

Nr. 13/14  
S. 721—828

1949. II.  
5. Oktober

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

II. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH., Berlin

## Inhalt

Geschichte der Chemie .....		721
A. Allgemeine und physikalische Chemie .....	721	—
A <sub>1</sub> Aufbau der Materie .....	724	—
A <sub>2</sub> Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie .....	732	789
A <sub>3</sub> Thermodynamik. Thermochemie .....	734	—
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung. Kolloidchemie .....	735	—
B. Anorganische Chemie .....	—	—
C. Mineralogische und geologische Chemie .....	—	—
D. Organische Chemie .....	736	—
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie .....	736	—
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie. Naturstoffe .....	741	—
Kohlenhydrate .....	—	—
Glucoside .....	—	—
Alkaloide .....	—	—
Terpen-Verbindungen .....	768	—
Natürliche Farbstoffe .....	—	—
Gallensäuren .....	—	—
Sterine .....	—	—
Hormone .....	—	—
Vitamine .....	768	—
Proteine .....	—	—
Andere Naturstoffe .....	—	—
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin .....	769	—
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie .....	769	—
E <sub>2</sub> Enzymologie. Gärung .....	770	—
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. .....	771	—
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	773	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	774	—
E <sub>6</sub> Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene .....	781	—
F. Pharmazie. Desinfektion .....	784	—
G. Analyse. Laboratorium .....	785	—
a) Elemente und anorganische Verbindungen .....	787	—
b) Organische Verbindungen .....	—	—
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren .....	—	—
d) Medizinische und toxikologische Analyse .....	789	—
H. Angewandte Chemie .....	790	—
I. Allgemeine chemische Technologie .....	—	—
II. Feuerschutz. Rettungswesen .....	790	—
III. Elektrotechnik .....	—	—
IV. Wasser. Abwasser .....	—	—
V. Anorganische Industrie .....	791	—
VI. Silicatchemie. Baustoffe .....	792	—
VII. Agrilkulturchemie. Schädlingsbekämpfung .....	794	—
VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung .....	796	—
IX. Organische Industrie .....	800	—
X. Färberel. Organische Farbstoffe .....	805	—
XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen .....	806	—
XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata .....	810	—
XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik .....	811	—
XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke .....	813	—
XV. Gärungsindustrie .....	814	—
XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel .....	815	—
XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw. .....	816	—
XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide usw. .....	818	—
XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle .....	821	—
XXI. Leder. Gerbstoffe .....	825	—
XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw. .....	825	—
XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate .....	—	—
XXIV. Photographie .....	826	—
Bibliographie: 721. 724. 732. 770. 773. 781. 784. 790. 791. 794. 795. 825. 826.		
Buchbesprechungen: 806.		

7. 32 / 49 / 116  
Namenregister



- Ackermann 740.  
Adams 793.  
Adsorptive Process Co. 823. 824.  
Afanassjew 812.  
Agster 819.  
Alburn 771.  
Aldochin 822.  
Alpers 782.  
American Cyanamid Co. 804.  
American Viscose Corp. 803.  
Ammann-Brass 827.  
Andrejewskaia 815.  
Artus, v. 825.  
Attapulugus Clay Co. 824.  
Auerhelmer 820.  
Avera 810.  
Back 814.  
Backer 790.  
Bacon 725.  
Baddiley 768.  
Bakelite Corp. 809.  
Balandin 737.  
Baltes 817.  
Bamdass 749.  
Bannister 732.  
Barnes 780.  
Barnicot 775.  
Baas 819.  
Baumer 792.  
Beeck 736.  
Belley 737.  
Bénard 723.  
Bendz 772.  
Berg 827.  
Berger 782.  
Besborodow [721].  
Bickel 783.  
Billman 804.  
Bjerrum 724.  
Boekelhelde 762.  
Boer 734.  
Bontnick 721.  
Borgnis 733.  
Bovemo, Verkoopkantoor van Boter, Vetten en Mout-producten voor de Nederlandache [Bakkerij] 816.  
Bramstedt 776.  
Brassier, H. A., & Co. 798.  
Braunstein 775.  
Bregier 786.  
Bregman 807.  
Breitenbach 740.  
Brennan 828.  
Brenner 771.  
Brewer 731.  
Briggs 814.  
Brilliant 774.  
British Celanese Ltd. 802.  
Bromley 731.  
Brown 762.  
Bruce 795.  
Buchanan 766.  
Buck 751.  
Buckeley, A. 797.  
Buckeley, M. 797.  
Buckhalter 752.  
Burwell jr. 741.  
Bun-Hoi 757.  
Cabot, G. L., Inc. 791.  
Calinmann 768.  
Calderon 724.  
Calvin 774.  
Cappelen 722. 786.  
Carlisle 772.  
Cartwright 774.  
Case 763. 774.  
Chapin 739.  
Charrin 793.  
Chelfetz 795.  
Chen 769.  
Chilton 827.  
Ciba Akt.-Ges. 805.  
Cibulka 818.  
Clusius 721.  
Cochran 729.  
Cote 729.  
Collin, F. C. 794.  
Collin, R. L. 731.  
Cotomb 721.  
Cooper [770].  
Copeland 739.  
Corboz 776.  
Cox 792.  
Craig 736.  
Craringbull 732.  
Crono-Aamot 794.  
Cronshaw 721.  
Daniels, F. 821.  
Daniels, T. C. 769.  
Dannenberg 789.  
Darwent 742.  
Das 725.  
Davidson 783.  
Davison Chemical Corp. 791.  
Day 725.  
Deal 725.  
Derkatsch 796.  
Dieker 790.  
Dirr 814.  
Diserens [806]\*.  
Distillers Co. Ltd. 810.  
Dixon 745.  
Dobozy 807.  
Dobriner 775. 780. 781.  
Dolan 759.  
Dornberger 772.  
Dorschner 822.  
Dorsey [724].  
Dorta-Schaeppl 787.  
Draganu 724.  
Dragt 795.  
Dranowski 788.  
Dreyfus 821.  
Dryden 821.  
Duffin 762.  
Dumahof 788.  
Dunlop Tire & Rubber Corp. 821.  
Dunning 813.  
Duquenois 759.  
Durand 782.  
Duschinsky 759.  
Eagle-Picher Co. 793.  
Edisbury 787.  
Egger 728. 826.  
Ellsworth 799.  
Eljern 751.  
Erkama 773.  
Esch 811.  
Evans 786.  
Ever Ready Co. 799.  
Farwell 721.  
Fassbender 733.  
Fedorowa 789.  
Fieser 777.  
Fisher 745.  
Fitzhugh 782.  
Florow 814.  
Fordyce 739.  
Forrest 754.  
Frank 740.  
Frazier [773].  
Freeman 776.  
Friedlina 742.  
Freytag [791].  
Fridöri 806.  
Fritzsche 815.  
Fuhrmann 811.  
Fuson 752.  
Gage 790.  
Gast 732.  
Gatterer 788.  
Gearhart 819.  
Geigy, I. R., A.G. 785.  
General Electric Co. 810.  
Germans 820.  
Gilbert 821.  
Gillis 729.  
Gillman 811.  
Gleditsch 722.  
Göttner 823.  
Goldstein 789.  
Goltmow 812.  
Goutarski 771.  
Goor 816.  
Gopstein 737.  
Gorbach 817.  
Grant, G. A. 766.  
Grant, W. M. 781.  
Gregor 807.  
Grigorjew 821.  
Grischtschenko 813.  
Gross 788.  
Grunberg 734.  
Guérin 823.  
Guggenheim 734.  
Guthmann 796.  
Habelmann [781].  
Hadert 807.  
Hallett 786.  
Ham 739.  
Hammick 762.  
Hands 744.  
Hansen 810.  
Harbans 775.  
Harshaw Chemical Co. 791.  
Harting [732].  
Hartmann 783.  
Haury 740.  
Hauser 763.  
Hausmann 775.  
Heany Industrial Ceramic Corp. 794.  
Hegsted 770.  
Heilpern 727.  
Helden, van 816.  
Hennion 750.  
Henry 773.  
Hepler [790].  
Herlofson 721.  
Herzberg, G. 727.  
Herzberg, L. 727.  
Hesse 730.  
Hilkenbäumer [795].  
Hill 777.  
Hirsch 786.  
Hodgins 826.  
Hoffmann-La Roche 804.  
Inc. 803. 804.  
Hogness 769.  
Holland 782.  
Holmquist 741.  
Holtan jr. 734.  
Honold 818.  
Hopper [773].  
Horeau 766.  
Horn 797.  
Huang-Minlon 736.  
Huchler 734.  
Hückel 732.  
Hummel 793.  
Hunt 818.  
Hung-Chiang [773].  
Hunt 770.  
Imperial Chemical Industries Ltd. 810.  
Issatschenko 772.  
Iwanenko 724.  
Jacques 756.  
James, R. R. 811.  
James, R. W. 729. 738.  
Jayne 819.  
Jeanes 748.  
Jenny 733.  
Jerslev 730.  
Johannsen 795.  
Johnson 798.  
Jones 760. 781.  
Jordan 789.  
Kaiser 786. 787.  
Kalish 744.  
Kaplan 770.  
Kappelmeyer 816.  
Karchmer 788.  
Katchelsky 739.  
Kaufmann 817.  
Kellar 786.  
Kendall 762.  
Kilbride 794.  
Kirchdorfer-Tede [826].  
Klages 740. 741.  
Kleiderer 769.  
Kljatschko 786.  
Knuhnjanz 761.  
Koehler, B. B. 815.  
Koehler, V. 771.  
Kondo 814.  
Koninklijke Industriele Maatschappij, voorheen Noury & van der Lande N. V. 804.  
Koppe 724.  
Kornijenko 739.  
Kotjachow 822.  
Kotschetkow 742.  
Kotte 818.  
Kowalenko 814.  
Kowrigin 794.  
Kraiber 797.  
Kroll 795.  
Kruger 725.  
Kruse 810.  
Kubaschewski 734.  
Kudrjaschew 776.  
Küch 826.  
Künzle 739.  
Kuhn, H. 722.  
Kuhn, W. 739.  
Kunkow 792.  
Kunzmann 721.  
Kutjanin 825.  
Laake 795.  
Lane [825].  
Langham 769.  
Larsen 751.  
Larsh jr. 733.  
Lathrop 818.  
Laue, v. 726.  
Laughlin 725.  
Lehmann 821.  
Leifer 769.  
Leithe 788.  
Lenz [724].  
Leuser 721.  
Levesque 736.  
Levey, F. H., Co., Inc. 809.  
Leviell 772.  
Lévy 782.  
Lewis, A. D. 708.  
Lewis, G. M. [773].  
Ley 721.  
Lieberman 777. 780.  
Lilly, E., & Co. 784. 785.  
Limasset 772.  
Linnell 747.  
Lipmann 770.  
Lipscomb 731.  
Lister 805.  
Lloyd 770.  
Loewy 776.  
Lohmann 726.  
Long 748.  
Lonsdale 728. 729.  
Lowde 725.  
Lukin 765.  
Maase 822.  
McCullough 731.  
MacDonald 728.  
McHargue 788.  
McKay 765. 766.  
McManus 794.  
Malissa 817.  
Marbaker 792.  
Mark 748.  
Martynow 735.  
Masur 813.  
Maurer 774. 783.  
Mauthe [825].  
Meites, L. 787.  
Meites, T. 787.  
Melnitschenko 792.  
Merck & Co., Inc. 784. 804.  
Mergenthaler 740.  
Métals 759.  
Meunier 800.  
Meyer 819.  
Micheljeva 793.  
Michelazzi [784].  
Michelson 768.  
Miozalka 726.  
Mkluchin 723.  
Mikusch, v. 817.  
Millburn 786.  
Millman 819.  
Minleri 742.  
Mirojjubowa 792.  
Missimer 818.  
Mitchell, A. D. [724].  
Mitchell, R. L. 819.  
Möglich 733.  
Möhler 741.  
Mohrberg 819.

