasserbindevermögen betrug maximal 2%. Die Veränderung der äußeren Form durch den Quellungs Vorgang, bes. wichtig für die Verwendung als Prothesenmaterial, war unbedeutend. Ebensovienig war eine merkliche Beeinflussung der Haftfähigkeit festzustellen. Weitere Unters. sind zur Prüfung der Eignung von AKR-7 für Zahnprothesen erforderlich. (Стоматология. [Stomatologie] 1948. Nr. 2. 43—48. Molotow, Staatl. Inst. für Stomatologie, Kursus für physikal. Chem., Labor.) 415.7186

N. Ss. Lomtewa, Zur Frage der baktericiden und bakteriostatischen Eigenschaften von Methylmethacrylat. I. Mitt. Im Rahmen der Prüfung des Kunststoffes AKR-7 auf Eignung als Material für Zahnprothesen untersuchte Vf. seine antibakterielle Wrkg. auf *Staphylococcus aureus*. I besteht aus dem monomeren Methylmethacrylat (II), dem Polymethylmethacrylat (III) u. einigen Zusätzen, wie Farbstoff, Zinkoxyd, Benzoylperoxyd. I unterdrückt deutlich das Wachstum von *Staph. aureus* auf Fleisch-Pepton-Agar; die Mischung von II + III besitzt nur eine unbedeutende Hemmwrkg., u. III hat keinen merklichen Einfl. auf seine Entwicklung. In vitro tötet II bereits nach 10 Min. Staphylokokken ab, nicht dagegen das Polymere III. Die auf den Zähnen, im Eiter u. in Zerfallsprod. gehedende Bakterienflora wird durch II in der Entw. gehemmt u. abgetötet, II + III wirken schwächer, u. III ist ohne Einfluß. Die baktericide Eig. von II u. seine Fähigkeit, aus dem fl. in den festen Zustand übergehen zu können, lassen seine Verwendung für die Behandlung u. Füllung von Wurzelkanälen als prüfungswert erscheinen. (Стоматология [Stomatologie] 1948. Nr. 2. 48—52. Kasan, Stomatolog. Inst., Lehrstuhl für Orthopäd. Stomatologie u. Lehrstuhl für Mikrobiologie.) 415.7186

H. von Euler, H. Hasselquist, U. Lööv und S. Edelö, Weichmachungsmittel aus Phlobaphenfraktionen der Pyrolyse von Kiefernrinde. Die Pyrolyse von Kiefernborke bei 185 bis 360° liefert Phlobaphene, die denen ähnlich sind, die durch Extraktion der Borke mit organ. Lösungsmitteln früher bereits hergestellt wurden. Sie enthalten u. a. Ester des Brenzcatechins (I) mit gesätt. u. ungesätt. höheren Fettsäuren (C_{10} — C_{22}), von denen die Säure $C_{19}H_{37}COOH$ kryst. erhalten werden konnte. — Die bei 15 mm Hg-Druck zwischen 100 u. 160° überdestillierenden Phlobaphenfraktionen eignen sich als Plastifizierungsmittel für Polyvinylchlorid. Ihre Wrkg. entspricht ca. derjenigen des Dimethylphthalats. Die isolierten I-Ester sind dagegen als Weichmacher nicht brauchbar. — Bei der Wasserdampfdest. der Phlobaphene wird ein Öl gewonnen, aus dem *trans-4-Methylcyclohexanol*-(I) (3,5-Dinitrobenzoylderiv., Nadeln aus Bzl. + PAc., F. 138,5—140°; Phenylisocyanat, $C_{14}H_{19}O_2N$, Krystalle aus A., F. 126,5—127,5°) abgetrennt werden kann. — Zum Vgl. mit den Estern des Pyrolyseprod. wurden folgende Ester aus I u. den entsprechenden

Säurechloriden synthetisiert: *Monostearinsäureester* von I, $C_{23}H_{40}O_3$, F. 78,5—79,5°; *Distearinsäureester* von I, $C_{42}H_{74}O_4$, Krystalle aus Methanol, F. 53,5—59,5°; *Monoarachinsäureester* von I, $C_{26}H_{44}O_3$, Krystalle aus PAc., F. 82—83°; u. *Diarachinsäureester* von I, $C_{46}H_{82}O_4$, Nadeln aus Methanol, F. 53,5—54,5°. Die Ester ähneln den I-Estern der Phlobaphene in bezug auf FF., Löslichkeit, Farbbrk. u. chem. Verhalten. (J. Arvid-Hedvall Festschrift 1948. 169—76. 18/1. Stockholm, Univ.) 132.7186

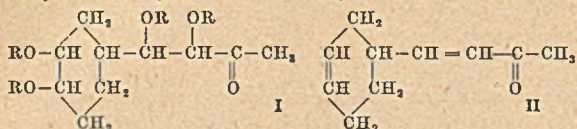
Rolf Buchdahl und H. K. Nason, *Meßtechnische Probleme bei der Verarbeitung plastischer Massen*. Im ersten Teil der Arbeit werden verschied. Verformungsarten hochpolymerer Stoffe allg. erörtert. Drei unterschiedliche Arten der Verformung sind möglich, nämlich n. elast., hochelast. u. plast. Verformung. Die verschied. Konstanten, die diese Vorgänge kennzeichnen, sind der Elastizitätsmodul, die Erholungszeiten u. der Viscositätskoeffizient. Wenn eine veränderliche Kraft auf das Material einwirkt, muß die Abhängigkeit der Elastizitätsmoduli u. des Fließvermögens als Funktion der Frequenz in Rechnung gesetzt werden. Die Beziehung zwischen den Fließkoeffizienten u. den Molekular-Eigg. wird behandelt unter besonderer Würdigung der Theorie von EYRING. Im zweiten Teil der Arbeit werden verschied. Verff. zur Messung des Fließvermögens plast. Systeme für ein großes Konsistenzgebiet beschrieben. Der Aufgabe, Materialkonstanten zu erhalten, die unabhängig von den verwendeten Instrumenten sind, ist besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Da der Viscositätskoeff. der meisten hochpolymeren Systeme nicht nur eine Funktion der Temp., sondern auch der Zeit, der Schwerkraft u. der Vorgeschichte ist, ist es wichtig, eine genaue Kenntnis der FließEigg. zu erlangen, um eine zuverlässige Beziehung zwischen diesen u. der Verarbeitbarkeit zu erhalten. Im Schlußteil wird gezeigt, wie die FließEigg. die Verarbeitbarkeit plast. Systeme beeinflussen u. zu einem gewissen Grade bestimmen. Mangels genügender quantitativer Werte können nur qualitative Angaben gemacht werden. Ausführlich behandelt werden Spritzen, Verformen, Kalandern u. Überziehen. (Ind. Engng. Chem. 40. 642. April 1948.) 164.7192

Gerhard Zeidler und Hildegard Schuster, *Die Bestimmung von Trikresylphosphat*. 0,5—1 g des Lackes in Fe-Tiegel von ca. 80 cm³ Inhalt, 20—40 cm³ 2 n Kalilauge dazu + 3 g $NaCO_3 + KNO_3$ oder $NaNO_3 + 1$ g MgO. Durchrühren, Eindampfen auf dem Wasserbade unter Rühren, dann Glasstab mit Filterpapier reinigen, dieses in den Tiegel eindampfen, Erhitzen mit großer Flamme, Lösen in W., Best. der Phosphorsäure im Filtrat. Prüfung auf Kresol u. Butanol gesondert. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 7—8. Jan. 1949.) 340.7206

Hermann Hofmeier, *Die Flüchtigkeit der Weichmachungsmittel und ihre Prüfung*. Vf. behandelt die Prüfung der Flüchtigkeit am Weichmacher selbst mit Hilfe der *Brabender Schnellwasserbestimmer* bei 70° unter Aufnahme von Verdunstungskurven wie auch am fertigen Kunststoffplastifikat einmal nach DIN 92111 unter Aufnahme von Gewichtsverlustkurven, stellt aber fest, daß die Temp. zu niedrig u. die Verdunstungsgeschwindigkeit zu gering ist, um prakt. brauchbare Weichmacherprüfung durchzuführen, u. führt deshalb im *Brabender-Schnellwasserbestimmer* bei 70° einige Verss. durch u. nahm Gewichtsverlustkurven auf. Ergebnisse der Unterss. werden diskutiert. (Kunststoffe 38. 235—37. Nov. 1948.) 447.7210

K.-H. Hauck, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Aushärtungsgrades härtpbarer Kunstharzpreßstoffe*. Zur Kennzeichnung des Aushärtungsgrades härtpbarer Kunstharzpreßstoffe wurde die Beobachtung herangezogen, daß bei Messung ihrer Dickenänderung unter einer bestimmten Belastung bei steigender Temp. nach anfänglich gleichmäßiger Wärmeausdehnung plötzlich eine Schrumpfung eintritt, die bei weiterer Erwärmung der Probe wieder in eine gleichmäßige Ausdehnung übergeht. Das Ausmaß der Schrumpfung ist ein Kriterium für den Aushärtegrad der Probe. Die Schrumpfung fällt mit zunehmender Aushärtung auf Null ab. Zur Durchführung der Messung wird ein Preßteil beliebiger Gestalt im Ofen mit gleichmäßiger Temperatursteigerung langsam erwärmt. Die Probe liegt auf einem festen Stempel auf u. wird von oben mit einem beweglichen Stempel belastet, der gleichzeitig die Wärmeausdehnung der Probe auf einen drehbaren Spiegel außerhalb des Ofens überträgt, der seinerseits ein paralleles Lichtbündel auf eine Photozelle reflektiert. Der erzeugte Photostrom ist abhängig von der Lichtmenge, die sich mit der Drehung des Spiegels ändert. Die Dickenänderung der Probe kann demnach direkt an einem Milliampereometer abgelesen werden (Abb.). Versuchsergebnisse. Selbst bei Preßstoffen mit geringem Harzgeh. (Typ 41) u. bei weit fortgeschrittener Aushärtung wurden ebenso gute Resultate erhalten wie bei der Unters. nur wenig gehärteter Gießharzproben. Vorteilhaft ist die zerstörungsfreie Prüfung. (Kunststoffe 38. 99—103 Mai/Juni 1948. Stadthagen.) 253.7214

Celanese Corporation of America, übert. von: Joseph E. Blutworth, Corpus Christi, Tex., und Donald P. Easter, Washington, D. C., V. St. A., *Äther des 1-(3.4-Dioxy-cyclohexyl)-1.2-dioxybutanons* der allg. Zus I, worin R Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl



bedeutet, u. die als *Plastifizierungsmittel* u. zur Herst. höhermol. Verb. verwendet werden können, erhält man durch Veräthern des durch Oxydation von β -(Δ^3 -Tetrahydrophenyl)-vinylmethylketon (II) herstellbaren mehrwertigen Alkohols 1-(3.4-Dioxy-cyclohexyl)-1.2-dioxybutanon (III). Durch Methylieren von III mit Dimethylsulfat in wasserfreiem Ae. u. in Ggw. von metall. Na erhält man so *1-(3.4-Dimethoxycyclohexyl)-1.2-dimethoxybutanon*. (A. P. 2 446 570 vom 19/9. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 813.7126

General Electric Co., übert. von: Ralph G. Flowers und Leola W. Flowers, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Polymerisieren von Vinylphenoxithinen* wie *3-Vinylphenoxithin* (F. 39,5 bis 41°) in der M., in Lsg., Emulsion oder Suspension mit Polymerisationsbeschleunigern, wie BF₃, BF₃-Ätherat, SnCl₄, SbCl₅, Peroxyden, Luft, O₂, O₃, Halogen, Halogensäuren, Licht, akt. Kohle, Cu. Die Polymeren ähneln Polystyrol, besitzen aber einen wesentlich höheren Erweichungspunkt. Sie dienen als *Firnis* u. *Imprägniermittel* u. eignen sich wegen ihres niedrigen Verlustfaktors als Dielektrika in Kondensatoren, für selbsttragende Filme u. als Überzüge auf Papier u. Glasgewebe. (A. P. 2 449 527 vom 20/5. 1947, ausg. 14/9. 1948.) 811.7187

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: William H. Willert, Paterson, N. J., V. St. A., *Herstellung von Gegenständen aus kristallinen Vinylidenchloridpolymeren und Dichlor-2.3-butadien-(1.3)-polymeren*. Die Polymeren werden zunächst zu Platten oder Blöcken geformt u. einer beliebigen ungerichteten Kristallisation überlassen. Dann werden sie durch Recken, Spinnen, Walzen, Blasen geformt u. dabei auf eine Temp. zwischen dem Erweichungspunkt u. 50° darunter erwärmt, wobei eine orientierte Kristallisation erfolgt, so daß Zugfestigkeiten von 60 000—90 000 lbs/sq.in. erhalten werden. — Ein 85%-Vinylidenchlorid-15%-Vinylchloridmischpolymerisat (Erweichungspunkt 135°) wird aus der Schmelze bei 180° direkt in ein Wasserbad bei 60° zu einem Faden von 0,027 in. Durchmesser ausgezogen u. hier 30 Sek. gehalten; er wird dann in einem Glycerinbad von 120° um das 7fache gereckt; Zugfestigkeit 78 000 lbs/sq.in.; Bruchdehnung 11%. (A. P. 2 445 726 vom 14/7. 1944, ausg. 20/7. 1948.) 811.7187