- Molland 721.  
 Mossanto Chemical Co. 809. 820.  
 Moonley, M. 730.  
 Mooney, R. C. E. 730. 731.  
 Moore jr. 733.  
 Moreau 323.  
 Morgan 817.  
 Morris 811.  
 Morse 733.  
 Musher Foundation, Inc. 813.  
 Mühlenthaler 818.  
 Müller 789.  
 Muir 777.  
 Naeser 796.  
 National Agrol Co. Inc. 816.  
 Naves 708.  
 Nelson 782.  
 Nessmejanow 742.  
 Neuberger 777.  
 Neumann [784].  
 New Jersey Zinc Co. 799.  
 Nguyen-Hoàn 757.  
 Nicholas [770].  
 Nickerson 782.  
 Niekerk, van 738.  
 Niesen 807.  
 Nissan 734.  
 Nomaguchi 782.  
 Nopco Chemical Co. 816.  
 Nozaki 750. 751.  
 Okorokow 721.  
 O'Leary 818.  
 Onderzoekingsinstituut „Research“ N. V. 820.  
 Ore 724.  
 Oriani 733.  
 Otvos 786.  
 Pankow 728.  
 Partridge 810.  
 Passynski 785.  
 Pawlow 828.  
 Pawluschna 739.  
 Pepkowitz 787.  
 Pepperhoff 796.  
 Pfannenschmidt 781.  
 Phillips Petroleum Co. 791.  
 Platti 808.  
 Pitin 822.  
 Pittsburgh Plate Glass Co. 792.  
 Plotegher 822.  
 Poe 782.  
 Pogodin 721.  
 Pohl 773.  
 Polaroid Corp. 828.  
 Poljakow 739.  
 Pollock 771.  
 Polubojarinow 792.  
 Portnow 786.  
 Powelkina 786.  
 Price 826.  
 Raju 747.  
 Ramachandran 728.  
 Randall 811.  
 Rapatz 797.  
 Rauhen 776.  
 Ray 775.  
 Rehberg 745.  
 Rehbinder 736.  
 Rehde [784].  
 Rehm 740.  
 Research Corp. 784.  
 Resnik 789.  
 Reynolds Metals Co. 799.  
 Rhoads 777. 780.  
 Riechtzenhain 753.  
 Riedel 793.  
 Riezler 774. 783.  
 Rinso 806.  
 Ritter, G. J. 819.  
 Ritter, J. J. 742. 744.  
 Ro 814.  
 Roberson 725.  
 Rodopulo 815.  
 Röhm & Haas Co. 820.  
 Römer 807.  
 Rogers 819.  
 Rolls Royce Ltd. 800.  
 Rompe 733.  
 Rooksby 730.  
 Rose 790.  
 Rosefield 816.  
 Roseveare 819.  
 Roth 769.  
 Rothchild 762.  
 Roux 770.  
 Rüdorff 731.  
 Ruppert 814.  
 Ruston 791.  
 Sah 769.  
 Saunder 738.  
 Saunders 792.  
 Sawyer 826.  
 Schaeffer 805.  
 Schales, O. 770.  
 Schales, S. S. 770.  
 Scheifele 806.  
 Schemjakin 749.  
 Scherhauser 731.  
 Schikore 728.  
 Schüllegodski 761.  
 Schneider 772.  
 Schullepp 820.  
 Schön 727.  
 Schöning 793.  
 Schopper 728.  
 Schubert 774. 783.  
 Schumakow 814.  
 Schwartz 782.  
 Schwarzenbach 746.  
 Schwarzkopf 768.  
 Schwedow 789.  
 Scott 790.  
 Seal 793.  
 Sechet 772.  
 Snegman 811.  
 Sceliger 798.  
 Seidel 806.  
 Selfter 771.  
 Sem 794.  
 Shak 820.  
 Shapley [724].  
 Sharples Chemicals Inc. 802.  
 Shaw 818.  
 Shell Development Co. 802.  
 Shivers 763.  
 Shurawlew 721.  
 Silberelsen 798.  
 Silverman 789.  
 Slnkow 825.  
 Sisido 750. 751.  
 Skworzow 793.  
 Smare 738.  
 Smyth 733.  
 Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine 799.  
 Soc. Pyrénéenne de Carburants et Solvants 802.  
 Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 800. 823.  
 Southon Laboratories Ltd. 784.  
 Ssegalowa 736.  
 Ssoletkowa 789.  
 Sellin 813.  
 Ssooskin 735.  
 Stanbury 783.  
 Standard Oil Development Co. 823.  
 Stark 814.  
 Steacie 742.  
 Stel 807.  
 Stevenson 736.  
 Stille 722.  
 Stockhausen 814.  
 Stokes 733.  
 Strachow 825.  
 Strauch 798.  
 Sulchy 782.  
 Sulzberger 789.  
 Sutherland 811.  
 Suthon 770.  
 Swidnisky 708.  
 Swoboda 797.  
 Tatting 774.  
 Texas Co. 824.  
 Theissen 819.  
 Thewlis 762.  
 Thimlin 808.  
 Thomas 811.  
 Thompson 815.  
 Todd 768.  
 Torgeson 735.  
 Toumanoff 782.  
 Toussaint 733.  
 Traub 772.  
 Treadwell 787.  
 Trofimow 812.  
 Truitt 748.  
 Tschermak-Seynegg, v. [781].  
 Tschernjak 735.  
 Tschugunow 813.  
 Tucker 754.  
 Tullar 751.  
 Tunnickliff 785.  
 Ugi [781].  
 Ullitina 776.  
 Union Carbide & Carbon Corp. 798.  
 United States of America, Secretary of Agriculture 800. 802.  
 United States Rubber Co. 803.  
 Urdang 721.  
 Urech 789.  
 Vand 730.  
 Vermerken 806.  
 Verne 770.  
 Vernon 814.  
 Vieweg 818.  
 Visking Corp. 809.  
 Voderberg 771.  
 Volgt [770].  
 Voorst, van 737.  
 Wästlund 793.  
 Wagner 736.  
 Wakeham 818.  
 Walberg 721.  
 Walker 814.  
 Waller 819.  
 Walsh 750.  
 Walther, G. 790.  
 Walther, H. 823.  
 Warren 771.  
 Wassenlin 723.  
 Wassjunina 737.  
 Weber 818.  
 Weigl 774.  
 Weiss 747.  
 Weisz 729.  
 Well [825].  
 Wentzel 724.  
 Westerfeld 811.  
 Westinghouse Electric Corp. 799.  
 Weyer 795.  
 Whalen 781.  
 Whittaker 729.  
 Wickerham 820.  
 Williams, A. E. 823.  
 Williams, E. C. 771.  
 Williams, V. Z. 780. 781.  
 Winkelstroeter 790.  
 Winkler 732.  
 Winthrop-Stearns Inc. 816.  
 Wintrobe 774.  
 Wood 788.  
 Wooster 728.  
 Wright 765.  
 Wüest 708.  
 Wurm 726. 727.  
 Yosigkawa 750.  
 Zeller 826.  
 Zerfoss 733.  
 Zollinger [794].

## Chemisches Zentralblatt

In Kürze erscheint als nächster Ergänzungsband  
 Vierteljahresband 1946 / 1. Quartal

Bisher sind erschienen und noch lieferbar die Ergänzungsbände  
 Vierteljahresbände 1945 / 1., 2., 3. und 4. Quartal

Preis je Band: DM 55.-

Bestellungen an eine Buchhandlung oder an den Verlag erbeten

AKADEMIE - VERLAG · BERLIN NW 7

# WIRGOPLAST GOTHAPLAST

*nach wie vor  
in den bekanntesten und bewährtesten  
Qualitäten*



**VERBANDPFLASTERFABRIK  
HANS C. WIRZ GOTHA**

## Scientia Chimica

MONOGRAPHIEN / FORTSCHRITTSBERICHTE / LEHRBÜCHER  
AUS DEM GESAMTBEREICH DER CHEMIE

Herausgegeben von: ERICH THILO, Direktor des 1. chem. Instituts der Universität  
Berlin, gemeinsam mit ARTHUR LÜTTRINGHAUS, Direktor des chem. Instituts der  
Universität Halle

Erschienen

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

XVI+304 S. 1949 brosch. DM 20.— geb. DM 24.—  
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/1)

Im Druck

Band 2 **Hans F. G. Boit: Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933**  
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/2)

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

(Bestell- und Verlagsnummer 2019/3)

Band 4 **Sergei Traustel: Modellgesetze der Vergasung fester Brenn-  
stoffe und der Verhüttung von Erzen**

**A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N N W 7**

## Geschichte der Chemie.

**Nikolai Herlofson, Patrick Maynard Stuart Blackett, Nobelpreisträger für Physik 1948.** Überblick über die Arbeiten des Forschers: Verbesserung der Nebelkammer durch Zählrohrkontrolle, Deutung der hohen Absorption harter  $\gamma$ -Strahlen aus radioakt. Stoffen, Präzisionsmessungen der Eigg. kosm. Strahlen, kernphysikal. Untersuchungen. (Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 9. 1—3. Jan. 1949. Manchester.) 185.1

**Jacob Molland, Arne Tiselius, der diesjährige Nobelpreisträger in Chemie.** Würdigung der Forschungen auf dem Proteingebiet, bes. der Unters. der Proteine des Blutplasmas. (Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 8. 157—60. Dez. 1948.) 185.1

**C. J. T. Cronshaw, Marmaduke Barrowcliff. 1883—1945.** Lebensbeschreibung des engl. Chemikers M. BARROWCLIFF (geb. 22/3. 1883; gestorben 7/3. 1945 in Harpenden), der bes. auf dem Gebiete der pharmazeut. Chemie u. der Farbstoffe arbeitete. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1475—76. Sept.) 149.1

**H. W. Farwell, Willard Leslie Severinghaus.** Nachruf auf den am 28/8. 1947 verstorbenen Physiker. (Physic. Rev. [2] 73. 642—43. 15/3. 1948.) 110.1

**Ss. A. Pogodin, Die Entdeckung des periodischen Gesetzes durch D. I. Mendelejew und sein Kampf für die russische Wissenschaft.** Histor. Übersicht unter bes. Hervorhebung der Priorität MENDELEJEWS. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1949. Nr. 3. 37—40. März.) 146.1

**George Urdang, Der Ursprung der Bezeichnung „Kalomel“.** Kurze geschichtliche Betrachtung. (J. Amer. pharm. Assoc., pract. Pharm. Edit. 9. 414—18. 1948. Ref. nach Arch. Pharm. og Chem. 55. (105.) 600—02. 9/10. 1948.) 149.2

**W. F. Shurawlew, Ss. D. Okorokow und G. Ss. Walberg, Die Arbeiten des Prof. W. A. Kind auf dem Gebiet der Chemie und Technologie des Zements.** Schilderung der Rolle des sowjet. Baustoffchemikers Prof. KIND in der Zementwissenschaft unter Würdigung seiner Verdienste auf den verschied. Gebieten der Baustoffchemie. (Цемент [Zement] 14. Nr. 3. 6—8. Mai/Juni 1948.) 411.2

**Josef Leuser, Zur Geschichte der Schmuckwaren aus Edelmetallen.** Allg. Überblick. (Metall 3. 128. April 1949. Pforzheim.) 118.2

**P. Colomb, Der Ursprung der Malereifarbe; die prähistorischen Malereien und ihre Erhaltung.** Auszüge aus dem Buche von K. HERBERTS: Die Anfänge der Malerei. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 14—16. Jan. 1949.) 340.2

**E. Bontinck, Das Farbenreiben auf dem Mahlstein.** An Hand von zahlreichen Literaturangaben u. Bildern wird ein histor. Überblick über das Anreiben von Künstlerfarben auf dem Mahlstein gegeben. Diese Anreibetechnik, die bis ins 1. Jahrhundert zurückgeht, wurde bis ins 19. Jahrhundert meist von Bediensteten, Frauen oder Töchtern der Künstler ausgeführt. (Chim. Peintures 11. 374—77. Dezember 1948.) 437.2

**Th. Kunzmann, Die Entwicklung der Fettindustrie in den letzten 75 Jahren.** Geschichtlicher Rückblick. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 75. 9—12. 5/1. 1949.) 149.2

**Ernst Ley, Betrachtungen über den Artikel „Die Seifenindustrie im 20. Jahrhundert“.** Krit. Bemerkungen zu der Arbeit von LÖFFL (vgl. C. 1949. I. 853). (Seifen-Öle-Fette-Wachse 75. 155—58. 30/3. 1949.) 149.2

M. A. Besborodow, M. W. Lomonosow und seine Arbeit zur Chemie und Technologie der Silicate. M.-L.-Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1948. (284 S.) [in russ. Sprache.]

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Klaus Clusius, Der Diffusionsthermoeffekt als Vorlesungsversuch.** Unter dem Diffusionsthermoeffekt versteht man den Vorgang, daß von 2 zunächst gleiche Temp. aufweisenden Gasen bei der Vermischung durch Diffusion das eine sich abkühlt und das andere sich erwärmt. Bereits 1872 ist der Diffusionsthermoeffekt beobachtet u. das Bestehen des zugehörigen Umkehrreffektes, der Thermodiffusion, vermutet worden. Es wird eine ein-

fache Vorr. beschrieben, um die bei der Vermischung zweier Gase durch Diffusion auftretenden Temperaturänderungen nachzuweisen. Ferner wird gezeigt, daß die Temperaturänderungen nicht durch Abweichung der Gase vom idealen Zustand hervorgerufen werden. (Helv. physica Acta 22. 135—41. 20/4. 1949. Zürich, Univ. Physikal.-Chem. Inst.)

397.6

**U. Stille, Größen und Energiemaße in der Atomphysik.** Teil I bringt in Auszügen eine Überarbeitung des Atomkonstantenproblems. Dabei werden eingehender behandelt: Die spezif. Mol.-Zahl  $N_L$  im Zusammenhang mit den Arbeiten von STRAUMANN über die Beimengungen in den für die Gitterkonstantenbestimmungen benutzten opt. reinen Kalkspatkrystallen, die spezif. Ionenladung  $F$  im Hinblick auf eine von BIRGE durchgeführte Diskussion dieser Konstanten, die  $h/e$ -Best. unter Berücksichtigung neuerer Unterss. von OHLIN u. von DUMOND u. Mitarbeitern. Für die übrigen Hilfsgrößen, atomaren Grundkonstanten u. spektroskop. Hauptkonstanten werden unter Einschluß der allg. Gaskonstanten  $R_0$  u. der BOLTZMANNschen Entropiekonstanten  $k$  die derzeit vertretbaren Ergebnisse zahlenmäßig angegeben. Im II. Teil werden für eine Auswahl der wichtigsten in der Atom- u. Kernphysik auftretenden Größen u. Konstanten Zahlenwerte entwickelt. Diese sind als ein in sich konsistenter Satz von Werten aus der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c_0$ , der Induktionskonstanten  $\mu_0$ , der allg. Gaskonstanten  $R_0$ , der spezif. Mol.-Zahl  $N_L$ , der spezif. Ionenladung  $F$ , der spezif. Elektronenladung  $e/m_0$ , der RYDBERG-Konstanten  $R_\infty$  u. den Isotopengewichten der leichten Teilchen abgeleitet worden. Im III. Teil wird das Problem der Umrechnung zwischen einigen atom- u. kernphysikal. Energiemaßen — wie Elektronenvolt, Sekunde<sup>-1</sup>, Meter<sup>-1</sup>, Tausendstelmaßeinheit u. Temperaturgrad — u. den mechan. u. elektr. Energieeinheiten behandelt. (Z. Physik 125. 174—209. 30/10. 1948. Braunschweig.)

283.10

**Hans Kuhn, Äußere Abmessung einer statistisch geknäuelten Fadenmolekel in beliebiger Richtung.** Es werden Beziehungen ermittelt für die Häufigkeit  $W(X)$  des Auftretens bestimmter Werte der Maximalabmessung  $X$  eines statist. Knäuels in beliebig gewählter Richtung, sowie für den Mittelwert  $X$ . Der wichtigste Schritt hierzu ist das Auffinden der Wahrscheinlichkeit  $P_\alpha$ , mit der sich ein Knäuel, dem ein großes Vol. zur Verfügung steht, in einem Teil  $v_\alpha$  dieses Vol. befindet, der von Gesamtvol. durch zwei im Abstand  $\alpha$  befindliche parallele Ebenen abgegrenzt ist.  $P_\alpha$  kann angegeben werden, sobald die Zahl  $Z_\alpha$  a priori gleich wahrscheinlicher Realisierungszustände des Mol. innerhalb  $v_\alpha$  bekannt ist. Man findet  $Z_\alpha$  auf Grund der sich ergebenden Tatsache, daß die Frage nach der Zahl der Realisierungszustände einer Fadenmolekel in einem beliebig gestaltetem Raum formal gleichbedeutend ist mit dem Problem der Diffusion einer Substanz in einem von „klebrigen“ Wänden begrenzten, mit dem betrachteten kongruenten Raum. An die Stelle der Zeit in der Diffusionsgleichung tritt die Laufzahl  $j$  der statist. Fadenelemente, wie sie sich beim Fortschreiten entlang der Molekelkette ergibt, u. an Stelle der Diffusionskonstanten tritt die Größe  $A^2/\theta$ , wobei  $A$  die Länge des statist. Fadenelementes darstellt. (Helv. chim. Acta 31. 1677—90. 15/10. 1948. Basel, Univ.)

257.18

**E. Gleditsch und P. T. Cappelén, Über den Austausch der Ionen in den festen Salzen.** Als Indicator für die Unterss. dient das Nitrat des Ra D: Es handelt sich darum, Mischungen von 2 Salzen, von denen eines durch Ra D verunreinigt ist, nach einiger Zeit durch Lsg. eines der Salze zu trennen. Gleiche Teile eines Gemisches eines lösl. u. eines unlösl. Salzes, von denen eines durch Ra D verunreinigt ist, werden fein gepulvert, bei 100° getrocknet u. mit 700 kg/cm<sup>2</sup> Druck zu einer Pille von glänzender Oberfläche gepreßt. Wenn ein unlösl., durch Ra D verunreinigtes Pb-Salz mit der Lsg. eines lösl. Pb-Salzes behandelt wird, tritt Oberflächen-Rekrystallisation ein, die ihrerseits die Radioaktivität verändert. Diese wird in geeigneter Weise mit dem GEIGER-MÜLLER-Gerät gemessen. Eine Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. wird mit akt. PbCrO<sub>4</sub> versetzt, das nach 5 Min. abfiltriert wird. Die Unters. des Filtratrückstandes zeigt, daß im Mittel 0,34% Ra D übertragen werden. Bei gewöhnlicher Temp. findet kein Ionenaustausch statt. Nach TAMMANN werden bei mehr oder weniger erhöhten Temp. die Oscillationen der Ionen, Atome oder Moll. so groß, daß diese ihre Plätze unter sich wechseln („innere Diffusion“). Sie beginnt bei einer vom F. des Salzes abhängigen Temp., wird aber auch vom Bau des Krystallgitters u. den anwesenden Anionen beeinflusst. Die Unters. verschied. Salzgemische bei steigenden Temp. zeigt: a) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-akt. PbCrO<sub>4</sub>. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> allein beginnt sich bei 250° zu zers.; die Zers. ist bei 350° beträchtlich. Die Mischung ist bis 325° beständig; die Rk. beginnt bei 300°. b) PbCl<sub>2</sub>-akt. PbCrO<sub>4</sub> u. akt. PbCl<sub>2</sub>-PbCrO<sub>4</sub>. Diese Mischungen können ohne Zers. bis 480° erhitzt werden; der Austausch beginnt bei 350° u. steigt rasch mit der Temperatur. Die Werte für die Mischung akt. Chlorid-Chromat sind kleiner als die für die Mischung akt. Chromat-Chlorid. c) akt. PbSO<sub>4</sub>-PbCl<sub>2</sub>. Der Austausch beginnt bei 350°; die übertragenen Mengen Ra D sind für alle Temp. zwischen 350° u. 480° kleiner

als bei der Mischung akt.  $\text{PbCrO}_4\text{-PbCl}_2$ . Ein Vgl. des Ra D-Austausches zwischen den Systemen: akt.  $\text{PbCrO}_4\text{-PbCl}_2$  u. akt.  $\text{PbSO}_4\text{-PbCl}_2$  in Abhängigkeit von der Zeit zeigt, daß bei  $465^\circ$  weniger Ra D in der 2. als in der 1. Mischung übertragen wird. Der Austausch erhöht sich auch mit dem auf die Pille ausgeübten Druck. Durch Zerkleinerung u. erneutes Pressen der Pillen werden die Krystallflächen neu geordnet u. damit die Austauschleistungen ebenfalls erhöht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 64—67. Jan./Febr. 1949. Blindern-Oslo, Norwegen, Univ., Chem. Inst.) 397.22