* Rotax Ltd. und Joseph Levy, *Siliconalkylhalogenide*. CH₃SiCl₃ in Ausbeuten von 12,5% erhält man bei 500° in Ggw. von z. B. Bimsstein als Katalysator durch Behandlung von SiCl₄ mit CH₄. — SiCl₄ u. die Di-, Tri- u. Tetramethylsilane können durch fraktionierte Dest. gewonnen werden. Pt oder Pd-Schwamm können ebenfalls als Katalysatoren dienen. Auch Si, Cl u. Alkane führen zu den gewünschten Si-Alkyl-Halogeniden, die zur Herst. von *hitzebeständigen Polymeren* Verwendung finden können. (E. P. 596 800, ausg. 12/1. 1948.) 813.7189

Comp. Française Thomson-Houston, Frankreich, John R. Elliott und Robert H. Kriebel, V. St. A., *Abspaltung von Chlormethyl- oder Polychlormethylgruppen aus Polysiloxanen* durch Behandlung mit alkal. Mitteln, bes. in Ggw. von Wasser. Die Rk. geht unter Bldg. des entsprechenden Chlormethans u. eines Silanols vor sich, z. B. wie folgt: —Si—CH₂Cl + H₂O → —Si—OH + CH₃Cl. Di- bzw. Trichlormethylgruppen liefern CH₂Cl₂ bzw. CHCl₃. Die entstehenden Silanole können zu höhermol. Prodd. weiterkondensiert werden. — Z. B. wird das bei der Hydrolyse von *Dimethyl-(dichlormethyl)-chlorsilan* mit W. entstehende *symm. Tetramethylbis-(dichlormethyl)-disiloxan* mit 40%ig. KOH behandelt. Unter Wärmeentw. u. Bldg. von CH₂Cl₂ erhält man ein *hochmol. Siloxan* als zähes Öl. — Aus *symm. Dimethyltetrakis-(chlormethyl)-disiloxan* [durch Hydrolyse von *Methyldi-(chlormethyl)-chlorsilan* gewonnen] unter Abspaltung von CH₃Cl ein harz- oder gelartiges, dreidimensionales kondensiertes *Methylpolysiloxan*. — Aus *Methyl-(trichlormethyl)-dichlorsilan* entstehen ein *öliges Prod.* u. CHCl₃. — Auch schwache Basen, wie NH₃, Na₂CO₃ usw., können für die Hydrolyse verwendet werden. — *Heptamethyl-(chlormethyl)-cyclotetrasiloxan* wird mit 2% FeCl₃·6 H₂O zu einem harzartigen Polysiloxan polymerisiert, dieses mit 1% PbO u. 200% TiO₂ homogenisiert, 10 Min. auf 150° erhitzt u. dabei zu Folien geformt. *Elast., kautschukartiges Vulkanisat* (mit Brückenbindungen). (F. P. 929 922 vom 3/5. 1946, ausg. 12/1. 1948. A. Prior. 5/5. 1945.) 832.7189

General Tire & Rubber Co., O., übert. von: Theodore A. Te Grotenhuis, Olmsted Falls, O., und Gilbert Holm Swart, Wabash, Ind., V. St. A., *Herstellung von Thioplasten*,

deren Vulkanisate keinen kalten Fluß zeigen. Alkali- oder Erdalkalipolysulfide werden mit einer Mischung aus größeren Mengen einer gesätt. (I) u. geringeren Mengen einer ungesätt. Verb. (II) mit 2 reaktionsfähigen Gruppen, gegebenenfalls in Ggw. von Modifikatoren, wie Allylchlorid oder Chloropren, umgesetzt. Als I sind genannt: Äthylen-, Propylen-, Butylenchlorid, β,β' -Dichlordiäthyläther; als II Epidichlorhydrin, Allylendichlorid, Dichloräthylen, Butadiendichlorid. (A. P. 2 445 191 vom 17/2. 1943, ausg. 13/7. 1948.) 811.7191

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

H. Meyer-Gimm, *Hochfrequenz-Heizung in der Gummi- und Kunststoff-Industrie der USA*. Sie dient vorerst der Vorwärmung von thermoplast. Formmassen u. Kautschukmischungen vor der Vulkanisation. Für die vollständige Vulkanisation müssen jeweils passende Formen geschaffen werden. Die theoret. Grundlagen u. die prakt. Ausrüstung u. Unterhaltung der Anlage werden besprochen. (Gummi u. Asbest 1. 106—10. Dez. 1948.) 134.7224

Werner Esch, *Neue Produktionsweisen*. Übersicht über den Aufbau von Kautschukmischungen zur Herst. von Laufstreifen u. Karkassen, von Kautschukfäden, biegsamem Hartkautschuk, Ledermanschettersatz, Kabelgummi nebst Anmerkungen über Regenratverarbeitung, Guttapercha- u. Galataentharzung u. Rußverarbeitung. (Gummi u. Asbest 1. 104—06. Dez. 1948.) 134.7228

—, *Die Weichmacher für Kautschuk und Wege zu ihrer Wirkungssteigerung*. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1949. II. 365.) Die Sonderweichmacher für *Buna* u. *Perbunan* (Renacit, Renacit II, Acronal, Albanol, Aldoharz, Plastol M, Triacetin, Triacetin H, Weichmacher 90, Alkydal ST bzw. STO, Plastikator 32, Plastikator RA, Clophen A 60, Polyvinylchloride, Plexigum; Elastikatoren, wie Palatinole, Dibenzyläther, Trikresylphosphat, Plastikator 77, u. ihre Eigg. werden besprochen. Geeignete Kombinationen mehrerer dieser Stoffe geben bessere Effekte als ein einziger Weichmacher. Sie können auch für *Neopren*mischungen angewandt werden, daneben noch Kolophonium, Pinetar, Cumeronharz, Kautschol, als Spritzbarmacher braune Faktisse u. Trikresylphosphat. (Kautschuk u. Gummi 1. 283. Okt. 1948.) 134.7228

—, *Die Weichmacher für Kautschuk und Wege zu ihrer Wirkungssteigerung*. VI. Mitt. u. Schluß. (V. vgl. vorst. Ref.) Besprechung der Weichmacher *Plastogen*, *Reogen*, *Bondogen*, *RPA Nr. 1* u. *Nr. 2*. Die Weiterentw. wird zur Kombination mehrerer Weichmacher führen; esterartige u. Emulsionsweichmacher sind wirksamer als ölige. Die gute Wrkg. von *Leim* in Perform wird erwähnt. (Kautschuk u. Gummi 1. 314—16. Nov. 1948.) 134.7228

W. Esch, *Unsichere Prüfergebnisse an Kautschukvulkanisaten*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1949. II. 601.) Die unterschiedlichen Prüfergebnisse an der gleichen Mischung, die einmal als Rundschnur gespritzt u. dann schräg abgeschnitten, das andere Mal als USA-Streifenproben vulkanisiert ist, erklären sich durch die Stanzschnittflächen u. den Kalanderkorn-effekt der Streifenproben. (Gummi u. Asbest 2. 31. Febr. 1949.) 134.7248

W. Esch, *Unsichere Prüfergebnisse an Kautschukvulkanisaten*. IV. Mitt. (III. vgl. vorst. Ref.) Einige histor. Angaben über die Entw. der Prüfung mit USA-Streifenproben, der gegenüber die Prüfung mit Schopperringen als unzuverlässig bezeichnet wird. (Gummi u. Asbest 2. 36. 44. Febr. 1949.) 134.7248

—, *Die exakte Prüfung von Kautschukvulkanisaten*. II. Mitt. *Entgegnung auf „Unsichere Prüfergebnisse an Kautschukvulkanisaten. II“*. (I. vgl. C. 1949. I. 350.) Ablehnung der Verwendung von USA-Prüfstreifen, da sie gegenüber der üblichen Prüfung mit Hilfe von Schopperringen keine Vorteile ergibt. (Gummi u. Asbest 1. 87—89. Nov. 1948.) 134.7248

Takeru Higuchi, H. M. Leeper und D. S. Davis, *Bestimmung der Zugfestigkeit von Naturkautschuk und GR-S. Wirkung der Form der Probe*. PEIRCE-Gleichung, welche die beobachtete Zugfestigkeit von Textilfasern mit ihrer Länge in Beziehung setzt, läßt sich auf kautschukartiges Material anwenden, wenn die Länge der Probe durch das Vol. ersetzt wird. Vergrößerung des Vol. der Probe um das 10fache, bedeutet einen Abfall der beobachteten Zugfestigkeit um 10% bei GR-S u. um 5% bei Naturkautschuk. Es zeigt sich, daß die zahlenmäßige Größe der Neigung der Geraden, die man erhält, wenn man Zugfestigkeit gegen \log des relativen Probe-Vol. aufträgt, eine direkte Beziehung zur Homogenität der untersuchten Probe aufweist. Es wurden Probestäbe verwendet, die in der Mitte eine Einschnürung aufwiesen, um die Homogenität der Mischungen zu messen. (Analytic. Chem. 20. 1029—33. Nov. 1948.) 134.7248

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

H. Janistyn, *Musc Zibata*. Nach einer Übersicht über Vork. der tier. Riechstoffdrogen sowie die Isolierung, Konstitutionsaufklärung u. Synth. der in ihnen enthaltenen eigentlichen Riechstoffe berichtet Vf. über das in den USA entwickelte *Musc Zibata*. Dieses wird aus Drüsen der in Nordamerika reichlich vorkommenden Moschusratte gewonnen u. seit 1942 auf den Markt gebracht. Beschreibung des Verf. zur Herst. des Riechstoffes, seiner Reinigung u. Anreicherung. Unter Zurücktreten der animal. Note besitzt das Prod. hohes Exaltierungsvermögen. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 133—34. Juni 1948.) 355.7268

—, *Das Maiglöckchenparfüm*. Beim Aufbau einer Maiglöckchenkomposition ist man in Ermangelung von Naturextrakten bzw. -destillaten auf die Verwendung künstlicher Riechstoffe angewiesen. Hierfür wird (mit Angabe der Literaturstellen) eine reichhaltige Übersicht von Verb. gebracht, die Maiglöckchengeruch bzw. ein komplexes Aroma mit überwiegender Maiglöckchennote besitzen. Weiter werden in umfangreicher Liste äther. Öle, Drogen u. synthet. Riechstoffe vorgeschlagen, die, ohne selbst Träger von Maiglöckchengerüchen zu sein, beim Aufbau eines naturgetreuen Aromas gute Dienste leisten. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 155—56. Juli. 179—80. Aug. 203—04. Sept. 1948.) 355.7276

Th. Kunzmann, *Der Isopropylalkohol und seine Verwendung*. Im Hinblick auf die Verknappung von A. werden die Eig. u. Verwendungsmöglichkeiten des Isopropylalkohols, bes. auf dem Gebiet der Körperpflegemittel, ferner sein analyt. Nachw. besprochen. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 84—85. April 1948.) 355.7284

Karl Bergwein, *Badesalze und andere Badesalz-Präparate*. Vf. erläutert die therapeut. u. kosmet. Zwecke von Badesalzen. Die verschied. anorgan. Grundkörper werden bzgl. ihrer Eig. u. der Art ihrer Verarbeitung besprochen. Wesentlich ist die Färbung, Parfümierung u. die Zugabe von Netzmitteln (cholsaures Natrium, Fettalkoholsulfonate); Vorschriften für diese Arbeitsgänge sowie Rezepturen für die Kombination verschied. Badesalze. Beschreibung der Herst. von brausenden Badesalzen (Kohlensäure- u. Sauerstoffbäder), fl. Badesalzen (Fichtennadelbalsam, Bademilch), Schaumbädern u. Fußbädern. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 157—58. Juli. 180—82. Aug. 1948.) 355.7284

Ludwig Rüttgers, *Beitrag zum Problem der Dauerwellenwässer*. Die Keratinfasern des Haars sind aus verschied. Aminosäuren aufgebaut, die durch Peptidbindung zu langen Ketten vereinigt sind. Durch Einbau von Cystin werden 2 Hauptvalenzketten seitlich miteinander verknüpft. Zweck der Dauerwellenwässer ist, durch Lsg. der R: S—S: R-Bindung (R = Polypeptidkette) die Ketten leichter gegeneinander beweglich zu machen. Das ideale Dauerwellpräp. muß derart sein, daß 1. die S—S-Bindung gelöst wird, 2. die Polypeptidketten nicht angegriffen werden, 3. die Einschaltung neuer Brückenglieder erleichtert wird. Die bisher benutzten, aus Alkalilsgg. bestehenden Dauerkräusenwässer erfüllen vorst. Bedingungen nur schlecht. HARRIS u. Mitarbeiter empfehlen daher vor Jahren Verwendung von *Thioglykolsäure*, die spezif. Keratin ohne Angriff der Peptidbindungen reduziert. (Seife-Öle-Fette-Wachse 74. 109—10. Mai 1948.) 355.7284

XV. Gärungsindustrie.

W. L. Jacobs, R. K. Wright und F. M. Hildebrandt, *Eine allgemein verwendbare Gärungsanlage*. Beschreibung einer fabrikmäßig angelegten Versuchsanlage, welche in größerem Rahmen die Durchführung von Gärungen u. anderen mikrobiol. Prozessen gestattet. Die Hauptteile der Anlage sind zwei voneinander unabhängige geschlossene Gärgefäße aus rostfreiem Stahl von je 1000 Gallonen (ca. 3785 Liter) Inhalt, mit Rührwerk, Außenmantel für heißes u. kaltes W. u. zahlreichen Rohranschlüssen. Zu jedem Gefäß gehören je zwei Reinzuchtgefäße mit 28 bzw. 250 Gallonen Inhalt, in denen die im Labor. erhaltenen Reinzuchten vermehrt werden. Alle Gefäße sind aus Stahl, geschlossen u. sterilisierbar. — Es wurden u. a. hergestellt: Aus Melasse der Rübenverarbeitung u. der Rumgewinnung *Buttersäure*, *Glycerin*, *Äthyl- u. Butylalkohol*, *Milchsäure*, ferner A. aus Mais (unter Verzuckerung mit Pilzamylyase), aus Manioka u. aus Kartoffeln. — Für den Übergang vom Labor. zum Betrieb erwies sich die Versuchsanlage von großem Wert. (Ind. Engng. Chem. 40. 759—64. April 1948. Baltimore, Md., U. S. Industrial Chemicals Inc.) 256.7502