**F. I. Wassenin**, *Von den polymorphen Umwandlungen des Calciumorthosilicats*. (Vgl. auct. C. 1948. II. 1042). Angewandt wurde chem. reines  $\text{CaCO}_3$  u. verschied. Quarzformen (gereinigtes Quarz, gefällte Kieselsäure, Bergkrystall). Die Temperaturumwandlungen wurden nach dem Verf. der therm. Differentialanalyse beobachtet. Die Temperatursteigerung oder -senkung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von  $10^\circ/\text{Min.}$  — Ergebnisse a) Temperatursteigerung: Umwandlung  $\gamma \rightarrow \beta$  ( $820 \pm 5^\circ$ )  $\rightarrow \beta'$  ( $1000\text{—}1200^\circ$ )  $\rightarrow \alpha$  ( $1320 \pm 15^\circ$ )  $\rightarrow \alpha'$  (bei noch höherer Temp.); b) Abkühlung:  $\rightarrow \alpha \rightarrow \beta'$  ( $1400\text{—}1450^\circ$ )  $\rightarrow \beta$  ( $530 \pm 20^\circ$ )  $\rightarrow \gamma$  (Zimmertemperatur). Die Hauptformen sind somit:  $\beta$  (zwischen  $820$  u.  $1320^\circ$ ),  $\gamma$  (unterhalb  $820^\circ$ ),  $\alpha$  (oberhalb  $1320^\circ$ ). Bergkrystall + gefällte Kieselsäure geben ein o-Silicat, das der  $\alpha$ -Form nahesteht. Die gefundenen Temp. gelten für die angegebene Geschwindigkeit ( $10^\circ/\text{Min.}$ ). Die Erhitzungs- u. Abkühlungskurven zeigen 4 therm. Effekte. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 10—17. Jan. 1948. Inst. für Zemente, Labor. für Mineraluntersuchungen.) 261.23

**G. P. Mikluchin**, *Austauschreaktionen der Wasserstoffisotopen*. Zusammenfassende Darst. (468 Zitate) der Austauschrkk. der H-Isotopen an Hand typ. charakterist. Beispiele. Behandelt wird.: Koeff. des isotonen Austausches, Mechanismen der Rkk. in Lsgg., Ionisationsmechanismus, Überführungsgeschwindigkeit für Protonen u. Deuteronen, aliph. Nitroverb., Aceton u. Acetaldehyd, Carbonsäuren u. ihre Ester, aromat. Verb., Deuterieren der KW-stoffe, Phenole, aromat. Amine u. einiger heterocycl. Verbindungen. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 663—91. Nov./Dez. 1948. Kiew.) 261.28

**Jacques Bénard**, *Die Oxydation der Metalle und die Reaktionen im festen Zustand*. Die Unters. der Oxydationsrkk. der Metalle bei erhöhten Temp. wirft eine Anzahl noch unvollkommen gelöster Fragen auf. Vf. untersucht die Ergebnisse neuer Verss. in bezug auf a) die Kinetik der Oxydationsrkk. in der Nähe des Anfangs, b) die Vorgänge beim Wachsen der Oxydfilme, (Rkk. an den Phasengrenzen u. im Phaseninnern), c) den Einfl. der Krystallanordnung des Metalls auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Aus den Unters. folgt: Selbst bei hohen Temp. ist die Geschwindigkeit der Überführung zu der Zwischenfläche Metall-Oxyd nicht unendlich groß. Die Bldg. des Oxyds in Berührung mit dem Metall ist nicht notwendigerweise unveränderlich. Eine solche Veränderung, die für ein im stabilen Gleichgewicht befindliches Syst. nur schwer angenommen werden kann, ist für ein in Umwandlung begriffenes Syst. — u. um ein solches handelt es sich — als n. anzusehen. Diese Hypothese liefert a) eine befriedigende Erklärung für die Unstetigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit beim Übergang des Umwandlungspunktes des Fe. Die zur Zwischenfläche  $\gamma\text{Fe-FeO}$  weniger leicht als zur Zwischenfläche  $\alpha\text{Fe-FeO}$  zu bewerkstellende Überführung des Fe könnte zu dem Beweis führen, daß die Extraktion der Ionen des  $\gamma\text{Fe}$  im Mittel eine größere Energie als die Extraktion der Ionen des  $\alpha\text{Fe}$  erfordert, b) eine Erklärung für die Ungleichheiten der den Krystallflächen folgenden Oxydationsgeschwindigkeit des  $\alpha\text{Fe}$ . Die Zus. des Oxyds bei der unmittelbaren Berührung mit dem Metall ist nicht unveränderlich, hängt aber von der mehr oder weniger großen Leichtigkeit ab, mit der die Kationen die Zwischenfläche überschreiten, d. h. von der zu ihrem Übergang von einem zum andern Gitter erforderlichen Energie; sie u. mit ihr die Oxydationsgeschwindigkeit können also von der Art der der Oxydation unterliegenden Krystallfläche abhängen; c) aus denselben Gründen eine Erklärung für die ständigen Veränderungen, die die Bldg. der geordneten Gefüge auf die Oxydationsgeschwindigkeit ausübt, ohne daß es notwendig wäre, dabei die Anisotropie der Diffusion in den Oxydkrystallen in Betracht zu ziehen. Die Oberfläche eines Metalls, dessen Gefüge gut geordnet ist, verhält sich in dieser Hinsicht wie ein Einzelkrystall. Zusammenfassend kann man annehmen, daß die Übergangsgeschwindigkeiten der Ionen an den Grenzen sich berührender Krystallgitter bei der Oxydation bei höher wie bei niedriger Temp. eine Rolle spielen. Diese Vorstellung bezieht sich nicht nur auf die Zwischenfläche Metall-Oxyd, sondern auch auf die Berührungsfläche von gleichartigen, aber verschied. geordneten Krystallen. Man kann daran denken, die Annahme auf eine große Anzahl von Rkk. in festem Zustand auszudehnen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 89—95. Jan./Febr. 1949. Lyon, Fac. des Sciences; Vitry-sur Seine, Labor. du C. N. R. S.) 397.28

**Jannik Bjerrum**, *Über die Notwendigkeit eines besonderen Antibasebegriffs. Einige Bemerkungen im Anschluß an geltende Vorstellungen über Säuren und Basen.* Nach Erörterung u. Kritik der Säure-Base-Definitionen von BRØNSTEDT u. von LEWIS u. Einführung des Begriffes „Antibase“ gibt Vf. folgende Definitionen: Base (ba) = Proton Akzeptor oder Elektronenpaar Donor; Antibase (an) = Base Akzeptor oder Elektronenpaar Akzeptor; Säure (baH<sup>+</sup>) = Proton Donor. In einer Tabelle werden typ. Beispiele für Antibase-Base- (anba) u. Redoxgleichgewichte gegeben. Die anba-Verbb. sind häufig von Komplexnatur. Eine beliebige Mol.-Art AB kann stets als Antibasedonor (anbadon) aufgefaßt werden. Vf. untersucht den Übergang vom anba-System zum A(red)-B(ox)-System:  $an + ba \rightleftharpoons AB \rightleftharpoons A(red) + B(ox)$ , wobei verschied. Grade des Redoxcharakters einer Rk. angenommen werden. Die neue Auffassung bedingt auch eine Erweiterung des Begriffes Basestärke als Verhältnis zu einer beliebigen Antibase (statt nur gegen H<sup>+</sup>). Tabellar. wird die Basestärke aliphat. Amine im Verhältnis zu B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, Hg<sup>++</sup> u. Ag<sup>+</sup> in wss. Lsg. u. die Mittelaflinitätsgröße für einige Komplexsysteme dargestellt. Bei Halogenionen geht die Affinität (Basestärke) auch gegenüber stark elektronegativen Kationen (Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>++</sup>) der elektrostat. Anziehung parallel. Vf. erörtert die Begriffe der sauren, bas. u. antibas. Rk. u. weist auf Unters. anderer (LUX, USSANOWITSCH) hin. (Tidskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 8. 129—35. Okt. 1948.) 185.29

**N. Ernest Dorsey**, *The freezing of supercooled water.* Philadelphia: Amer. Philosophical Soc. 1948. (82 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 1,75.

**Wilhelm Lenz**, *Einführungsmathematik für Physiker.* Hannover: Wolfenbütteler Verlagsanstalt. 1947. (95 S.)

**A. D. Mitchell**, *British Chemical Nomenclature.* London: Edward Arnold & Co. 1949. (150 S.) 21 s.

**Harlow Shapley and others**, *Readings In The Physical Sciences.* New York: Appleton-Century-Crofts, Inc. 1948. (601 S.) \$ 3,—.

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

**Aadne Ore**, *Notiz über die Stabilität von Systemen, die ein leichtes positives Teilchen enthalten.* In der Arbeit von WHEELER (Ann. New York Acad. Sci. 48. [1946.] 219) über die Existenz von Atom- u. Mol.-Systemen mit einem Positron (e<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) bleibt die Frage nach der dynam. Stabilität solcher Systeme unbeantwortet. Sie wird vom Vf. in der Arbeit untersucht. Er prüft, welche Informationen über diese Stabilität ohne ausführliche Berechnungen erhalten werden können aus a) experimentellen Daten über Hydride u. H-Moll. oder Mol.-Ionen; b) vorliegenden Berechnungen der Energie leichter Polyelektronen. Der Vorgang a) garantiert Stabilität nur, wenn das Positron durch ein positives Meson mit einer größeren M. als 20 Elektronenmassen ersetzt wird. Der zweite Vorgang erlaubt eine bestimmte Unterschreitung dieses Massenminimums bis zu wenigen Elektronenmassen in speziellen Fällen (4,5 Elektronenmassen). (Physic. Rev. [2] 73. 1313—17. 1/6. 1948. Princetown, N. J., Palmer Phys. Labor.) 333.80

**F. E. Prieto Calderon**, *Einfang von negativen Mesonen durch Protonen.* Behandelt wird die Möglichkeit der Existenz eines Atoms mit einer dem Wasserstoff ähnlichen Struktur, das aus einem Proton als Kern u. einem negativen Meson gebildet wird u. die charakterist. Eigg. eines solchen Atoms besitzt. (Physic. Rev. [2] 73. 650. 15/3. 1948. Mexiko, Univ.) 110.80

**Gregor Wentzel**, *Zur Frage des Spins der  $\pi$ -Mesonen.* Es werden Effekte erörtert, die zum Nachw. eines etwa vorhandenen Spins des  $\pi$ -Mesons dienen könnten. Die Betrachtungen sind wegen der Unsicherheit der theoret. Erörterungsgrundlage u. der Einschätzung der Versuchsmöglichkeiten sehr gewagt. (Helv. physica Acta 22. 101—04. 20/4. 1949. Chicago, Univ., Inst. for Nuclear Studies.) 397.80

**D. D. Iwanenko**, *Die Elementarteilchen und ihre Wechselwirkung.* Zusammenfassende Behandlung der allgemeinsten Fragen der theoret. Physik. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 545—64. Sept./Okt. 1948. Moskau.) 261.80

**Mireca Drăganu**, *Über eine Integralgleichung, die das Phänomen der Neutronendiffusion beschreibt.* Für den elast., isotropen u. sphär. symm. Fall wird analog der SCHWARTZ-SCHILDSchen Gleichung der Theorie der Sternatmosphären eine Integralgleichung abgeleitet. Für die Diffusion ohne sphär. Symmetrie gelangt man zu einem Syst. zweier FREDHOLMscher Gleichungen, die nach bekannten, Methoden in eine aufgelöst werden können. Im Falle der von ARLEY u. AGENO (Phys. Rev. [2] 69. [1946.] 241) betrachteten anisotropen Diffusion kommt man auf ähnliche Art zu einem Syst. zweier FREDHOLMscher Integralgleichungen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1698—99. 24/5. 1948.) 286.82

**Heinz Koppe**, *Die Energieverteilung thermischer Neutronen.* Die Energieverteilung langsamer Bremsneutronen wird, da die gleichzeitige Berücksichtigung der chem. Bin-



dung u. der therm. Mol.-Bewegung der Protonen schwierig ist, für zwei Grenzfälle untersucht, für Streuung an freien Protonen mit MAXWELLScher Geschwindigkeitsverteilung, u. für Streuung an im Paraffingitter gebundenen Protonen bei  $T = 0^\circ$  absol. Im ersten Fall stimmt die Geschwindigkeitsverteilung bis zu Energien von ca. 2 kT prakt. mit der MAXWELL-Verteilung überein, für hohe Geschwindigkeiten geht sie in das FERMIsche  $1/v^2$ -Gesetz über. Im zweiten Fall ergibt sich eine starke Abhängigkeit des scheinbaren Streuquerschnitts der Protonen von der Geschwindigkeit der Neutronen. Diese Abhängigkeit wird bei kleinen Energien durch die gittermäßige Anordnung der Protonen bedingt, während für größere Energien die hier mit berücksichtigte chem. Bindung der Protonen an die C-Atome eine Rolle spielt. Das führt dazu, daß sich die Neutronen bei tiefen Temp. nicht mehr mit dem Gitter ins therm. Gleichgewicht setzen können, sondern nur bis zu einer mittleren Temp. von ca.  $100^\circ$  absol. „abgekühlt“ werden können. (Z. Physik 125. 59—97. 30/10. 1948. Moosburg [Obb.] 283.82)

**S. Das, Verzögerte Neutronen.** Es wird die Elektro-(e, n)-Rk. besprochen, bei der auch verzögerte Neutronen auftreten können. Nach Unterss. von SKAGGS u. Mitarbeitern (C. 1949. I. 857) an schweren Elementen haben diese im Vgl. zu der Photozertrümmerung einen etwa 100 mal kleineren Querschnitt, aber gleiche Schwellenenergie, so daß sich beide Rk. nur in ihrem Wirkungsquerschnitt unterscheiden. Es wird dann gefolgert, daß energiereiche Elektronen für die Emission von verzögerten Neutronen aus  $^{87}\text{Kr}$  u.  $^{137}\text{X}$  verantwortlich sind. Nach diesem Schema werden dann die Angaben von KNABLE (Bull. Amer. phys. Soc. 23. [1948.] 20) gedeutet, wonach beim Bombardement von O mit 195 MeV-Deutonen  $^{10}\text{N}$  entsteht, der dann unter  $\beta$ -Emission von 6,2 MeV in  $^{16}\text{O}$  übergeht. Der  $^{16}\text{N}$ -Kern unterliegt dann einer durch die  $\beta$ -Strahlung verursachten Elektronenzertrümmerung u. emittiert verzögerte Neutronen. (Nature [London] 162. 853. 27/11. 1948. Calcutta, Inst. of Nuclear Physics.) 286.82

**J. S. Laughlin und P. G. Kruger, Die Streuung von Neutronen mit Energien zwischen 12,0 MeV und 13,0 MeV durch Protonen.** Untersucht wurde die Winkelverteilung der Rückstoßprotonen, die während der Streuung von Neutronen durch Protonen herausgeschossen wurden in einer mit  $\text{CH}_4$  gefüllten Hochdrucknebelkammer. Die hochenerget. Neutronen wurden erhalten durch Beschießen einer Deuterium-Gasprobe mit 10 MeV-Deutonen. Das Neutronenspektr. dieser Quelle, die durch einen Kollimator in die Nebelkammer eintraten, wurden ständig überwacht u. zeigten eine Gruppe von hochenerget. Neutronen auf einem kontinuierlichen Untergrund. Es wurden im Ganzen 1573 Rückstoßprotonen beobachtet. Analysiert wurden die azimutalen u. Rückstoßwinkelverteilungen dieser Protonen. Analyse der Daten unter Benutzung von berechneten azimutalen Korrekturfaktoren ergaben eine Winkelverteilung, die befriedigend übereinstimmte mit einer Analyse, die auf nur 699 Rückstößen fußte u. welche unter solche azimutale Zonen fielen, bei denen der Korrekturfaktor gleich 1 war. Ein Verhältnis der differentiellen Wirkungsquerschnitte von 1 oder wenig größer für Neutronenstreuung in der Rückwärtsrichtung zu einer Streuung senkrecht der der einfallenden Neutronen ist mit den Daten verträglich. (Physic. Rev. [2] 73. 649. 15/3. 1948. Univ. of Illinois.) 110.82

**G. E. Bacon und R. D. Lowde, Sekundäre Extinktion und Neutronenkrystallographie.** In einer noch nicht veröffentlichten Arbeit diskutieren BACON u. THEWLIS die Neutronenbeugung vom Standpunkt des Krystallographen. Sie führen aus, daß der sehr niedrige Wert des wahren Absorptionskoeff. für Neutronen, den man bei den meisten Substanzen findet, vollkommen das Problem der Messung der Strukturfaktoren ändert u. zu verschied. Ergebnissen für die gemessenen integralen Reflexionen in der Strukturanalyse führt. Für stark absorbierende Substanzen ist die integrale Reflexion von Mosaikkristallen immer proportional dem Quadrat des Strukturfaktors für die Reflexion; für nichtabsorbierende Kristalle, ausgenommen sie sind extrem dünn, erhält man für die integrale Reflexion einen Wert, der sehr viel weniger abhängig von dem Strukturfaktor u. von dem Grad der winkelmäßigen Ausdehnung des Mosaikblockes (ausgedrückt in Radianen) ist. In der vorliegenden Arbeit wird die Theorie der sek. Extinktion verallgemeinert u. die Einfl. des Strukturfaktors, des Absorptionskoeff. u. der Mosaikausbreitung im einzelnen behandelt sowie die daraus sich ergebenden Folgerungen für die Neutronenkrystallographie theoret. behandelt. (Acta crystallogr. [London] 1. 303—14. Dez. 1948. Harwell, Didcot, Becks., Atomic Energy Res. Establishment, Ministry of Supply.) 110.82

**L. J. Deal, J. H. Roberson und F. H. Day, Die Energieabhängigkeit von Filmmessern.** Seit der frühesten Benutzung der Röntgenstrahlen wurden photograph. Filme zum Nachw. der Röntgenbestrahlung benutzt. Mit dem Beginn des Atomenergie-Projektes wurde ein Filmmesser erfunden, der eine genauere Messung der  $\gamma$ -Strahlung erlaubt.

Der Filmmesser enthält ein Zahnarzt-Röntgenfilmpaket, das zur Hälfte mit einer 1 mm Cd-Schicht bedeckt ist, um die anomal hohe Absorption für Wellenlängen nahe bei den K-Werten des Silbers zu reduzieren. Um die Wellenlängenabhängigkeit der Filmmesser zu studieren, wurden sie dosierten Strahlungsbeträgen von 0,1, 0,5 u. 1,0 über den Bereich von 10—1400 kV ausgesetzt. Nach der Entwicklung wurden die Filme mit einem ANSCO-SWEET-Densitometer ausgewertet. Die Abhängigkeit der Schweißung von der Spannung der Röntgenstrahlmaschine wurde in Kurven festgehalten. Danach scheint der Filmmesser für Energiebeträge oberhalb 350 kV unabhängig zu sein. Zwischen 150 kV u. 300 kV zeigt der Filmteil unter der Cd-Schicht ein Maximum bei rund 200 kV, für den ungeschützten Teil liegt ein starkes Maximum bei 90 kV. (Physic. Rev. [2] 74. 127. 1/7. 1948.) 333.110

M. von Laue, *Die Absorption der Röntgenstrahlen in Krystallen im Interferenzfall*. Verss. von BORRMANN (C. 1941. II. 2176) über den Durchgang von Röntgenstrahlen durch dünne, streng einkristalline Schichten hatten kennzeichnende Interferenzeinfl. auch in der Intensität des direkt durchgehenden Strahls gezeigt. BORRMANN (vgl. I. c.) ließ ein weit geöffnetes Strahlenbündel auf die Schicht auftreffen u. fing es sodann auf einer photograph. Platte auf, so daß sich auf dieser, im allg. ziemlich gleichmäßig geschwärzten Platte die Spuren der Strahlen, die zu Interferenzen Anlaß geben, deutlich abhoben. Diese Spuren hoben sich jedoch nicht immer hell von ihrer Umgebung ab, sondern es waren in ihnen auch deutlich dunklere Stellen zu bemerken. Auch die rechts u. links an sie angrenzenden Stellen waren nicht gleich geschwärzt, sondern es war an ihnen ein deutlicher Sprung in der allg. Schwärzung des Untergrundes festzustellen. Vf. versuchte diese Erscheinung mit der Theorie in Zusammenhang zu bringen. Berechnet wurde die Änderung der Absorption des Primärstrahls gemäß der dynam. Theorie der Röntgenstrahlenbeugung; es wurde festgestellt, daß sie mit den Beobachtungen von BORRMANN in allg. Übereinstimmung steht. (Acta crystallogr. [London] 2. 106—13. April 1949. Göttingen, Max Planck-Inst. für Physik.) 110.110