E. W. Ruf, W. H. Stark, L. A. Smith und E. E. Allen, *Alkoholische Vergärung säurehydrolysierter Getreidemaischen. Kontinuierlicher Prozeß*. Gemahlene Getreide wird mit 0,17 n H₂SO₄ mit Dampf in kurzer Zeit im Autoklaven erhitzt, 4 Min. bei 60 u. weitere 4 Min. bei 80 lbs. Druck unter Rühren gehalten. Das p_H soll 4,8—5,0 betragen. CaCO₃-Schlamm zum Neutralisieren u. W. zum Verdünnen sollen steril sein. Ausbeute an redu-

zierendem Zucker (als Glucose berechnet) 12,5—12,6 g in 100 cm³. Zusätze anorgan. oder organ. Natur erhöhen bei der Vergärung nicht die Äthylalkoholausbeute. Hefedegeneration findet selbst nach 6½ Monaten nicht statt. Abb., Tabellen, Kurven u. Schemata der erforderlichen App. werden im einzelnen ausführlich besprochen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1154—58. Juni 1948. Louisville, Ky.) 163.7506

—, *Glycerin aus Zucker*. Bericht des CANADIAN NATIONAL RESEARCH COUNCIL über die Gewinnung von Glycerin aus Zucker durch Fermentierung. Verwendet wird der *Bacillus subtilis*. Das Verf. wird in großen Zügen wie folgt durchgeführt: Zur Sterilisierung wird die Zuckerlsg., der man etwas Eiweißnährlsg. zugesetzt hat, mit Dampf behandelt. Nach Zugabe geringer Mengen von sterilem, feinpulvrigem CaCO₃ wird die Bakterienkultur zugesetzt. Zweckmäßig ist es, unter ständigem Umrühren bei einer Temp. zwischen 30 u. 50° u. einem pH-Wert zwischen 5,5 u. 7,0 zu arbeiten. Außer Glycerin werden 2.3-Butandiol, Milchsäure, CO₂ sowie geringe Mengen von A. u. Ameisensäure gewonnen. Aus 100 lb. Zucker werden 30 lb. Glycerin erhalten. (Chem. Trade J. chem. Engr. 123. 436. 15/10. 1948.) 104.7510

P. Kolbach, *Zur Herstellung der heutigen Biere*. Ausführliche Darst. des Brauprozesses unter den durch die heutigen schwierigen Verhältnisse herrschenden Bedingungen. Im einzelnen werden die erforderliche Malz- u. Hopfenqualität, die Verwendung von Bierfarbe u. Färbemitteln sowie die Sudhausausbeute u. Anwendung von Hopfenextrakten besprochen. — Eingehende Erörterung der Vor- u. Nachteile der verschiedenen Maischverf. im Hinblick auf die schwachprozentigen Biere. Es ist vorteilhafter, mit sogenannten Stammbiersuden zu arbeiten, bei denen man 6-, 9- oder 12%ig. Würzen einbraut u. vergärt u. erst im Gärkeller oder Lagerkeller auf den Stammwürzegeh. von 3% verdünnt. Schließlich wird noch der Hopfenwassersud besprochen, der bei bestimmten Arbeitsweisen Vorteile aufweist. (Brauerei, wiss. Beilage 1. 25—27. Dez. 1948; 2. 1—5. Jan. 1949. Vers.- u. Lehranstalt für Brauerei.) 163.7550

Walther Fischer, *Energiewirtschaft der Brauerei*. Ergänzende Unterlagen zu den entsprechenden Vorlesungen d. 4. u. 5. Studiensem. Nürnberg: H. Carl. 1949. (162 S. m. Abb.) 4^o DM 12,—.

Heinrich Lüers, *Die Proteine im Werdegang des Bieres*. Nürnberg: H. Carl. 1949. (256 S.) 8^o = Angewandte Brauwissenschaft. Bd. 9. DM 11,50.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Z. J. Kertesz und Ernest Sondheimer, *Verminderung der Verfärbung von Erdbeerkonserven*. Der Verlust der roten Farbe von eingemachten Erdbeeren u. ihr Übergang in Orange bis Braun ist hauptsächlich auf zu hohe Temp. bei der Herst. der Konserven zurückzuführen. Nach dem unumgänglichen Kochen ist vorm Abfüllen ein schnelles Abkühlen auf 18°, nicht nur auf 38°, wie bisher üblich, nötig. Die Aufbewahrung muß ebenfalls bei Temp. von höchstens 15° erfolgen. Die Farbänderungen wurden durch Messung des Anthocyaningeh. des Prod. bestimmt. (Food Ind. 20. Nr. 9. 106—08. 214—16. September 1948. Geneva, N. Y., Cornell Univ., Div. of Food Sci. and Technol.) 121.7688

John V. Ziemba, *Verwendung von „flüssigem Zucker“*. In den V. St. A. wird z. Zt. in verstärktem Maße Zuckersirup („Flo-Sweet“) in allen Fällen verwendet, wo der Krystallzucker für die Herst. von Nahrungs- u. Genußmitteln wieder aufgelöst wird, z. B. bei Getränken, Backwaren, Sahneis, Marmeladen, Fruchtkonserven usw. (Food Ind. 20. 96—99. März 1948.) 121.7704

Blachny, *Zur Berechnung der Ausbeute an Käse*. Ausgehend von der Formel von FLEISCHMANN, $t = 1,2 f + 2,665 \frac{100s - 100}{s}$ wird zur genaueren Errechnung der Käsausbeute u. gleichzeitigen Kontrolle der Produktion eine Formel entwickelt, die die bei der Produktion in der Molke verbleibenden Fettreste berücksichtigt. Auch an die in der Molke verbleibenden Salze, Albumin u. Globulin ist dabei gedacht. Diese Formel lautet: $A = \left[1,2 (f_1 - f_2) + 2,665 \frac{100s - 100}{s} \right] a$ (f_1 = Fettgeh. der Kesselmilch, f_2 = Fettgeh. der Molke, s = D. der Kesselmilch, a = Konstante). a ist von jedem Betrieb experimentell zu ermitteln u. von Zeit zu Zeit nachzuprüfen, da es je Betrieb, je Käseart u. je Jahreszeit etwas schwankt. Es wurde allg. zu 0,9 ($\pm 0,05$) ermittelt. Eine genaue Ermittlung des Caseingeh. der Milch (vgl. KÖRPRICH, Südd. Molk.-Ztg. 67. [1946.] 82) erübrigt sich dadurch. Bei der Berechnung der Ausbeute von Magerkäse wird das 1. Glied der eckigen Klammer gleich Null. (Molkerei-Ztg. 2. 354. 25/9. 1948. Halberstadt.) 449.7760

Je. Runow, *Die Entwicklung der Mikroflora im Sojwet-, Jaroslaw- und Wolga-Käse*. Bei der Herst. der Jaroslaw- u. Wolga-Käse spielt die zweite Erwärmung keine Rolle für die Entw. der Flora. Im Sojwet-Käse hingegen wird das Wachstum der Bakterien dadurch aufgehalten. In der Mikroflora aller drei Käse spielen die Hauptrolle die Streptokokken. An erster Stelle steht der Wolga-Käse, an zweiter der Jaroslaw-Käse, am Umfang der Mikroflora gemessen. Beim Reifen dieser Käse spielen die Streptokokken die Hauptrolle, beim Reifen der Sojwet-Käse hingegen die Milchsäurebakterien. In den Käsen kleineren Umfanges ist eine stärkere Entw. der Mikroflora als in den Käsen größeren Umfanges festzustellen. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 6. 32—36. Juni 1948.) 315.7760

B. Drews und K. Göpp, *Wert und Bedeutung der Getreideschlempe*. In deutschen Kornbrennereien wurden in Normaljahren rund 90000 t Getreide = 0,4% der Gesamt-ernte verarbeitet. Außer A. u. CO₂ bleiben die restlichen Nährstoffe der Landwirtschaft erhalten u. geben durch Eiweißanreicherung ein Leistungsfuttermittel mit bes. günstigen Eigenschaften. Getreideflächenerträge u. abgelieferte Milch- u. Fleischmengen sind in Betrieben mit Brennerei sehr viel höher als bei solchen ohne Brennerei. Der durch die Verarbeitung bedingte Calorienverlust ist mit nur 3% außerordentlich gering. Hinweis auf volkswirtschaftliche Bedeutung. — Tabellen. (Branntweinwirtschaft 2. 81—83. 2. Märzheft. 100—102. 1. Aprilheft. 1948. Berlin, Inst. für Gärungsgewerbe.) 163.7782

—, *Zur Bedeutung der Brauerei-Nebenprodukte für die Ernährung der Nutztiere*. Unter Darlegung des Nährwertes der einzelnen Nebenprodd., ihrer rationalen Aufarbeitung (Naßtreber, Trockentreber, Trockenhefe) u. Verfütterung für sich oder in Gemengen, wird die restlose Ausnutzung zur Hebung der Viehzucht befürwortet. — Tabellen. (Brauerei, wiss. Beilage 1. 27—30. Dez. 1948.) 163.7790

H. L. Mitchell, W. G. Schrenk und H. H. King, *Einfluß des Wassergehaltes von getrocknetem Luzernemehl auf die Erhaltung des Carotingehaltes*. Getrocknetes Luzernemehl mit hohem Wassergeh. (15,9%) verlor während 5monatiger Aufbewahrung bei 25° in geschlossenen Gefäßen 9% seines Carotingehalts. Wurde der Behälter in monatlichen Abständen geöffnet, war der Verlust wesentlich erhöht (50%). Noch höher (73—84%) war der Verlust bei geringem Wassergeh. des Trockengutes. Die Verluste beruhen auf fermentativen, O₂-zehrenden Prozessen u. werden durch die sich dabei bildenden Säuren auch bei O₂-Anwesenheit merklich verringert. Zu guter Erhaltung des Carotingeh. muß das Luzernemehl einen Wassergeh. von mehr als 11,2% aufweisen. (Arch. Biochemistry 16. 343—48. März 1948. Manhattan, Kansas, Agric. Exp. Station.) 329.7790

Joseph E. Seagram & Sons, Inc., Skively, übert. von: **Arthur F. Novak**, Louisville, Ky., V. St. A., *Vitaminisieren von Schlempen*. Um die Inhaltsstoffe von Schlempen auszunutzen u. eine starke Vitaminanreicherung zu erzielen, werden sie mit *Acrobacter aerogenes* oder *cloacae* geimpft u. bei pH 5,5—6,5 während 24—72 Stdn. bei 30—35° unter Belüftung vergoren. Der Geh. an Vitamin-B-Komplex steigt um 300 u. mehr %. Der Riboflavingeh. wird verfünffacht, u. der Geh. an Pantothensäure steigt auf das Dreifache. (A. P. 2 447 814 vom 11/11. 1943, ausg. 24/8. 1948.) 823.7783

Paul Clupka, Kaffee, Kaffee-Ersatz und Kaffee-Zusatz. 2. erw. u. verb. Aufl. d. „Taschenbuch d. Kaffee-fachmanns“. (Bd. 1). Schloß Bleckede a. d. Elbe: Meißner. 1949. gr. 8° (179 S. m. Abb.) DM 15,—.