W. Lohmann, *Die innere Struktur der Masse-Leuchtkraftfunktion und die chemische Zusammensetzung der Sterne der Hauptreihe*. Die empir. Unterlagen über die meist als Masseleuchtkraftfunktion bezeichnete allg. Zustandsgleichung der Sterne lassen deutlich eine Aufspaltung in Abhängigkeit vom Spektraltyp erkennen. Für Sterne einer Spektralklasse ist die Beziehung zwischen M. u. absol. bolometr. Größe weniger steil, als für die Gesamtheit aller Sterne der Hauptreihe. Die chem. Zus. einiger Sterne mit kleineren MM. als die Sonnenmasse nach den SCHWARTZSCHILD'schen Formeln berechnet, erweist sich als recht gleichförmig; sie ist massenmäßig durch das Verhältnis H:He:übrige Elemente = 49:45:6 gekennzeichnet. (Z. Astrophysik 25. 94—108. 1948. Heidelberg, Bad. Landessternwarte.) 283.134

G. R. Miezaika, *Über die beobachtbare Anzahl der Balmer-Linien in B-, A- und F-Sternen*. Es werden in den Spektren von 28 B-, A- u. F-Sternen Abzählungen der beobachtbaren Anzahl der BALMERlinien mitgeteilt u. ihre Abhängigkeit von Spektraltyp u. absol. Helligkeit betrachtet. Die Quantenzahl der erkennbaren Grenzlinie ist, wie übereinstimmend mit STRUVE u. UNSÖLD festgestellt wird, ein brauchbares Mittel zur Best. absol. Helligkeiten; die Meth. führt rasch u. sicher zum Ziel u. ist für Durchmusterungsaufgaben sehr geeignet. Die Nummer der letzten erkennbaren Linie ist ferner ein empfindliches Kriterium für den Elektronendruck in Sternen dieses Typs innerhalb jeder Spektralunterklasse. Für die frühen Spektralklassen der Hauptreihe werden mittlere Elektronendrücke abgeleitet. (Z. Astrophysik 25. 72—76. 1948. Heidelberg, Bad. Landessternwarte.) 283.134

G. R. Miezaika, *Die Wasserstoffabsorption in Sternen vom Spektraltyp B bis F*. Messungen der Tiefe u. Totalabsorption der BALMERlinien für 29 A-, B- u. F-Sterne; Vgl. mit Ergebnissen anderer Herkunft. Für alle Sterne wird die Zahl der H-Atome im 2. Quantenzustand über 1 cm<sup>2</sup> Sternoberfläche ermittelt. Für 5 frühere B-Sterne werden Anzahl der freien Elektronen u. der H-Atome, Elektronendruck u. effektive Schwerebeschleunigung berechnet. Diese Rechnungen — an Hand völlig unabhängigen Beobachtungsmaterials — sind im Einklang mit den quantitativen Ergebnissen von UNSÖLD für frühe B-Sterne. (Z. Astrophysik 25. 77—91. 1948. Heidelberg, Bad. Landessternwarte.) 283.134

Karl Wurm, *Über den Zusammenhang zwischen Chromosphären- und Coronaspektrum der Sonne und die Anregung in der Chromosphäre*. Eine Diskussion von Chromosphären- u. Coronaspektr. zeigt, daß die Abweichungen von einem Temperaturgleichgewicht so stark sind, daß zwischen Ionisations-, Anregungs- u. Elektronentemp. streng unterschieden werden muß. Die Zus. der Spektren widerspricht nicht der Auffassung, daß der Anstieg der Ionisation von der Basis der Chromosphäre nach außen kontinuierlich fort-

schreitet. Für die Chromosphäre (u. die Protuberanzen) ergibt das Spektr., daß die Energie der Überanregung in der Form von UV-Strahlung oder als aufgespeicherte Ionisationsenergie auftritt, nicht aber prim. am Ort der Anregung als kinet. Energie der Gaspartikel. Durch die ganze Chromosphäre hindurch bleibt die Elektronentemp. im wesentlichen konstant u.  $< 10^4$  Grad. Der Anstieg auf annähernd  $10^6$  Grad in der Corona muß an der Grenze beider Schichten sehr rasch erfolgen. Die niedrigen Elektronentemp. in der Chromosphäre u. den Protuberanzen werden durch die Anwesenheit von Atomen u. Ionen mit kleinen Termenergien, die eine starke Energieabgabe im Stoß ermöglichen, erklärt, die hohen Elektronentemp. der Corona durch das Verschwinden solcher Ionen infolge des Übergangs in höhere Ionisationsstufen. (Z. Astrophysik 25. 109—34. 1948. Hamburg-Bergedorf.) 283.134

**K. Wurm, Polarlichtspektrum und Natur der anregenden solaren Korpuskeln.** Für Nordlichter der Strahlenform in der Höhe von 100—150 km über dem Erdboden wird die Anzahl der Emissionsprozesse pro  $\text{cm}^3$  pro sec. in der grünen oder roten Sauerstofflinie zu  $10^{14}$ — $10^{15}$  für die schwächsten noch sichtbaren u. zu  $10^{11}$ — $10^{12}$  für die hellsten beobachteten Nordlichter abgeschätzt. Sämtliche Sekundärprozesse fallen bei der Gesamtanregung prozentual nicht ins Gewicht; die Anregung erfolgt prakt. vollständig durch direkten Stoß der eindringenden Teilchen. Das Maximum der „Anregungsfunktion“ der Korpuskeln liegt bei Voltenergien  $\leq 6$  Volt. Die bevorzugte Anregung der Terme kleiner Voltenergien findet die wahrscheinlichste Erklärung, wenn man als Hauptbestandteil der Korpuskelströme H-Atome, umgeladene Protonen von  $1$ — $2 \cdot 10^8$  cm/sec annimmt; das Vorherrschen schneller Elektronen oder schwererer Elemente steht im Widerspruch zur Zus. des Spektrums. In Nordlichtern sehr großer Höhen (1000—1100 km) ist eine Abschätzung der Partikelstromdichte möglich; sie ergibt als untere Grenze für die D. der intensivsten Ströme  $10^7$  Teilchen/cm<sup>2</sup>. (Z. Astrophysik 25. 28—57. 1948. Hamburg-Bergedorf.) 283.134

—, **Zeemaneffekt von neutralem Stickstoff und Sauerstoff.** Bei der Unters. des ZEEMAN-effektes von Mo, Ta u. Mn im roten u. infraroten Bereich des Spektrums treten auf den Spektrogrammen auch die Linien von atmosphär. N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> auf. Bestimmt wurden die relativen Lagen u. die Intensitäten in den magnet. Spektren u. aus ihnen — zum ersten Mal für neutrale Atome mit Atomnummern  $< 10$  — die g-Werte für die N<sub>2</sub>- u. O<sub>2</sub>-Energie-niveaus. (J. Franklin Inst. 246. 169—70. Aug. 1948.) 110.135

**G. Herzberg und L. Herzberg, Die Bildung von Stickstoffatomen in der oberen Atmosphäre.** Durch Zusammenfassung mehrerer UV-spektroskop. Arbeiten der letzten Jahre wird gezeigt, daß sich in der oberen Atmosphäre N-Atome durch Prädissoziation bilden. Bei niedrigen Drucken brechen die LYMAN-BIRGE-HOPFIELD (a—X)-Banden beim Niveau  $v' = 6$  ab. Die Prädissoziationsgrenze liegt zwischen  $v' = 6$  u. 7 des  $a^1\Pi_g$  Zustandes bei einer Energie von etwa 9,8 eV. Diese a—X-Banden sind die einzigen N<sub>2</sub>-Absorptionsbanden oberhalb 1150 Å. Der  $v'' = 0$  Bandenzug wird in Absorption bis zur 9—0-Bande beobachtet, die 7—0; 8—0- u. 9—0-Banden bei 1249,3, 1226,6 u. 1205,5 Å. Sonnenstrahlung dieser Wellenlängen, in der oberen Atmosphäre absorbiert, erzeugt die N-Atome durch Prädissoziation. (Nature [London] 161. 283. 21/2. 1948. Williams Bay, Wis., Yerkes Observ.) 345.136

**Walter Heilpern, Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff bei der Wellenlänge  $\lambda = 2144$  Å als Funktion des Druckes im Intervall von 0,2—130 kg/cm<sup>2</sup>.** Bei der in einem Absorptionskontinuum des O<sub>2</sub> liegenden Wellenlänge  $\lambda = 2144$  Å wird versucht, die aus früheren Messungen bekannte Absorption als Funktion des Druckes über ein Intervall von 0,2—130 kg/cm<sup>2</sup> einheitlich darzustellen. Die Formel  $E_p = (6,586 \pm 0,414) \cdot 10^{-5} \cdot p^2 + (8,755 \pm 0,495) \cdot 10^{-5} \cdot p^2 + (4,955 \pm 4,334) \cdot 10^{-8} \cdot p^3$  (wobei  $E_p$  der Extinktionskoeff. für den Druck  $p$  in kg/cm<sup>2</sup> u. die Schichtdicke  $d = 1$  cm ist) gibt die Vers. mit befriedigender Genauigkeit wieder. Dieser Formel mit 3 Konstanten wird die Formel  $E_p = (6,159 \pm 0,224) \cdot 10^{-5} \cdot p + (9,315 \pm 0,091) \cdot 10^{-5} \cdot p^2$  mit nur 2 Konstanten, also ohne kub. Glied, gegenübergestellt. Die unter Benutzung dieser Formel ausgeführten Messungen sind nur unwesentlich ungenauer als die mit der ersteren Formel erhaltenen. (Helv. physica Acta 22. 105—11. 20/4. 1949. Zürich, Univ., Physikal. Inst.) 397.136

**Michael Schön, Zur Kinetik des Leuchtens von Sulfidphosphoren mit mehreren Aktivatoren.** Krystallphosphore mit mehreren Aktivatoren zeigen nicht eine der Aktivatorkonz. proportionale Intensität der diesen entsprechenden Banden, sondern die Intensitäten hängen von Stärke u. Wellenlänge der anregenden Strahlung u. der Temp. ab u. sind außerdem beim Spontanleuchten u. der Phosphoreszenz verschieden. Deutung: Leuchten beruht auf Rekombination von Elektronen im Leitfähigkeitsband mit der bei

Anregung ionisierten Aktivatorengeschwindigkeit der Leucht-Rk., hängt daher von Anregungsdichte ab. Anregung führt nicht zur therm. Gleichgewichtsbesetzung der Aktivatoren, da tiefliegende Terme auf Kosten der hochliegenden stärker ionisiert werden. Gleichgewichtseinstellung erfolgt langsam durch Wechsellwrg. Aktivator-Valenzband. Seine Einstellungsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig. Die Reaktionsgleichungen für Zweiaktivatorphosphore werden abgeleitet. Hinweis auf den Zusammenhang mit der „Killer“-wirkung. — Quantitative Angaben zum Termschema der ZnS-Phosphore. (Ann. Physik [6] 3. 333—42. 1948. Mosbach [Baden], Osram GmbH.-KG.) 102.140