J. Jörissen, Gärfutterbereitung im Strohbehälter. 2. Aufl. Berlin, Hamburg: P. Parey. 1948. (48 S.) DM 2,—.

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

George Wisensan, *Eine Betrachtung über kationaktive Ausrüstung*. Nach einigen erläuternden Ausführungen über den Begriff „kationakt.“ u. über die Eigg. kationakt. Stoffe geht Vf. auf die Verwendung kationakt. Verb. als Weichmacher bei der Ausrüstung von Textilien aller Art näher ein. Bes. behandelt werden Weichmacher auf der Basis quaternärer Ammoniumverbindungen. Prakt. Beispiele der Ausrüstung, vor allem nach dem Färben, werden gegeben. Auch einige Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der Beständigkeit der Ausrüstung gegenüber Wäsche u. Chlor sowie zur Ermittlung der günstigsten Konz. der kationakt. Stoffe in der Flotte werden angeführt. (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 4. 107—09. April 1949.) 104.7964

R. B. Seymour und George Schroder, *Der heutige Stand der durch Verkleben von Textilfasern hergestellten Textilien (bonded fabrics)*. Übersicht über die Entw. einiger Verf. zur Herst. von gewebeartigen Textilien aus Cellulosefasern oder anderen Textilstoffen unter Zuhilfenahme von plast. Massen als Bindemittel (plasticbonded cellulose web-

textiles). Als Bindemittel können thermoplast. Fasern, wie Acetatseide, Vinyon, Polyvinylesterfasern oder Lsgg. von Kunstharzen verwendet werden. Für das Verf. geeignetes Fasermaterial sind Kunstfasern auf Cellulosebasis, Baumwolle oder Wolle bzw. Gemische aus diesen. Der Prozeß erfolgt unter Druck in der Wärme. Einzelheiten des Verf. werden beschrieben. — 42 Literaturzitate. (Paper Trade J. 128. Nr. 13. 16—18. März 1949.) 104.7966

William G. Kinsinger und Charles W. Hock, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an natürlichen Cellulosefasern*. Besprochen wird die Entw. von 3 Verff. zur Herst. von Mustern für elektronenmkr. Unters. von Cellulosefasern. Nach dem ersten Verf. (metallic shadow casting) läßt man den Dampf eines Metalls von hohem Atomgewicht unter einem bestimmten Winkel über die Oberfläche der zu untersuchenden Probe streichen, so daß diese teilweise von einer ca. 10—100 Å dicken Schicht überzogen wird. Das verwendete Metall darf im Elektronenmikroskop keine eigene Struktur zeigen. Empfehlenswert sind Cr in einer Stärke von 100 Å oder Au in einer solchen von 8 Å. Für den Elektronenstrahl wird die metallfreie Fläche (metallic shadows) durchlässiger sein als die metallisierte, so daß auf diese Weise ein Bild der Faserstruktur entsteht (Abbildung). Zur Unters. der Oberflächenstruktur der Fasern, bes. des fibrillären Charakters, bedient man sich der Abdruckmeth. mit Nitrocellulose. Der Film wird dann elektronenmkr. untersucht (Abbildung). Nach der Färbemeth. (electron stains) werden die Muster mit Lsgg. von Verb., die Komponenten von hohem Atomgewicht enthalten u. die Eigg. besitzen, die Elektronenstrahlen zu brechen, verwendet. Eine Verb. dieser Art ist beispielsweise das Wolframphosphat (Abbildung). — 37 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 1711—16. Sept. 1948.) 104.7968

A. J. Farnworth und J. B. Speakman, *Der chemische Vorgang bei der dauernden Verformung*. Die dauernde Verformung von Wollfasern bei Behandlung der gestreckten Faser in Dampf oder kochendem W. ist auf zwei innermol. Rkk. zurückzuführen, nämlich auf die Hydrolyse der Disulfidbrücken unter Bldg. von Sulfensäure u. Mercaptanseitenketten mit nachfolgender Kondensation der Sulfensäure oder des Aldehyds, was einerseits zu einem Abbau der bas. Seitenketten des Lysins u. Arginins, andererseits zu einer Neuverkettung führt. Durch die abgebauten Disulfidbrücken wird der Zustand der Erschlaffung (relaxation) bedingt, der durch die neugebildeten Querbindungen stabilisiert wird. Die Ursache der dauernden Verformung ist daher auf die Unterbrechung u. Neubldg. der H-Bindungen zwischen den Peptidketten zurückzuführen. Durch Verss. mit 2,4-Dinitrofluorbenzol an gestreckter, 23 Std. in 40° heißem W. behandelter Wolle konnte gezeigt werden, daß die Aminogruppen bei der dauernden Verformung der Wolle von wesentlicher Bedeutung sind. (Nature [London] 161. 890. 5/6. 1948.) 104.7992

P. Alexander, D. Carter und C. Earland, *Anwendung von Siliconen bei Wolle*. Wolle (I) wird nichtfilzend, wenn man einen Film aus einem Polymeren auf der Faseroberfläche aufbringt, welcher die Schuppen maskiert. Zu diesem Zweck wurden die Silicone untersucht, die man aus reaktionsfähigen Monomeren darstellen kann, wobei das entstehende Polymere chem. an die Faser gebunden wird (über -Si-NH-Gruppen). Um eine techn. genügende Herabsetzung des Filzvermögens von I zu erzielen, ohne mehr als 5% Film abzulagern, muß das Monomere eine reaktionsfähige Gruppe, wie Si-Cl, tragen (Gruppen wie -Si-OC₂H₅ u. Si-NH₂ waren nicht befriedigend). Das Polymere muß ein harter Festkörper sein. Obwohl die angenommene -Si-NH-Bindung zwischen I u. dem Silicon bereits von W. gespalten wird, bewirkt sie eine orientierte Ablagerung eines polymeren Films auf der Oberfläche von I u. eine dauerhafte Herabsetzung des Filzvermögens. — 17 Tabellen, 2 Abbildungen. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 107—15. März 1949. Leicester, Wolsley Ltd., Res. Labor.) 285.7992

Hansjürgen Saechling, *Einige neue Verfahren zur Erzeugung von Bauplatten aus geringwertigen Holzrohstoffen*. Ergänzung u. Berichtigung zu der C. 1949. II. 607 referierten Arbeit. Nachgetragen wird die Kurvendarst. der Biege- u. Druckfestigkeit von TRONOVA in Abhängigkeit vom Raumgewicht. (Holzforschung 3. 24. 1948.) 104.8010

J. K. Honish, *Zusammenfassung über die technische Verwendung von Polyäthylenharzen*. Beschrieben werden die physikal. u. technolog. Eigg. von 13 Polyäthylenharzen sowie deren Verwendung in der Papierindustrie. Ferner wird auf die Vorzüge dieser Harze u. auf die Eigg. der mit diesen Harzen ausgerüsteten Papiere eingegangen. (Paper Trade J. 128. Nr. 15. 19—21. 14/4. 1949. Bakelite Corp.) 104.8020

Karl Schmidt, *Anwendung der Gesetze der Trocknung und Lüftung auf die Gestaltung und Betriebsführung von Zellstoff- und Papiertrockenmaschinen*. Ausführliche Wieder-gabe der C. 1949. II. 154 referierten Arbeit. (Papier 3. 118—31. 159—69. März/April/Mai 1949.) 104.8030

W. I. Scharkow und W. A. Jefimow, *Über die chemische Zusammensetzung des Holzes*. IX. Mitt. *Untersuchung der Zusammensetzung der Hemicellulose der Nadelhölzer*. (VIII. vgl. C. 1949. I. 702.) Zur Unters. gelangten 0,5—1,5 mm große Sägespäne von Kiefer (*Pinus silvestris*) (I), Fichte (*Picea excelsa*) (II) u. sibir. Lärche (*Larix sibirica*) (III), die mit W. von 50° zur Entfernung lösl. Polysaccharide, Gerbstoffe u. anderer nicht zu den Hemicellulosen gehörenden Stoffe durchgewaschen wurden. Die Hydrolyse des Materials wurde mit 2,5%ig. H₂SO₄ in 5 Stufen mit sich verschärfenden Versuchsbedingungen durchgeführt. Während in der 1. Stufe nur 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt wird, mit anschließender Inversion der Lsg. durch 5 Stdn. Sieden, wird in der 5. Stufe 60 Min. im Autoklaven bei 120° hydrolysiert. Nach Best. des Reduktionswertes (BERTRAND) der einzelnen gewonnenen Hydrolysate wurden diese mit BaCO₃ bis pH 4,8—5,3 neutralisiert u. der Reduktionswert erneut bestimmt. Die Differenz dieser Bestimmungen wies auf das Vorliegen von 3—6% red. Kolloide hin. Die Analyse der Hydrolysate (vgl. SCHARKOW u. MUROMZEW, C. 1940. II. 2109) erfolgte nach sorgfältigem Einengen bis zur Sirupkonsistenz, in einem Teil wurden vorher die Hexosen mit Hilfe von *Saccharomyces cerevisiae* entfernt, wobei quantitativ bestimmt wurde: *Glucose*, *Mannose*, *Galaktose*, *Xylose*, *Arabinose*, *Methylpentosen* u. *Uronsäuren*. *Fructose* ließ sich nicht nachweisen. Es zeigte sich, daß sich die Hydrolysegeschwindigkeit bei I u. II in allen 5 Stufen gleicht. Während in der 1. Stufe 7—8%, berechnet auf absol. trockenes Holz, in Lsg. gehen, findet man in der 5. Stufe ca. 5%. Die Gesamtmenge der in Lsg. gegangenen Stoffe betrug bei I 33,8%, hiervon sind 24,1% red. Stoffe, bei II 32,2% (24,5% red. Prodd.) u. bei III 40,0% (32,3% red. Produkte). Die Differenz von 8—9% zwischen in Lsg. gegangener Menge u. red. Stoffen schließt lösl. Nichtkohlenhydrate (Methylalkohol, Essigsäure u. a.) ein, wie auch eine geringe Menge von Monosacchariden. Die großen Unterschiede in den Mengen der von Vff. während der einzelnen Hydrolysestufen erhaltenen Prodd. weist auf den unterschiedlichen Charakter der im Holz vorgelegenen Polysaccharide hin. So findet man in der 1. Stufe bei III nur 15% der erhaltenen Gesamtzuckermenge als aus leicht hydrolysierbaren *Glucanen* stammende *Glucose*, bei II 37,5% u. bei I 52,4%. Im Verlauf der verschärften Hydrolyse liegt dieser Wert bei I zwischen 26—65,1%, bei II 43—58% u. bei III 72—91%. An leicht hydrolysierbaren *Mannanen* liegt verhältnismäßig viel in II vor, während I nur schwer hydrolysierbare Mannane enthält, III besitzt von beiden Formen wenig. Dagegen enthält III große Mengen leicht hydrolysierbarer *Galaktane*, schon in der 1. Stufe findet man 63,3% *Galaktose*. *Xylan* ist in I, II u. III leicht hydrolysierbar. *Araban* liegt in III nur in leicht hydrolysierbarer Form vor, während es in I u. II leicht u. mittelschwer hydrolysierbar ist. Seine Gesamtmenge ist um die Hälfte geringer als die des *Xylans*. *Methylpentosen* ließen sich bei III nicht nachweisen u. fanden sich bei I u. II nur in geringen Mengen. *Uronsäuren* sind in I, II u. III vorhanden. Beim Fortschreiten vom Mark zur Peripherie steigt der relative u. absol. Prozentgehalt der Hexosen an, wie Vff. bei I u. II zeigen, auch enthält das Splintholz mehr leicht hydrolysierbare Hexosane. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1045—52. Okt. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. der Hydrolysenindustrie.) 146.8044

W. I. Scharkow und W. A. Jefimow, *Über die chemische Zusammensetzung des Holzes*. X. Mitt. *Untersuchung der Zusammensetzung der Hemicellulosen von Laubbölzern*. (IX. vgl. vorst. Ref.) In gleicher Art wie die Nadelhölzer, unterwarfen Vff. auch einige Laubbölzer, wie Birke (*Betula pubescens*) (I), Zitterpappel (*Populus tremula*) (II) u. mandschur. Esche (*Fraxinus manjchurica*) (III) einer stufenweisen Hydrolyse durch H₂SO₄. Insgesamt gingen bei I 45,4% in Lsg. (davon 39,2% red. Stoffe), bei II 40,4% (35,6%) u. bei III 42,5% (35,3%). Die detaillierte Analyse der Hydrolysate zeigte, daß in den Hemicellulosen der Laubbölzer *Mannan* u. *Galaktan* fehlen. *Glucane* müssen in verschiedenartiger Form vorliegen, da *Glucose* in sämtlichen Hydrolysestufen in reichlicher Menge anzutreffen ist, vor allem bei I. Ein sehr unterschiedliches Verh. zeigen die *Pentosane*. Soll I als Rohstoff für die Herst. von kryst. *Xylose* dienen, so empfiehlt es sich, die *Glucane* durch Vorhydrolyse möglichst weitgehend zu entfernen, nur dann sind Hydrolysate mit 60—70% *Xylose* erhaltbar. *Arabinose* tritt in fast allen Stufen in verhältnismäßig geringen Mengen auf, nur I gibt in der 2. u. 3. Stufe ca. 17%. Noch geringer ist die Menge der *Methylpentosen*: 2—2,8% der Gesamtmenge der red. Stoffe. Diese *Methylprodd.*, wie auch die *Polyglukuronsäuren*, findet man in fast sämtlichen Stufen, woraus auf ihre verschied. Hydrolysierbarkeit u. damit verschied. Zus. zu schließen ist. Letztere Verbb. liegen bei II in einzelnen Stufen bis zu 30% vor. In Richtung zur Peripherie des Stammes hin steigt bei I, II u. III der Geh. an leicht hydrolysierbaren Hexosanen. Im Splintholz von I findet sich auch 0,82% *Stärke*. Die früher (SCHARKOW u. SSOBETZKI, C. 1941. I. 1684) bei Hartriegel (*Cornus L.*) (IV) nachgewiesenen 30% schwer hydrolysierbaren *Pentosane* wurden von Vff. ebenfalls einer näheren Unters. unterzogen. Danach liegen in den Hemicellulosen von IV *Glucan*, *Xylan*, *Araban* u. *Polyglukuronsäuren* vor,

Mannan u. Galactan fehlen ebenfalls. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1053—60. Okt. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. der Hydrolysenindustrie.)

146.8044

Lawrence E. Russell, *Das Bleichen von Zellstoff*. Allg. gehaltene Ausführungen über den Bleichprozeß. Behandelt werden die für die Stoffbleiche geeigneten Bleichmittel, der Bleichprozeß, die kontinuierlich arbeitenden Bleichanlagen sowie die für diese geeignetsten Baustoffe. (Paper Trade J. 128. Nr. 12. 23—26. 24/3. 1949. New York, Matheson Chemical Corp.)