J. Eggert und E. Schopper, *Zur Energieausbeute der Röntgenstrahlung bei der Fluoreszenz von Calciumwolframat*. Aus quantitativen Messungen der Energie- u. Quantenausbeute an blauleuchtenden  $\text{CaWO}_4$ -Fluoreszenzfolien ergibt sich, daß mit wachsender Quantengröße die Quantenausbeute abnimmt. Zur Erklärung wird nach der Elektronentheorie des Festkörpers eine Energiedissipation in „nichtleuchtende“ Freiheitsgrade angenommen. Aus den gemessenen Werten des Energieumsatzes der Röntgenquanten in der Fluoreszenzfolie u. der Lichtquanten der Fluoreszenz in der photograph. Schicht, wird der Verstärkungsfaktor der Folien in Übereinstimmung mit der prakt. Erfahrung erhalten. (Ann. Physik [6] 3. 270—79. 1948. Zürich, ETH, Stuttgart, TH, Photograph. Inst. u. Physik. Inst.) 102.140

Werner Schikore und Traute Pankow, *Adsorptive Reinigung in der Phosphoreszenzchemie*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1949. I. 473.) Es wird ein Verf. beschrieben, mit dessen Hilfe eine in  $\text{ZnSO}_4$ -Lsgg. vorhandene geringe Mn-Konz. durch Adsorption an eine aus hydrolysiertem  $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$  gewonnene kolloide  $\text{PbO}_2$ -Lsg. unter die phosphoreszenzchem. Nachweisgrenze herabgedrückt wird. — Die etwa 10%ig.  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. wird mit koll.  $\text{PbO}_2$  aus 0,5 g  $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$  pro Liter  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, kurz aufgekocht u. 24 Stdn. stehen gelassen. Ausgeflocktes  $\text{PbO}_2$  wird abfiltriert, verbleibende Pb-Spuren werden auf einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Adsorptionssäule beseitigt. HCl-Zusatz ist unbedingt zu vermeiden. (Z. anorg. Chem. 258. 15—17. Febr. 1949. Berlin, Univ., Chem. Inst.) 125.140

Kathleen Lonsdale, *Geiger-Zählmessungen von Bragg- und diffuser Streuung von Röntgenstrahlen durch Einkristalle*. Untersucht wurde die Verwendungsmöglichkeit von GEIGER-Zählrohren für die Messung der Streuintensität von kleinen Einkristallen sowie der Einfl. der Ggw. wechselnder Mengen weißer Strahlung in den einfallenden u. reflektierten Strahlen. Die Verss. wurden durchgeführt mit Kristallen von *Harstoff* u. *Oxalsäuredihydrat*, u. zwar nach u. vor Eintauchen der Kristalle in fl. Luft. Verwendet wurde  $\text{CuK}$ - u.  $\text{MoK}$ -Strahlung sowie mit Ar u. Kr gefüllte Zählrohre. Gefunden wurde, daß die therm. diffuse Streuung unabhängig ist von der Vollkommenheit der betreffenden Kristalle. Das Verhältnis der therm. Streuintensität zu der BRAAGstreuung für einen Mosaikkristall nimmt sehr stark mit dem Streuwinkel zu bei Messung äquivalenter Gruppen therm. Wellen u. war sehr viel größer für Cn- als für Mo-Strahlung. (Acta crystallogr. [London] 1. 12—20. März 1948. London, Univ. Coll.) 110.146

G. N. Ramachandran, *Bragg-Reflexionskurve von einem vollkommenen Kristall*. Es wird gezeigt, daß die Theorien von EWALD u. DERWIN, obwohl sie sehr verschied. mathemat. Methoden benutzen, zu genau denselben Ergebnissen führen, wenn geeignete physikal. Annahmen gemacht werden. (Acta crystallogr. [London] 1. 155—56. Juli 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.146

W. A. Wooster und G. L. MacDonald, *Kristalline Textur und die Bestimmung der Strukturamplituden*. Mit einem Ionisationsspektrometer wurde die absol. integrale Reflexion  $\rho$  von je einer stark reflektierenden Ebene von Calcit, Quarz, Gips, Flußspat u. Glimmer mit  $\text{CuK}\alpha$ - u.  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Diese Kristalle waren ausgesucht worden, da sie einen großen Bereich in bezug auf Unvollkommenheit bedecken. Die beobachteten Werte der integralen Reflexionen wurden mit den Werten verglichen, die mit Hilfe der von DARWIN angegebenen Formeln für vollkommene u. ideal unvollkommene Kristalle errechnet worden waren. Bei  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ergaben die besten Proben von Gips, Muskovit u. Flußspat Reflexionen, die angenähert denen für vollkommene Kristalle entsprachen, während bei  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung die gleichen Kristalle Werte ergaben, die zwischen denen für vollkommene u. ideal unvollkommene Kristalle lagen. Fünf Kristallproben aller Arten, die ausgesucht waren, weil sie äußerlich unvollkommen erschienen oder die durch Ankratzen oder Schleifen unvollkommen gemacht worden waren, ergeben Werte für  $\rho$ , die nahe den für ideal unvollkommene Kristalle berechneten Werten lagen. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß bei Verwendung eines weiten Wellenlängenbereichs u. möglichst verschiedener Grade von Unvollkommenheit es möglich ist, in einigen Kristallen experimentell einen Wert der Strukturamplitude zu bestimmen, ohne einen Wert für die Extinktion anzunehmen. Es besteht ein ausgesprochener Unter-

schied zwischen Quarz u. den weicheren Krystallen von Gips, Flußspat u. Glimmer darin, daß Quarz bei beiden Wellenlängen gleich unvollkommen erschien, während sich die übrigen Krystalle bei frischer Spaltung in dem längeren Wellenlängenbereich als nahezu vollkommen erwiesen. (Acta crystallogr. [London] 1. 49—54. Mai 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.146

**W. Cochran**, *Einige kritische Untersuchungen der Methode von Beavers-Lipson zur Summierung der Fourierreihen*. Es wurde der Fehler, der durch Approximation im Laufe der Abschätzung in eine multidimensionale FOURIERsynth. eingeführt wird, verglichen mit dem, der durch die regellosen Fehler in die Amplituden der FOURIERkomponenten eingeführt wird. Es wird gezeigt, daß die BEEVERS-LIPSONsche Meth. der FOURIERsummierung vollkommen adäquat ist zur Berechnung der Elektronendichte, wenn die Struktur mit einer solchen Genauigkeit gemessen werden konnte, daß ihre Standardabweichung geringer war als zwei, ausgedrückt in den üblichen Einheiten. (Acta crystallogr. [London] 1. 54—56. Mai 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.146

**W. Cochran**, *Die Fourier-Methode der Krystallstrukturanalyse*. Zusammenfassender Überblick mit dem Ergebnis, daß die FOURIER-Meth. die zur Zeit beste Meth. der Krystallstrukturanalyse ist. (Acta crystallogr. [London] 1. 138—42. Juli 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.146

**E. J. W. Whittaker**, *Auswertung von Fourier-Umwandlungen durch eine Fourier-Synthesemethode*. Es wurde eine numer. Meth. zur Auswertung von FOURIER-Umwandlungen willkürlicher Funktionen mit Hilfe von BEEVERS-LIPSON-Streifen entwickelt. Ein ausführliches Verf. wurde ausgearbeitet zur Best. der radialen Verteilungskurve von amorphem Material aus der Röntgenbeugungsintensitätskurve; die Meth. ist allg. anwendbar, vorausgesetzt, daß die umgewandelte Funktion kontinuierlich ist u. den Nullwert genügend schnell erreicht. (Acta crystallogr. [London] 1. 165—67. Sept. 1948. Chapel-le-Frith, Stockport, Ferodo Ltd., Res. Dep.) 110.146

**R. W. James**, *Unrichtige Einzelheiten in der dreidimensionalen Fourier-Darstellung von Krystallstrukturen*. Es ist bekannt, daß in einer zweidimensionalen FOURIER-Projektion die die schweren Atome darstellenden Maxima oft durch einen oder mehrere kreisförmige Gebiete von negativer *D*. umgeben sind. Es sind dies Beugungsringe, die analog denen sind, welche das Bild eines Sterns umgeben, wenn man ihn mit einem Teleskop kleiner Apertur beobachtet. Sie verdanken ihre Entstehung der Tatsache, daß bei der Summierung der FOURIER-Glieder die Reihe, aus der man die Projektion erhält, beendet wurde, während ihre Koeffizienten noch schätzbare Werte besaßen. Vgl. weist in der vorliegenden Arbeit nach, daß diese unrichtigen Einzelheiten auch bei einer dreidimensionalen FOURIERanalyse zu erwarten sind. Die Gebiete negativer *D*. werden jedoch relativ zur Höhe des Hauptmaximums beträchtlich abgeschwächt sein gegenüber dem zweidimensionalen Fall. (Acta crystallogr. [London] 1. 132—34. Juli 1948. Kapstadt, Univ.) 110.146

**J. Gillis**, *Strukturfaktorbeziehungen und Phasenbestimmung*. Die von HARKER u. KASPER begonnene Meth. der Ungleichheiten wurde erweitert u. neue Typen von Ungleichheiten für die Strukturaktoren eines zentrosymm. Krystalls hergeleitet. (Acta crystallogr. [London] 1. 76—80. Mai 1948. Rehovot, Weizmann Res. Inst., Dep. of Applied Mathematics.) 110.146

**Olga Weisz, W. Cochran und W. F. Cole**, *Genauere Bestimmung der Zelldimensionen aus Röntgeneinkristallaufnahmen*. Von FARQUHAR u. LIPSON (Proc. physic. Soc. 58. [1945.] 200) war eine Meth. zur genauen Best. von Zelldimensionen durch graph. Extrapolation von Röntgeneinkristallaufnahmen angegeben worden. In der vorliegenden Arbeit beschreiben Vff. eine andere Meth. niedrigerer Genauigkeit aber größerer Einfachheit. Es wird ein Bericht gegeben über die Anwendung der graph. u. analyt. Extrapolationsmethoden zur Best. der Zelldimensionen eines monoklinen Krystalls, u. zwar eines wärmebehandelten Orthoklases. Zum Schluß werden Anweisungen gegeben zur genauen Best. der Zelldimensionen von rhomb., monoklinen u. triklinen Krystallen. (Acta crystallogr. [London] 1. 83—88. Mai 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.146

**Kathleen Lonsdale**, *Indizierung von Laue-Photographien von kubischen Krystallen*. Es wird eine Meth. zur Indizierung von LAUEaufnahmen kub. Krystalle unter Benutzung der gnomon. Projektion beschrieben für den Fall, daß der einfallende Röntgenstrahl parallel einer beliebigen Richtung  $[n\ v\ w]$  verläuft. Die Meth. wird an 2 Beispielen mit dem einfallenden Strahl parallel  $[111]$  u.  $[1\bar{1}1]$  auseinandergesetzt. (Acta crystallogr. [London] 1. 225. Sept. 1948. London, Univ. Coll.) 110.146