104.8044

H. S. Hill, J. Edwards und L. R. Beach, *Gekräuselte Zellstoffasern*. — *Eine neue Verbesserung bei der Zellstoffherstellung*. Beschrieben wird ein mechan. Verf., nach dem man Zellstoffasern eine dauerhafte Kräuselung, Bögen u. Drehungen verleihen kann. Es werden die durch dieses Verf. bedingten Änderungen der Eigg. des Zellstoffs u. des hieraus hergestellten Papiers behandelt. Derartiger Zellstoff führt die Handelsbezeichnung „Curlated Pulp“. Das an sich sehr einfache Verf. besteht darin, daß man Zellstoffbrei von hoher Stoffdichte fortlaufend unter Druck u. unter dauernder Änderung der Bewegungsrichtung zwischen 2 Flächen oder Walzen, wobei ein starker Druck auf die Zellstoffasern ausgeübt wird, bewegt. Es handelt sich hierbei um eine Art kreisende Bewegung, wie sie beispielsweise durch den auf den Daumen aufgelegten Zeigefinger hervorgebracht werden kann. Die Ergebnisse der physikal. u. technolog. Unters. des Materials sind in zahlreichen Schaubildern u. Tabellen zusammengefaßt. Mikrobilder der verschied. Behandlungsstufen werden gebracht. (Paper Trade J. 128. Nr. 11. 19—27. 17/3. 1949.)

104.8044

T. Urbanski, *Über Vernetzung von Celluloseestern*. Durch Behandeln von Celluloseacetat (2.5-Acetat) mit sauren Halogeniden, wie PCl_3 , POCl_3 , SbCl_3 , AsCl_3 , entsteht ein Gel, das mit W. leicht hydrolysierbar ist. Das Hydrolyseprod. zeigt nach gründlichem Auswaschen mit W. eine größere Lösungsviscosität als das Ausgangsprodukt. Dieser Umstand wird auf die Ggw. der freien OH-Gruppe je 2 Glucoseresste zurückgeführt, die eine Vernetzung ermöglicht. Mit Celluloseetriacetat tritt diese Viscositätserhöhung nicht ein. (Bull. Soc. chim. Belge 57. 467—68. 31/12. 1948. Warschau.)

102.8046

Gabel, *Die Fadenbildung aus Viscoselösungen*. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß es hauptsächlich drei Faktoren sind, Viscosität, Koagulierbarkeit u. Ziehbarkeit, die sich bei der Fadenbldg. im Viscosespinnverf. auswirken. Die einzelnen Phasen der Fadenbldg. von der Spinnlsg. bis zum fertigen Faden werden beschrieben. Es wird zwischen Koagulation u. Zers. unterschieden u. deren Einfl. auf den Faserguerschnitt dargetan. Ferner wird der Unterschied von Verzug u. Verreckung eingehend beschrieben. — 3 Abbildungen. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 153—58. Mai 1949.)

104.8048

R. W. Work, *Der Einfluß verschiedener Strukturunterschiede auf die physikalischen Eigenschaften von Cellulose- und Celluloseacetatgarnen*. Nach einem kurzen einleitenden Überblick über röntgenograph. Unterss. von Cellulose- bzw. Celluloseacetatfasern, bes. hinsichtlich des amorphen Anteils, geht Vf. näher auf röntgenograph. Unterss. von gestreckter u. verseifeter Acetatseide ein. Die Ergebnisse werden kurz besprochen. (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 4. 70. April 1949.)

104.8048

E. W. Rugeley, T. A. Feild jr. und G. H. Fremon, *Vinyon N-Harz und -Faser*. Das Mischpolymerisat Vinyon N besteht aus ca. 50—60% Vinylchlorid u. 50—40% Acrylonitril. Die Viscosität einer 0,2% ig. cyclohexanon. Lsg. beträgt 0,25—0,30. Die Herst. des Mischharzes, das nach dem Emulsionsverf. erfolgt, wird beschrieben, wobei auf den Einfl. der Arbeitsbedingungen auf die Ausbeute hingewiesen wird. Eingegangen wird dann auf den Spinnprozeß u. die Weiterverarbeitung des ersponnenen Fasergutes (Strecken). Weiter behandelt werden die physikal., chem. u. technolog. Eigg. der Nylon N-Faser. — 10 Abbildungen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1724—31. Sept. 1948. South Charleston, W. Va., Carbide & Carbon Chem. Corp.)

104.8052

J. D. Quig, „Orlon“, *Acrylfaser*. — *Eine neue synthetische Faser*. Es wird kurz auf die Nylon- u. die Vinyonfaser hingewiesen u. dann auf Orlon, eine Polyacrylonitrilfaser, näher eingegangen. Polyacrylonitril ist lösl. in Dimethylformamid, Dimethylmethoxyacetamid, m- bzw. p-Nitrophenol u. a. mehr. Mit dem Bau der Anlage zur Herst. von Orlon wurde in Camden, S. C., im März 1949 begonnen. Das Herstellungsverf. dieser Faser wird besprochen. Eingehend behandelt werden die technolog. u. physikal. Eigg. von Orlon, die mit denjenigen anderer Fasern, wie Nylon, Acetat u. Viscose, verglichen werden. Beschrieben wird ferner das chem. u. biol. Verhalten. Die textilen u. techn. Verwendungsmöglichkeiten werden angeführt. — Mehrere Tabellen. (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 2. Febr. 59—60. Nr. 3. 67—69. März. Nr. 4. 91—93. April 1949.)

104.8052

A. Roudier, *Die Analyse der Celluloserohstoffe für die Papierherstellung*. Überblick über die verschied. Untersuchungsmethoden nach angeführter Literatur über Probenahme, Feuchtigkeitsbest., Aschegeh., Extraktion mit W. u. organ. Lösungsmitteln, Analyse der Cellulose u. der sek. Polysaccharide. Tabellen u. Diagramme. (Chim. analytique 30. 244—49. 276—80. Dez. 1948, Labor. central des Services chimiques de l'Etat.) 259.8099

* Alfred G. Jacques, *Papiermasse aus Baumrinde*. Aus der Rinde von Coniferen läßt sich nach der für Papiermasse aus Holzschliff üblichen Vorarbeit Papier u. Pappe herstellen, wenn das Material gut geleimt, mit CH₂O behandelt u. dann einem Druck von 1550—3000 lbs./sq. in. bei 220—450° F unterworfen wird. (Can. P. 446 696, ausg. 17/2. 1948.) 805.8021

* Stichting Brandstofonderzoek, *Säuregemisch für die Hydrolyse von Cellulose*. Es wird eine gemeinsame Lsg. von Ameisensäure, Essigsäure u. einer Mineralsäure, vorzugsweise HCl, angewandt, die mindestens 20% W. enthält. Die Arbeitstemp. soll 90—120° betragen, vorzugsweise läßt man das Gemisch in Dampfform auf das zu verarbeitende Material in einem geschlossenen Behälter einwirken. Die Lsg. kann in dieser Weise auch zur Hydrolyse von Hemicellulose u. Polysacchariden verwendet werden. (Holl. P. 60 557, ausg. 16/2. 1948.) 805.8045

* British Celanese Ltd., *Reifung von Celluloseestern*. In die Lsg. des Esters wird Dampf eingeleitet, der Essigsäure oder die Säurekomponente des betreffenden Esters enthält. Der Dampf muß durch geeignete Vorrichtungen in sehr feiner Verteilung eingeblasen werden. Anschließend wird mit Mg- oder Ca-Acetat oder einem Gemisch von beiden neutralisiert. (E. P. 597 295, ausg. 22/1.1948.) 805.8047

* British Celanese Ltd., *Reifung von Celluloseestern*. Die Ester werden 27 Stdn. bei 65° mit 8 (Teilen) 93%ig. A. auf 1 Teil Ester behandelt. Statt A. können hierzu auch Methanol oder Isopropylalkohol verwendet werden. (E. P. 597 677, ausg. 30/1. 1948.) 805.8047

* Onderzoekingsinstituut Research, N. V., *Konservierung von Caseinlösungen*. Wss. Lsgg. sind für lange Zeit unverändert haltbar, wenn sie bei Temp. zwischen 57—60° u. einem pH-Wert von 9,8—10,0 aufbewahrt werden. Beide Bedingungen müssen genau u. zugleich eingehalten werden. (Can. P. 61 671, ausg. 15/9. 1948.) 805.8053

Karl Dopf, *Unsero Nutzhölzer. Gewinnung, Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung unserer heimischen Nutzhölzer sowie der gebräuchlichsten ausländischen Nutzhölzer*. Nebst Holzbestimmungsschlüssel u. Anh.: Das Holz als chemischer Werkstoff. 3. erw. Aufl. Wien: Fromme. 1949. (231 S.) gr. 8° S 20,—.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Ss. A. Ssidjakin, *Kritischer Feuchtigkeitsgehalt beim Gefrieren von Torf*. Das vom Torf chem. u. physikal. gebundene W. gefriert auch bei tiefen Temp. nicht, sondern nur das freie Wasser. Es gibt daher für jeden Torf, abhängig vom Untersuchungsgrad, einen Minimalgeh. an W. (krit. Feuchtigkeitsgeh.), bei dem kein Gefrieren, mit dem eine Wertminderung des Torfes einhergeht, erfolgt. Für die Ermittlung dieses krit. Wassergeh. wird das spezif. Gewicht des Torfes im Laufe der Entwässerung benutzt. Solange freies W. verdunstet, bleibt das spezif. Gewicht unverändert u. sinkt erst stark mit der Abgabe von gebundenem Wasser. Die so ermittelten Werte für den krit. Wassergeh. sind etwas höher als die aus der unterschiedlichen Lösefähigkeit der beiden Feuchtigkeitsarten für Zucker ermittelten Werte. Gefunden wurden für die Untersuchungsgrade 10—15—6 (% W.), 30—35—55, 55—47 u. 70—25. (Торфяная Промышленность [Torfind.] 25. Nr. 9. 17—18. Sept. 1948.) 295.8122

Henry Brusset, *Die neueste Ansicht über die Struktur der Kohlen*. Bis etwa 1940 hat man sich bei der Unters. über die Kohlenstruktur auf petrograph. Unters. gestützt, ferner auf die Ergebnisse der Extraktion mit Lösungsmitteln, auf die chem. Analyse, die Verkockung u. die Röntgenanalyse. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der Adsorption, der Adsorptionswärme, der Porosität u. der Wrkg. von monochromat. Röntgenstrahlen. Alle diese Unters. bestätigen die Zellenstruktur der Kohlen. (Bull. Soc. Ing. Civils France 1949. 30—32.) 252.8126

Kurt Bruche, *Die Salzkohle im Ammendorfer Revier und ihre Verfeuerung in Flammrohrkesseln*. Vork. u. Eigg. der Salzkohle. Möglichkeit weitgehender Verwendung in Feuerungen von Flammrohrkesseln durch Abscheidung der störenden Ndd. an leicht zugänglichen Stellen u. mit Hilfe von Kühleinrichtungen in einer günstigen Form. (Bergbau u. Energiewirtsch. 2. 28—38. Febr. 1949. Mersburg.) 252.8128

Edmond Rousseau, *Bestimmung der Schmelzbarkeit von Brennstoffaschen in reduzierender Atmosphäre*. Es werden die Ergebnisse von Ascheunterss. durch Aufnahme von Gewichtsverlusttemperaturkurven (I) u. von Schmelzbarkeitstemperaturkurven (II) beschrieben. I ergeben keinen Gewichtsverlust bis 900°. Für Analysen können demnach die Aschen so hoch erhitzt werden. Bei II zeigen sich 3 Temperaturgebiete: Gebiet der Ausdehnung (950—1000°), der Frittung u. der Rk. (Gasentw., Beginn der Schlackenbildung). Zur Aufnahme von II wird eine App. beschrieben, in der die Höhe eines zylind. Körpers (20 × 20 mm) aus mit Gummi arabicum verfestigter Asche durch einen Abtasthebel während der Erhitzung in einem Silitstabofen mittels mechan. vergrößernder Übertragung gemessen wird. Aufgetragen wird: Höhe des Körpers in % der Anfangshöhe gegen Temperatur. Kurvenverlauf: schwacher Anstieg, Abfall, Maximum u. steiler Abfall. Kurven der gleichen Asche in reduzierende (durch Kokspackung im Ofen) oder oxydierende Atmosphäre sind teils ähnlich, teils sehr unterschiedlich, ohne daß eine Erklärung durch die Zus. (etwa: Ferrooxyd) gegeben werden kann. Unverbrannter Kohlenstoff hat keinen Einfluß. (Chim. et Ind. 60. 124—36. Aug. 1948. Schneider et Cie., Labor. de l'usine du Creuzot.) 395.8132

Benezec, *Beitrag zum Studium der Verkokung von Steinkohle*. Möglichkeit der Herst. eines metallurg. Kokes aus schlecht backenden Kohlen durch Mischung verschiedener Kohlenarten. (Bull. Soc. Ing. Civils France 1949. 32—37.) 252.8142

Herbert Kölbl und **Friedrich Engelhardt**, *Zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese*. Vff. untersuchten eingehend den Umsatz von CO mit H₂O-Dampf an Fe- u. Co-Katalysatoren, um die Ursachen für das verschiedenartige Verh. der beiden Katalysatoren aufzuklären u. um tiefere Einblicke in die eigentlichen Vorgänge bei der Benzinsynth. zu gewinnen. Behandelt werden das Wassergasgleichgewicht, der Umsatz von CO u. H₂O-Dampf an Fe- bzw. Co-Kontakten, die Temperaturabhängigkeit, der Einfl. der Raumgeschwindigkeit u. die Wasserbildung. Aus den Ergebnissen werden theoret. Betrachtungen unter Gegenüberstellung der Theorie der Zwischenverb. u. der Adsorptionstheorie abgeleitet. Es besteht danach die Möglichkeit, daß die Anwesenheit von Carbiden bei der F.-T.-Synth. keine notwendige Erscheinung, sondern das Prod. einer zwangsweise sich ergebenden Nebenrk. darstellt; die Carbide fungieren gewissermaßen als Inhibitoren einer übermäßigen H₂-Aktivierung. Gestützt wird diese Annahme u. a. durch die Arbeiten von PRETTRE (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. [1947.] Nr. 3), in denen nachgewiesen wird, daß die Anwesenheit von Carbiden für die KW-stoffsynth. grundsätzlich keine Notwendigkeit ist. Weitere ausführliche Einzelheiten im Original. (Erdöl u. Kohle 2. 52—59. Febr. 1949. Homberg, Niederrhein, Chem. Werke Rheinpreußen.) 241.8184

H. Eilers, *Anwendungen der Kolloidchemie in der Petroleumtechnik*. Vf. faßt in einem durch Schaubilder u. Zahlentafeln erläuterten Vortrag die bekannten u. technolog. wichtigen Tatsachen der Kolloidchemie für die Erdölindustrie zusammen. Dabei werden unter kolloidchem. Erscheinungen solche verstanden, bei denen submk. Ordnungen oder Strukturen vorherrschen. Die in der Erdöltechnik auftretenden koll. Systeme sind zusammengestellt. (Chem. Weekbl. 44. 73—83. 7/2. 1948. Amsterdam, N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Labor.) 307.8186

Alfred Bentz, *Bau und Erdölhoffigkeit des Molassetrogs von Oberbayern und Oberschwaben*. Vf. stellt eine umfassende Analyse des Baues u. der Entstehung des subalpinen Molassetrogs an, um nachzuprüfen, ob Bldg. u. Ansammlung von Erdöl zu wirtschaftlich ausbeutbaren Lagerstätten erfolgten. Zu diesem Zweck gibt er ein Gesamtbild des geolog. Aufbaus, aus dem hervorgeht, daß im Oligozän regionale Möglichkeiten zur Bldg. von Erdölmuttergesteinen bestanden haben. Ob die Menge ausreichte, um ausbeutbare Lagerstätten zu bilden, kann nur durch weitere eingehende Unterss. unter Anwendung einer mehr allg. paläogeograph.-tekton. Betrachtungsweise auf die Fragen der Ölaufsuchung festgestellt werden. 10 Abb. u. 40 Schrifttumsnachweise. (Erdöl u. Kohle 2. 41—52. Febr. 1949. Celle.) 241.8188

N. F. Bogdanow, *Fraktionierte Vakuumdestillation schwerer Erdölprodukte*. Es wird ein App. zur Durchführung der fraktionierten Vakuumdest. schwerer Mineralöle für analyt. Zwecke (100 cm³ Öl) beschrieben, die hinsichtlich der Wiederholbarkeit u. Genauigkeit der ENGLER-Dest. für Leichtöle entspricht. Die einzelnen im Vakuum erhaltenen Destillationstemp. werden nach BEALE u. DOKKSEY (C. 1936. I. 929) auf Destillationstemp. bei Normaldruck umgerechnet. Es werden die genauen Maße für den Destillationskolben u. das Auffanggefäß sowie genaue Arbeitsvorschriften gegeben. Zeitdauer der Dest. 1—1,5 Stunden. (Нефтяное Хозяйство [Pétrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 10. 48—53. Okt. 1948.) 295.8194

N. W. Golowanow, *Die Gewinnung von Sulfofresol unter Anwendung von stückigem Schwefel*. Bei der Herst. von Sulfofresol (I) muß zuerst die Sulfbasis (II) aus einem ungerinigten Mineralöl vom Typus des Nigrols mit ca. 10% S dargestellt werden, die dann mit leichtem Öl vom Typ des Spindelöles bei 110—125° im Verhältnis 1:5 auf das Handelspräp. verd. wird. In einem Heizgefäß wird das Nigrol auf ca. 125° erhitzt u. durch ein Lösegefäß, in dem stückiger S in einem Siebkorb eingehängt ist, gepumpt; in ca. 50 bis 60 Min. ist der ganze S gelöst; darauf wird die Lsg. im Heizgefäß auf 160° erwärmt u. 6—7 Stdn. gehalten. Das Spindelöl wird in einem anderen Gefäß auf ca. 110° gebracht u. II dazugemischt. Unmittelbare Zugabe von S zum Spindelöl führt nicht zu I, da S nach gewisser Zeit wieder ausfällt. Im I wird der S zum überwiegenden Teil (ca. 85%) als hochmol. Mercaptan-S gebunden. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. 49—52. Febr. 1948.) 288.8220

Karl Krenkler, *Über die Struktur der bituminösen Stoffe. II. Die Solvation der bituminösen Stoffe*. (I. vgl. C. 1949. II. 159.) Die Hypothese von NELLENSTEYN besagt, daß Bitumina nur in solchen Fl. lösl. sind, deren Oberflächenspannung (I) mehr als 26 Dyn/cm beträgt, vorausgesetzt, daß Mischbarkeit vorliegt. Theoret. Überlegungen u. prakt. Verh. zeigen, daß ein allg. gültiger Zusammenhang zwischen I u. Lösewrkg. nicht besteht. Dies regelwidrige Verh. zeigen bes. polare Lösungsmittel, deren Polkräfte zu den unpolaren KW-stoffen der Bitumina keine Assoziationsaffinität besitzen u. zu Eigenassoziationen u. Bldg. von Übermoll. führen. Je stärker in solchen Lösungsmitteln die polare Gruppe abgeschirmt ist, d. h. je größer der unpolare Teil wird, desto bessere Mischbarkeit ist vorhanden. Die schwachen Dispersionskräfte unpolarer Lösungsmittel bewirken keine Eigenassoziationen, bei diesen Stoffen besteht unbeschränkte Mischbarkeit, sofern die Unterschiede in Größe u. Struktur der Moll. nicht zu erheblich sind. Eine eindeutige Beziehung zwischen I u. Lösewrkg. besteht auch hier nicht. Die Adsorptionsaffinität von Lösungsmitteln an Aktivkohle (II) erlaubt Schlüsse auf deren Lösungsaffinität zu Bitumen u. eine Erklärung der Vorgänge bei der Solvation. In der Reihe: Bzn., Dekalin, CCl₄, C₆H₆, Toluol, Xylol, Tetralin, C₆H₅Cl, CHCl₃, CH₂Cl₂, Pyridin, die nach steigender Adsorptionsaffinität an II geordnet ist, besteht weitgehende Übereinstimmung mit der Lösungsaffinität. Auf Unstimmigkeiten bei Einbeziehung der Paraffin-KW-stoffe in den Vgl. wird hingewiesen. (Erdöl u. Kohle 2. 11—16. Jan. 1949.) 407.8230

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Jesse A. Guyer, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, wobei die festen Katalysatorpartikel in den KW-stoffdämpfen oder -gasen in fein suspendierte Form gebracht werden. Zur Ausnutzung der beim Regenerieren entwickelten Wärme für die Umwandlungsrk. ist die Regenerierzone u. Reaktionszone in demselben Behälter angeordnet. Die die Regenerierzone verlassenden Gase werden mit dem regenerierten Katalysator u. den reaktionsfähigen KW-stoffgasen in die Reaktionszone zurückgeleitet. Der Katalysator wird in Ggw. von O₂ u. Wasserdampf regeneriert. — Für die KW-stoffumwandlung kommen in Betracht das Reformieren, Cracken, Hydroformieren, Aromatisieren u. Hydrieren. — Zeichnung. (A. P. 2 450 753 vom 29/8. 1947, ausg. 5/10. 1948.) 808.8197

Standard Oil Co., übert. von: Robert J. Hengstebeck, Chicago, und Robert S. Me Daniel, Alton, Ill., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* unter Verwendung eines im strömenden Zustande befindlichen, festen, fein verteilten Katalysators, bes. zum Cracken, Reformieren, Isomerisieren, Aromatisieren, Entschwefeln, Hydrieren, Dehydrieren u. Hydroformieren von KW-stoffen. Als Katalysatoren dienen mit Säure behandelte Bentonite u. Montmorillonit-Tone, synthet. Zeolithe, SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, Al₂O₃·B₂O₃. — Zeichnung. (A. P. 2 451 619 vom 20/11. 1944, ausg. 19/10. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Charles W. Tyson, Summit, N. J., V. St. A., *Kontinuierliches Verfahren zum katalytischen Spalten und Raffinieren von Kohlenwasserstoffölen* unter Verwendung eines fein verteilten pulverförmigen Katalysators in einem zweistufigen Crackverfahren. Schweröl mit einem Kp. oberhalb des Naphtha-Kp. wird in Dampfform aufwärts durch eine Crackzone geleitet, welche fein verteiltes katalyt. Material enthält. Cracktemp. 700° F. Dabei wird der mit C beladene Katalysator ununterbrochen abgezogen u. in die Regenerierkammer geleitet. Das Spaltprod. wird fraktioniert. Die dabei erhaltene Naphthafraktion wird in einer zweiten Crackzone oberhalb 500° F katalyt. gespalten, worauf das Spaltprod. raffiniert wird. — Zeichnung. (A. P. 2 436 622 vom 14/8. 1942, ausg. 24/2. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Warren K. Lewis, Cambridge, Mass., V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen* in der Dampfphase in Ggw.

eines im Strömungszustande befindlichen fein verteilten Katalysators, welcher mit den gespaltenen KW-stoffdämpfen den Spaltraum verläßt u. danach zur Abtrennung der festen Katalysatorpartikeln von den KW-stoffdämpfen in einen Zyklon gelangt. Zur leichteren Trennung wird eine geringe Menge einer feinst verteilten u. zerstäubten Fl. von der Art des Gasöls oder eines Schmieröles in das Gemisch eingeleitet, wodurch die feinen Katalysatorpartikeln mit einem dünnen Überzug versehen werden. Dadurch wird erreicht, daß die Katalysatorpartikeln auf die Metallteile der Zyklonapp. nicht korrodierend wirken. — Zeichnung. (A. P. 2 440 591 vom 1/7. 1944, ausg. 27/4. 1948.)

808.8197

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Henry W. Grote**, Downers Grove, Ill., V. St. A., *Kombiniertes Verfahren zum Entschwefeln und Cracken von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen* in einer Entschwefelungszone bei 650—850° F u. anschließende Behandlung der größtenteils entschwefelten KW-stoffe in einer getrennten Crackzone bei 850—1100° F unter Verwendung derselben Katalysatorart in beiden Behandlungs-zonen. Der in beiden Zonen benutzte Katalysator wird in einem Regeneriergefäß ver-einigt u. regeneriert, um danach zum Entschwefeln u. Cracken wieder verwendet zu wer-den. — Zeichnung. (A. P. 2 450 724 vom 28/12. 1946, ausg. 5/10. 1948.)

808.8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Alexis Voorhies jr.** und **William E. Spicer**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Katalysatoren zur destruktiven Hydrierung von Kohlenwasserstoffölen*, bestehend aus einem mit HF behandelten Trägermaterial aus Bentonit, welches mit der Lsg. eines Hydrierungskatalysators imprägniert u. aktiviert worden ist. — Z. B. wird Bentonit mit HF behandelt, mit Ni(NO₃)₂-Lsg. getränkt u. erhitzt, wobei NiO entsteht, welches mit H₂ zu akt. Ni red. wird. — Ton wird mit einer Lsg. von WO₃ in (NH₄)₂S imprägniert. Der Katalysator enthält 10—11% W-Sulfid. (A. P. 2 450 316 vom 25/4. 1945, ausg. 28/9. 1948.)

808.8197

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: **Lucien H. Vautrain**, Borger, Tex., V. St. A., *Wiedergewinnung von Fluorwasserstoff aus den Reaktionsgemischen von der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. Alkylierung, Isomerisierung, Cracken u. Aromatisierung, welche neben höhersd. auch tiefersd. KW-stoffe enthalten, durch azeotrope Destillation. Dabei geht ein Gemisch von HF mit den niedrigsd. KW-stoffen über, während ein HF-freies Bodenprod. zurückbleibt. — Bei Verwendung des bei der Alkylierung von Iso-butan übergegangenen HF-haltigen Destillats wird bei der azeotropen fraktionierten Dest. eine Fraktion erhalten, welche im wesentlichen allen HF u. Isobutan enthält. Beim Stehen des Kondensats scheidet sich dieses in eine HF-reiche u. in eine KW-stoff-reiche Schicht. Erstere wird ohne weiteres wieder in die Alkylierung zurückgenommen. — Zeichnung. (A. P. 2 444 316 vom 1/1. 1944, ausg. 29/6. 1948.)

808.8197

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: **William A. Myers** und **William A. Hall**, Springfield, Pa., V. St. A., *Regenerieren von fein verteiltem katalytischem Material vom Cracken von Kohlenwasserstoffen* in einer Regenerierzone unter Zuführung eines oxy-dierenden Gases, welches die Regenerierkammer von unten nach oben durchstreicht u. dabei am Boden der Kammer die dichte Katalysatormasse in eine etwas lockere Form aufwirbelt. Die Temp. wird in der Kammer so hoch gehalten, daß der auf dem katalyt. Material niedergeschlagene C verbrennt. Außerdem wird Wasserdampf in die Regenerier-kammer geleitet u. mit dem Strom von Regeneriergas u. feinen, mit C beladenen Katalysatorpartikeln gemischt. — Zeichnung. (A. P. 2 451 573 vom 15/5. 1943, ausg. 19/10. 1948.)

808.8197

Carnegie-Illinois Steel Corp., New Jersey, übert. von: **Philip J. Wilson jr.**, **Joseph H. Wells** und **Charles R. Liebel**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Raffinieren von aromatischen Kohlenwasserstoffen*, welche nicht mehr als 5% an Verunreinigungen enthalten, z. B. in Form von paraffin., naphthen. u. Schwefelverb., gegebenenfalls zusammen mit un-gesätt. KW-stoffen, durch Überleiten zunächst über einen Dehydrierungskatalysator bei ca. 500—540° bei gewöhnlichem Druck u. anschließend über einen Spaltkatalysator bei 250—500°, ebenfalls bei gewöhnlichem Atmosphärendruck. Dabei werden die Ver-unreinigungen in eine von den aromat. KW-stoffen leicht trennbare Form übergeführt, während die Aromaten, z. B. Bzl., Toluol, Xylol, unverändert bleiben. — Z. B. wird Cr₂O₃ als Dehydrierungs- u. ein Silicat als Spaltkatalysator verwendet. (A. P. 2 455 634 vom 11/9. 1945, ausg. 7/12. 1948.)

808.8199

Lummus Co., New York, übert. von: **Hyman R. Davis**, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Extrahieren von Kohlenwasserstoffölen* mit Lösungsmitteln im Gegenstromverfahren. Es werden dabei bes. Harze u. Asphaltstoffe aus hochmol. Schmierölen, bes. getopptem Rückstandsöl, mittels Propan als Extraktions-

mittel in einer einzigen Extraktionskolonne entfernt. — Zeichnung. (A. P. 2 451 433 vom 24/7. 1946, ausg. 12/10. 1948.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **John G. McNab**, Cranford, und **Dilworth T. Rogers**, Summit, N. J., V. St. A., *Verbesserung der Reinigungs- und Antikorrosionseigenschaften von Mineralschmierölen*, bes. von Ölwanneöl für Brennkraftmaschinen, durch Zusatz von öllösl. S u. P enthaltenden Verb., welche durch Einw. von 0,06—0,75 Mol P₂S₅ auf 1 Mol des Ba-Salzes von p-tert.-Octylphenolsulfid (I) in Ggw. eines Mineralschmierölluöslösm. u. einer geringen Menge Stearylalkohol innerhalb ca. 1 Stde. bei 146—190°. An Stelle von I können weiterhin verwendet werden das Ba-Salz des Di-tert.-amylphenolsulfids, das Ca-Salz des Isohexadecylphenolsulfids, das Sn-Salz eines wachsalkylierten Salicylsäuresulfids, das Mg-Salz des tert.-Amylphenolsulfids. — Die P- u. S-haltigen Verb. haben die allg. Formel II, worin R ein alkylierter

aromat. Rest ist. Weitere Verb., deren Metallsalze zur Herst. der Verb. benutzt werden können, werden durch die folgenden Formeln wiedergegeben: HO—(R)·C₆H₃—S—C₆H₃·(R)—OH, HO—(R)C₆H₂—S—C₆H₂(R)—OH, HO—(R)·C₁₀H₅—S—(C₁₀H₅)(R)—OH,

HO—(RO)C₆H₃—S—C₆H₂(R')(OR)—OH, HO—(R)·C₆H₃—S—C₆H₄—OROH, HO—(R)·C₆H₃—S—C₆H₄—OR', HO—(R)C₆H₃—S—C₆H₄—COOR', HO—(R)·C₆H₃—S—CH₂—C₆H₅, HO—(R)·C₆H₃—S—C₆H₂(R)N(R')(R''), HO—(R)·C₆H₃—S—R', HO—(R)·C₆H₃—S—C₆H₃(R)NH₂, HO—(R)(NH₂)·C₆H₂—S—C₆H₂(NH₂)(R)—OH, HO—(R)(OH)·C₆H₂—S—C₆H₂(OH)(R)—OH, HS—(R)C₆H₃—S—C₆H₃(R)—SH, HO—(R)(COR)C₆H₂—S—C₆H₂(R)(COR)—OH. Darin sind R, R', R'' beliebige organ. Reste. (A. P. 2 451 345 vom 24/10. 1944, ausg. 12/10. 1948.) 808.8221

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: **Paul R. Mc Carthy**, Allison Park, Pa., V. St. A., *Blockschmierfett*, bestehend aus einem wasserfreien Gemisch von ca. 70% *Mineralöl* (Viscosität US 200 Sek. bei 100° F), 15% der *Na-Seife* eines *hydrierten Harzes* (Kolophonium), 15% *ölsaure Na-Seife* u. ca. 0,2% *Diphenylamin*. (A. P. 2 450 149 vom 4/10. 1945, ausg. 28/9. 1948.) 808.8223

Otto Kessler, Schmiermittel bei der deutschen Eisenbahn. 1.—3. Tsd. Berlin: Schiele & Schön. 1949. (72 S. m. Abb.) 8^o DM 3,00.

XXIV. Photographie.

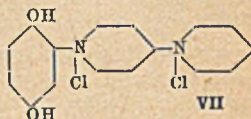
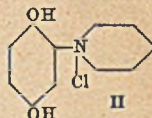
Erhard Hellmig, *Graphische Hilfsmittel für die zahlenmäßige Beziehung zwischen RUCS- und IBK-Koordinaten*. Zwecks Vermeidung der zeitraubenden Umrechnung von IBK- u. RUCS-Koordinaten u. umgekehrt bei der empfindungsgemäßen Bewertung von Farben wird ein Nomogramm zur direkten Ablesung der gesuchten Koordinaten mitgeteilt. Des weiteren ist für den gleichen Zweck u. für die direkte Ermittlung von empfindungsgemäßen Farbunterschieden eine im Prinzip bekannte Netztafel (IBK-Netz in der RUCS-Ebene) in bewährter techn. Ausführung angegeben. (Z. wiss. Photogr., *Photophysik Photochem.* 43. 237—46. 1948 [ausg. April 1949] Dessau.) 378.8604

W. L. Brewer und **F. R. Holly jr.**, *Synthese von spektralen Verteilungskurven*. Vff. stellen sich die Aufgabe, zu vorgegebenen Farbreizvalenzen spektrale Verteilungsfunktionen zu finden. Sie legen sich in bekannter Weise eine große Anzahl von Eichfarben fest, aus denen die Farbe der vorgegebenen Farbreizvalenzen additiv nachgemischt wird. Aus den Eichreizbeträgen ist die gesuchte spektrale Verteilungskurve berechenbar. In Tabellen u. graph. Darstellungen werden die Verteilungsfunktionen u. Farbreizvalenzen einer größeren Anzahl von Eichlichtern angegeben. Diese bestehen aus einfachen (linearen, quadrat., trigonometr. u. exponentiellen) Funktionen. Die Meth. ist durch eine Anzahl von Beispielen erläutert. (J. opt. Soc. America 38. 858—74. Okt. 1948. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co., Color Control Dep.) 378.8604

T. H. James, *Eine laufende Übersicht über den Belichtungs- und Entwicklungsvorgang*. Vf. bringt eine übersichtswise Darst. der bekannten bei der Belichtung u. Entw. einer photograph. Schicht einsetzenden Vorgänge, die zur Bldg. des latenten bzw. des entwickelten Bildes führen. Wesentlich beim Entwicklungsvorgang ist nach Verss. des Vf. die den Reduktionsvorgang katalyt. beschleunigende Wrkg. der bereits gebildeten Silberkeime. Das Wachstum der Silberkristalle beim Vorgang der Entw. erfolgt im wesentlichen in einer Richtung, ausgehend von einer großen Zahl im Laufe der Entw. sich bildenden Entwicklungszentren, wodurch ein knäuelartiges Durcheinander von bandförmigen Kristallen entsteht. Größe u. Form der Silberbänder wird durch die Natur sowohl des

Entwicklers als auch der Emulsion bestimmt. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 43. 155—56. 1948. Rochester, Kodak Res. Laborr.) 378.8610

K. Kumetat, *Über eine neue Klasse von Entwicklereinstoffen*. Vf. beschreibt eine neue Klasse von Entwicklereinstoffen, die sich vom Hydrochinon durch Substitution eines H-Atoms des arom. Kernes durch Pyridinium ableiten. Die Verbb. entstehen aus Chinonen u. Pyridin (I) in Ggw. von Säure. Z. B. wird *Hydrochinonpyridiniumchlorid* (II) dargestellt durch Aufschlüssen von 11 g Chinon in 80 cm³ Eisessig u. Zugabe von 8 cm³ I unter Köhlen u. danach von 8,3 cm³ konz. HCl in 30 cm³ W.; gelbe Nadeln aus W., F. 225°. Analog werden erhalten 3-Methyl-, 2,3-Dimethyl-, 3-Methoxy-, 2-Chlor-, 2,3-Dichlorhydrochinon-6-pyridiniumchlorid, Brenzcatechin-5-pyridiniumchlorid (IV), Hydrochinon- β -picoliniumchlorid, Hydrochinon-(V), 2,3-Dimethylhydrochinon-6-isochinoliniumchlorid (VI) u. Hydrochinon-dipyridiniumdichlorid (VII). An Stelle von HCl wurden auch HBr u. Essigsäure zur Salzbdg. verwendet. — Die Verbb. sind intensiv gelb gefärbt u. in W. wesentlich leichter lösl. als die entsprechenden Hydrochinone. In Alkalien sind sie, mit Ausnahme von IV, ebenfalls gut, mit rotbrauner Farbe, löslich. Die Haltbarkeit einer Entwicklereinstoffe, mit II ist etwas schlechter als die eines Metol- u. etwas besser als die des Atomalentwicklers. Bei Einführung von weiteren Substituenten sinkt die Haltbarkeit. — Ein Entwickler nach dem Rezept: 1000 (g) W., 7 II, 30 Na₂SO₃ sicc u. 70 K₂CO₃ liefert bei voller Durchentw. noch nach 15 Min. völlig schleierfreie Bilder. Die Einführung von CH₃ oder OCH₃ steigert die Entwicklungskraft, die durch Alkali noch erhöht wird, wobei der auftretende Schleier durch KBr zurückgehalten wird. Kräftig, klar u. schnell arbeitend folgender Entwickler: 1000 W., 7 III, 60 Na₂SO₃ sicc, 35 K₂CO₃, 4 KBr. — Die Cl-Substitution schwächt die Entwicklungskraft. Die Klarheit ist hier, auch ohne KBr, sehr gut. Die Gradationskurve nähert sich stark einer Geraden. V, VI u. VII sind bereits in carbonatalkal. Lsg. zersetzlich. — Feinkörnige Bilder liefert ein Entwickler der Zus.: 1000 W., 7 II, 60 Na₂SO₃ sicc, 15 Na₂CO₃ sicc. — Wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, eignen sich die angegebenen Verbb. auch zur Farbenentwicklung. Die erhaltenen Farbbilder sind nicht so kräftig, wie die mit Aminen erhaltenen, die erzeugten Farbstoffe sind löslicher. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 43. 113—19. 1948. Wolfen, Agfa.) 207.8610



Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., V. St. A., übert. von: **Edward B. Knott** und **Guy William Willy Stevens**, Harrow, England, *Lichtempfindliches Mehrschichtmaterial mit Halogensilberkörnern verschiedener Struktur*. Die eine Schicht besteht aus einer Emulsion I, in deren Halogensilberkorn das latente Bild nur im Inneren u. nicht auf der Oberfläche entsteht, z. B. aus einer Emulsion nach BURTON (vgl. WALL, Photographic Emulsion. 1920. S. 52—53). Die zweite Schicht enthält eine Emulsion II, auf deren Halogensilberkorn das latente Bild nur auf der Oberfläche entsteht. I u. II sind ferner durch verschied. Sensibilisierung u. Vorschaltung der entsprechenden Lichtfilterschichten so eingerichtet, daß sie getrennt belichtet werden können, u. werden dann mit spezif. Entwicklern, gegebenenfalls verschiedenfarbig, entwickelt, z. B. I mit 10 g Oxyphenylglycin u. 100 g kryst. Na₂CO₃ in 1 Liter W. 4 Min. bei 20°. II mit 15 g Hydrochinon, 15 g Metol, 50 g wasserfreiem Na₂SO₃, 20 g Na₂S₂O₃, 25 g NaOH u. 10 g KBr in 1 Liter W. 3 Min. bei 20°. I u. II können auch nach dem Einbettungsverf. miteinander gemischt aufgetragen werden. (A. P. 2 452 765 vom 21/2. 1948, ausg. 2/11. 1948. E. Prior. 2/9. 1942.) 805.8609

* **General Aniline & Film Corp.**, übert. von: **James E. Bates**, *Entwickler für Emulsionen, die viel Jodsilber enthalten*, werden mit einem Zusatz von 0,01—0,1 g *Thalliumsalz* im Liter versehen, wodurch der Kontrast verbessert u. die Entwicklungszeit verkürzt wird. Ein Umkehrentwickler für Mehrfarbfilme erhält z. B. einen Zusatz von 0,01—0,1 g Tl(NO₃)₃ im Liter, wodurch der Gammawert von 1—2 auf 3—4 gesteigert wird. (Can. P. 447 972, ausg. 20/4. 1948.) 805.8611

Eastman Kodak Co., übert. von: **Thomas H. James**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Entwicklung von Halogensilber mit Ferrosalzen*. Zur Erzeugung von Ferrioxyd- neben Ag-Bildern auf belichtetem Halogensilber werden Lsgg. von lösl. Ferrosalzen u. Oxalaten, z. B. solche von *Ferrosulfat* u. *K-Oxalat* benutzt, deren pH-Wert mit *Borax* auf mindestens 8, vorzugsweise auf 8,8, eingestellt worden ist. Die besten Ergebnisse werden mit 10 bis 100 g Oxalat auf 1 Liter luftfreien Entwickler in einer N₂-Atmosphäre erzielt. Die Bilder werden nach Herauslösen des Ag mit Ferrocyanid + Thiosulfat hauptsächlich als Beizen für die Herst. von Farbstoffbildern mit Dinitroresorcin, α -Nitroso- β -naphthol usw. benutzt. Man löst z. B. in 1 Liter W. 2,78 g FeSO₄·7 H₂O, 37 g K₂C₂O₄·H₂O, 0,4 g KBr

u. Borax bis zur Erreichung eines pH-Wertes von 8,8. (A. P. 2 453 323 vom 26/10. 1946, ausg. 9/11. 1948.) 805.8611

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **Fritz Dersch** und **Robert H. Clark**, Burghampton, N. Y., V. St. A., *Schleierhindernde Entwicklerzusätze* stellen

1-substituierte Tetrazolyldisulfide von der allg. Formel I dar, in der R eine KW-stoffgruppe, z. B. Methyl bis Nonyl, Allyl, Propargyl, Butenyl, Phenyl, Toly, Naphthyl, Diphenyl, Benzyl u. Xenyl, sein kann. Ihre Herst. erfolgt z. B. nach STOLLE (vgl. J. prakt. Chem. 133. [1932.] 60—61) mit Aziden u. RCNS als Ausgangsprodukten. Prakt. verwendet werden z. B. *Bis-(1-phenyltetrazolyl-5)-disulfid*, *Bis-(1-methyltetrazolyl-5)-disulfid* u. *Bis-(1-allyltetrazolyl-5)-disulfid*. Man löst diese Verb. in A. oder A. + W. u. setzt sie zu den üblichen, auch den farbgebenden Entwicklern, in Mengen von 0,5 bis 500 mg auf 1 Liter zu. (A. P. 2 453 087 vom 7/11. 1946, ausg. 2/11. 1948.) 805.8611

* **General Aniline & Film Corp.**, übert. von: **William E. Hanford**, *Farbgebender Entwickler*. Eine Halogensilberemulsion, die als Farbkuppler, z. B. 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon enthält, wird belichtet u. mit einem Hydrazinderiv. der allg. Formel R(NR'NY₂)_z entwickelt. Hierin bedeutet R eine arom. Gruppe, R' = COR'', CONR'', COOR'', CN, CSNR₂'', SO₂R'', C:(NR'')NR₂'', oder SO₂M, R'' ist ein H-Atom, eine Alkyl- oder Aralkylgruppe, M ein Metallatom oder eine quaternäre Ammoniumgruppe, Y ein H-Atom, eine COOM- oder SOOM-Gruppe u. z = 1, 2 oder 3. (Can. P. 450 293, ausg. 3/8. 1948.) 805.8617

Ilford Ltd., übert. von: **John David Kendall** und **Harold Gordon Suggate**, Ilford, England, *Farlige Entwicklung von belichtetem Halogensilber* ist mit Hilfe von *Arylhydrazonen von Glyoxylsäureamid* von der allg. Formel Ar-NH-N=CH-CO-NH₂ in Ggw. von Alkalihydroxyden u. unter Ausschluß von Sulfiten durchführbar. Ar stellt hierbei eine Phenyl-, Naphthalin-, Anthracen-, Phenanthren- oder Anthrachinongruppe dar, die durch OH-, Halogen-, NH₂-, NO₂-, COOH-, SO₃H- oder Alkoxygruppen substituiert sein kann. Variationen von Ar beeinflussen stark die Farbe des Entwicklungsprod., etwas weniger die Entwicklungsgeschwindigkeit. Prakt. verwendet werden bes.: *Phenylhydrazon von Glyoxylsäureamid*, F. 176°, *p-Äthoxyphenylhydrazon von Glyoxylsäureamid*, F. 176°, *p-Methylthiophenylhydrazon von Glyoxylsäureamid*, F. 178°, u. *β-Naphthylhydrazon von Glyoxylsäureamid*, F. 143°. Die Entw. muß in Ggw. von ½—2% Alkalihydroxyd bei mindestens 20°, vorzugsweise bei 23—30° ausgeführt werden u. dauert dann 15—20 Minuten. Sie ist nur in AgCl-haltigen Schichten, sowie solchen aus reinem AgCl, Ag-Chromat u. Ag-Ferricyanid wirksam, nur sehr schwach in solchen aus AgBr + AgJ. Sie wird deshalb bes. zur farbigen Entw. von Gaslichtpapier u. Mehrschichtmaterial angewandt. Man verwendet dazu z. B. eine Lsg., die im Liter 3 g Phenylhydrazon von Glyoxylsäureamid u. 5 g NaOH enthält, entwickelt damit ein auf Gaslichtpapier kopiertes Bild 15 Min. bei 30°, fixiert u. entfernt das Ag-Bild mit FARMERSchem Abchwächer, wobei ein gelbes Farbstoffbild hinterbleibt. Die Verb. werden nach bekannten Verf. hergestellt. (A. P. 2 449 388 vom 24/5. 1946, ausg. 14/9. 1948. E. Prior. 8/6. 1945.) 805.8617

Robert A. Walker, Hartsdale, N. Y., V. St. A., *Projektionsschirm für kinematographische Zwecke*. Zunächst wird in der üblichen Weise ein weißer Baumwollstoff zur Verwendung als Projektionswand präpariert u. dann über eine ganze Fläche siebartig mit feinen Löchern von 3/64 in. Durchmesser so perforiert, daß sich auf 1 sq.in. 28 Löcher befinden. Der Stoff wird dann auf einer Unterlage aus gleichem Material befestigt, u. die perforierte Seite mit einem Überzug versehen, der aus einem Gemisch von 20% *Titan-dioxyd*, 20% *Triphenylphosphat*, 20% *Phthalsäureanhydrid* u. 40% *Toluol* besteht. Er erhält damit ein erhöhtes Lichtreflexionsvermögen gegenüber dem in der üblichen Weise präparierten Stoff. (A. P. 2 448 560 vom 5/10. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 805.8621

Frank R. Fraprie and **Franklin I. Jordan**, American Photographic Annual of Photography 1949. Boston: American Photographic Pub. Co. 1948. (240 S. m. Abb.) \$ 2,—.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79 u. 61 91; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin, Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 69 18. Postcheckkonto: Berlin 350 21. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/11-12 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.

- Lund 687. Moxness 704. Rawikowitsch 636. Singer 668. Universal Oil Products Co. 717.
Luský 679. Murray 696. Reich 697. Sinnott 687. Urbanski 713.
Reid 674. Skogsägarnas Olje-
Macbeth 648. N. V. Amsterdamsche Resinous Products & Aktiebolag 700.
McCollum [677]. Chiniefabrik Chemical Co. 700.
McCormack 683. 681. Reuter 680. Smith, E. W. 643.
MacDonald, D. K. C. Nason 705. Reuther 629. Smith, G. S. 683.
617. Neerfeld 620. Riott 696. Smith, J. A. 678.
MacDonald, S. F. Neish 631. Roderick 695. Smith, L. A. 708.
648. Ness 640. Rodier 630. Snell 669.
McDowell 639. Neuberburg 630. Rorig 659, 660. Snyder 657.
McElvain 659, 660. Neuwirth 641. Rosenkrantz 634. Soc. des Usines Chi-
MacEwan 617. New Jersey Zinc Co. 696. Ross 667. miques Rhône-
Mach 678. Newman 655. Rotax Ltd. 700. Poulenc 701.
Machu 690. Nikitin 629. Roudier 714. Sossountzov 671.
McKail 645. Northup 678. Rouffon 668. Speakman 711.
McKay 639. Noyes jr. 634. Rousseau 715. Speller 696.
McKennis jr. 665. Nyc 647. Rüttgers 708. Spielman 642.
Mackenzie, H. A. E. Nystérakis 672. Ruf 708. Srepel 685.
632, 633. Nystérakis 672. Rugeley 713. Srdjakin 714.
MacKenzie, R. C. 617. Occhialini 619. Rundel 623, 624. Stachelin [192].
Magat 625. Odenthal 679. Runow 710. Standard Oil Co. 716.
Magyar Allani Vas- Acéllés Gépgyárak Olsen 656. Standard Oil Deve-
696. Onderzoekings- lopment Co. 699.
Mallory, P. R., & Co., instituut Research N. V. 714. West, G. B. 680.
Inc. 698. Othmer 636. West, T. F. 663.
Manganese Products Othmer 636. Stark 708. Wheatley 655.
Inc. 697. Saier 672. Starkey 672. Whiteford [618].
Mans 629. Saint Rat, de 671. Stein 634. Whiting 640.
Marquardt 684. Sandoz Ltd. 702. Steinger 692. Whittet 680.
Martin 670. Savitt 636. Stevens, C. M. 664. Widmann 679.
Mason 627. Scharnow 712. Stevens, R. E. 631. Wijk 703.
Mathieson Chemical Pearlman 661. Scherling-Corp. 681. Stichting Brandstof-
Corp. 689. Perinutit Co., Ltd. Schettler 677. onderzoek 714. Wilkinson 655.
Matthias 627. 689. Schlenk 650. Sille 627. Wilson 623.
Matuhasi 628. Perreu 628. Schmid 645. Straumanis 622. Winegrad 686.
Maurice 670. Peterson 670. Schmidt 711. Strzelinski 692. Winograd 688.
May 653, 654. Petuchow 627. Schrenk 710. Surrey 658, 659. Winsten 609.
Mayor 638. Phillips 660. Schroder 710. Suryanarayana 621. Winter 632, 633.
Meier 673. Phillips Petroleum Co. 716, 717. Svarz 663. Wisnans 710.
Meijer 645. Co. 716, 717. Schürch 693. Witt, De 636.
Mellon Institute of Pleters 688. Schütze 695. Swensen 640. Wood 664.
Industrial Re- Piford 687. Schuster 705. Work 713.
search 697. Plogrow 690. Schwarz-Wendll Tarbell 649.
Mendoza 702. Plowarsky 693. [677]. Tendeloo 629.
Menniesler 629. Plusje 691. Schweigert 676. Theorell 668.
Merek & Co., Inc. 681. Pomeranzew 628. Schwöbel 675. Thilo 630.
Meyer-Gimm 707. Pontecorvo 619. Schwyzer 641. Thompson 681.
Michaelis 675. Ponting 676. Seagram, J. E., & Tonnies 686.
Mills 648. Powell 619. Sons, Inc. 710. Tóth 669.
Mitchell, H. K. 647. Powles 626. Seel 677. Towarow 683.
Mitchell, H. L. 710. Prodan 632. Segshda 690. Tripod 673, 678.
Müller 620. Prunier 618. Seitz 673. Trombe 688.
Moelwyn-Hughes Prunier 618. Sell 633. Tschernyschew 628.
639. Quig 713. Senf 673. Tujew 704.
Montigny 629. Rachele 664. Seymour 710. Ungnähde 649.
Mooney 623. Rätz 630. Shelton 626. Union Oil Co. of
Morris 649. Rakina 690. Siebert 687. California 698.
Morse 695. Rausch 675. Siegel 623. United States In-
Mosettig 653, 654. Rausch 675. Siggia 685. dustrial Chemicals,
Inc. 699.

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

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

Ergänzungsbände und Register

Es sind bisher erschienen:

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

Formelregister 1943 und 1944, Sachregister 1943 und 1944

Autorenregister 1944/II

Es erscheinen ab Oktober 1949 wieder regelmäßig

PHYSIKALISCHE BERICHTE

Herausgegeben im Auftrage der Physikalischen Gesellschaft
Württemberg/Baden
von
MICHAEL SCHÖN

Bestellungen an eine wissenschaftliche Buchhandlung erbeten

Chefchemiker

nur erstklassiger Fachmann von seit
langem bestehender
Klebstoff-Fabrik
im Westsektor Berlins für Neuaufbau
gesucht.

Bewerbungen mit den üblichen Unter-
lagen an Chiffre **T 13 689** an Ann.-
Exped. Tetzlaff, Berlin-Schöneberg,
Kufsteiner Str. 43

VERLAGE UND BUCHHANDLUNGEN

erhalten nach unserer neuesten An-
zeigenpreisliste für Anzeigen in un-
serer Zeitschrift „Chemisches Zentral-
blatt“ einen

Sondernachlaß von 20%

Bitte fordern Sie' unser Angebot an
AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7
Anzeigen-Abteilung

Für

Forschungsarbeiten

werden in aufbaufähige Stellungen zum
1. 1. 1950 gesucht:

Für zellstofftechnische Abteilung:

- 1 wissenschaftlicher
Assistent (Chemiker) . . nach A 2 e 2
- 1 Chemotechniker nach A 5 b

für Abteilung Faserstoffherstellung:

- 1 wissenschaftlicher
Assistent nach A 3 b
- 1 Chemotechniker nach A 5 b

für Abteilung Konstruktion und Werkstätten:

- 1 Leiter der Abteilung
(Dipl.-Ing.) nach A 2 b
- je 1 Entwicklungsingenieur
für Fachrichtung Elek-
trotechnik und Fach-
richtung Maschinenbau nach A 2 e 2
- 1 Konstrukteur nach A 2 e 2
- 1 Werkmeister für
Schlosserwerkstatt . . nach A 4 e 2

Angebote mit ausführlichen Bewerbungs-
unterlagen und Lebenslauf sowie Zeugnis-
abschriften sind zu richten an:

**Institut für Textilforschung
der Technischen Hochschule Dresden,
Pirna-Copitz,**

Postanschrift:
Pirna-Copitz, Postfach 19