R. Hesse, *Indizierung von Pulveraufnahmen tetragonaler, hexagonaler und rhombischer Krystalle*. Es wird eine numer. Meth. zur Indizierung von Pulveraufnahmen ohne Benutzung von Einkristallen beschrieben. Die Meth. führt zu einer ziemlich systemat. Behandlung von tetragonalen u. hexagonalen Aufnahmen u. erwies sich auch als brauchbar für rhomb. Krystalle. (Acta crystallogr. [London] 1, 200—07. Sept. 1948. Upsala, Univ., Chem. Inst.) 110.146

Vladimir Vand, *Indizierungsmethode von Pulverdiagrammen von Verbindungen mit großem Netzebenenabständen*. Beschreibung der Methode. Die Brauchbarkeit wird demonstriert an der Indizierung einer Pulveraufnahme von Kaliumcaproat. (Acta crystallogr. [London] 1, 109—15. Juli 1948. Port Sunlight, Lever Brothers & Unilever Ltd., Res. Labor.) 110.146

Vladimir Vand, *Eine dritte graphische Methode zur Indizierung von Pulveraufnahmen von Verbindungen mit großem Netzebenenabstand*. (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung der Methode. Die Brauchbarkeit wird an der Indizierung eines Diagramms von Kaliumcaproat gezeigt. (Acta crystallogr. [London] 1, 290—91. Dez. 1948. Port Sunlight, Lever Brothers & Unilever Ltd., Res. Dep.) 110.146

Rose C. L. Mooney, *Krystallstruktur des Elements 43*. Pulveraufnahmen mit geringsten Mengen <sup>99</sup>Tc ergaben hexagonale dichteste Kugelpackung mit den Dimensionen für die hexagonale Zelle  $a = 2,735 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,388 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,604$ . Die Zelle enthält 2 Atome. Die berechnete D. unter Zugrundelegung eines Atomgewichtes von 9,9 beträgt 11,497. Jedes Atom hat im Gitter 12 nächste Nachbarn, u. zwar 6 in einer Entfernung von 2,735 Å u. 6 in einer Entfernung von 2,698 Å. Isomorph mit Tc sind Rn, Re u. Cs. (Acta crystallogr. [London] 1, 161—62. Sept. 1948. New Orleans, Tulane Univ., Newcomb Coll.) 110.147

H. P. Rooksby, *Bemerkung über die Struktur von Nickeloxyd bei subnormalen und erhöhten Temperaturen*. Vf. hatte früher (Nature [London] 152, [1943.] 304) bei einer kub. Unters. von Pulveraufnahmen an NiO festgestellt, daß die Struktur nicht flächenzentriert kub., sondern nur rhomboedr. mit einem Rhomboederwinkel von 60°42' sein könnte. Es war geschlossen worden, daß das Atomgrößenverhältnis von Ni:O bei Zimmertemp. zu klein ist, um ein flächenzentriertes kub. Gitter zu bilden. Es war daher anzunehmen, daß die Abweichung von kub. Struktur bei tiefer Temp. größer sein müßte als bei Zimmertemperatur. Es wurden daher Aufnahmen angefertigt bei -183°, 18° u. verschied. Temp. bis 275°. Bei -183° ergaben sich die Dimensionen zu  $a = 2,946 \pm 0,001 \text{ \AA}$   $\alpha = 60^\circ 12'$ , bei 18°  $a = 2,9518 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60^\circ 42'$ . Bei 150° konnte noch eine geringe Abweichung von der kub. Symmetrie festgestellt werden, während oberhalb 200° keine Abweichung mehr entdeckt werden konnte. Bei 275° ist die Struktur kub. flächenzentriert mit  $a = 4,1946 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ . (Acta crystallogr. [London] 1, 226. Sept. 1948. Wembley, General Electric Co., Res. Labor.) 110.147

Bodil Jerslev, *Die Struktur von Hydroxylammoniumchlorid, NH<sub>2</sub>OHCl, und Hydroxylammoniumbromid, NH<sub>2</sub>OHBr*. Hydroxylammoniumchlorid (I) kryst. aus 85%ig. A. in nadelförmigen Krystallen, Hydroxylammoniumbromid (II) aus absol. A. in sehr verschied. Formen. Beide Verb. kryst. monoklin, sind isomorph u. zeigen keine Piezoelektrizität. Dreh.-u. WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben die Dimensionen  $a = 6,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,95 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,70 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120,8'$  für I u.  $a = 7,29 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,13 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,04 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120,8'$  für II. Die hier angenommene a-Achse entspricht nach der Aufstellung von GROTH der Richtung [201], während die b- u. c-Achsen die gleichen sind. In den Elementarzellen sind je 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist C<sub>2h</sub><sup>s</sup> - P2<sub>1</sub>/c. Zur Aufklärung der Struktur wurden PATTERSON u. FOURIER-Synthesen durchgeführt. Sämtliche Atome liegen der allgemeinsten vierzähligen Punktlage der Raumgruppe. Es wurden die folgenden Parameter festgelegt: für I Cl (x) = 0,233, (y) = 0,190, (z) = 0,395, N 0,283, 0,644, 0,222, O 0,253, 0,870, 0,106, für II Br (x) = 0,240, (y) = 0,190, (z) = 0,397, N 0,286, 0,667, 0,226, O 0,263, 0,864, 0,116 (alle Parameter mit einer Fehlergrenze von  $\pm 0,003$ ). In dem Gitter von I hat jedes O-Atom zwei nächste Cl'-Nachbarn in 2,90 Å u. 3,05 Å Entfernung. Die Richtungen zu diesen Cl-Ionen bilden die Winkel 97° u. 180° mit der O-N-Bindung. Jedes Cl-Ion hat zwei nächste O-Nachbarn in denselben Abständen. Jedes N-Atom hat vier Cl-Ionen als nächste Nachbarn in Entfernungen von 3,16, 3,21, 3,23 u. 3,26 Å. Die Richtungen zu diesen Ionen bilden mit der O-N-Bindung die Winkel 99°, 90°, 172° u. 95°. Für benachbarte NH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>-Gruppen betragen die kürzesten N-O-Abstände 3,15 Å bzw. 3,30 Å. Jedes Cl-Ion hat drei nächste Cl-Nachbarn in einer Entfernung von 3,92 Å. Innerhalb derselben NH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>-Gruppe beträgt der Abstand N-O 1,45 Å. (Acta crystallogr. [London] 1, 21—27. März 1948. Upsala, Univ., Chem. Inst.) 110.147

**James C. McCullough, Leo Brewer und L. A. Bromley, Die Krystallstruktur von Zirkonimoxysulfid, ZrOS.** ZrOS wurde dargestellt durch Überleiten von H<sub>2</sub>S über ZrO<sub>2</sub> in einem Graphitrohr bei 1300°; daneben bildet sich noch ZrS<sub>2</sub>. Pulveraufnahmen ergaben ein einfaches kub. Gitter mit der Gitterkonstante  $a = 5,696 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . In der Zelle sind 4 Moll. enthalten; berechnete D. ist 4,975. Raumgruppe ist T<sup>4</sup>-P2<sub>3</sub>. Intensitätsberechnungen ergeben die Parameter  $x_{Zr} = 0,307$ ,  $x_S = 0,572$ ,  $x_O = 0,928$ . In dem Gitter hat Zr die Koordinationszahl 7; es ist umgeben von 4 S-Atomen u. 3 O-Atomen; die 4 S-Atome bilden ein gestrecktes Tetraeder mit den Abständen Zr-S<sub>(1)</sub> = 2,61 Å u. Zr-S<sub>(3)</sub> = 2,63 Å. Die O-Atome bilden ein gleichseitiges Dreieck um das Zr-Atom, derart, daß je ein O-Atom in einer der Tetraederflächen liegt. Das Zr-Atom liegt nur wenig außerhalb der Dreiecksebene der O-Atome mit dem Abstand Zr-O = 2,13 Å. (Acta crystallogr. [London] 1. 287-89. Dez. 1948. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) 110.147

**Robert L. Collin und William N. Lipscomb, Die Krystallstruktur von Groutit, HMnO<sub>2</sub>.** Bestimmt wurden die Dimensionen der rhomb. Elementarzelle von Groutit, einer neuen Modifikation von HMnO<sub>2</sub> zu  $a = 4,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,76 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,89 \text{ \AA}$ . Raumgruppe ist P b n m - D<sub>2h</sub><sup>12</sup>. Intensitätsberechnungen ergaben, daß die Atomanordnung sehr nahe ident. ist mit der von Diaspor. (Acta crystallogr. [London] 2. 104-06. April 1949. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) 110.147

**Rose C. L. Mooney, Krystallstruktur von tetragonalem Wismutarsenat, BiAsO<sub>4</sub>.** BiAsO<sub>4</sub> tritt in zwei Formen auf, einer monoklinen u. einer tetragonalen Form. Pulver-, Drehkrystall- u. WEISSENBERG-Aufnahmen an der tetragonalen Form ergaben die Zelldimensionen  $a = 5,08 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,70 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,30$ . In der Zelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist C<sub>4h</sub><sup>2</sup>-I4<sub>1/a</sub>. In diesem Gitter liegen 4 As in 0 0 0; 0 1/2 1/4; 1/2 1/2 1/2; 1/2 0 3/4, 4 Bi in 0 0 1/2; 0 1/3 3/4; 1/2 1/2 0; 1/2 0 1/4 u. 16 O in x y z;  $\bar{x} \bar{y} z$ ; x, 1/2 + y, 1/4 - z;  $\bar{x}$ , 1/2 - y, 1/4 - z;  $\bar{y} x \bar{z}$ ; y x  $\bar{z}$ ;  $\bar{y}$ ; 1/2 + x, 1/4 + z; y, 1/2 - x, 1/4 + z; 1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 + z; 1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z; 1/2 + x, y, 3/4 - z; 1/2 - x,  $\bar{y}$ , 3/4 - z; 1/2 - y, 1/2 + x, 1/2 - z; 1/2 + y, 1/2 - x, 1/2 - z; 1/2 - y, x, 3/4 + z; 1/2 + y,  $\bar{x}$ , 3/4 + z mit  $x = 0,213$ ,  $y = 0,149$ ,  $z = 0,080$ . BiAsO<sub>4</sub> hat demnach die Scheelit-Struktur. Der Abstand As-O beträgt 1,63 Å. Bi hat acht O-Atome als Nachbarn mit einer mittleren Entfernung von 2,54 Å. Der mittlere Abstand zwischen benachbarten O-Atomen beträgt 2,85 Å. (Acta crystallogr. [London] 1. 163-65. Sept. 1948. New Orleans, Tulane Univ., Newcomb Coll.) 110.147

**W. Rüdorff, W. R. Ruston und A. Scherhauser, Die Krystallstruktur von Natriumselenochromit, NaCrSe<sub>2</sub>, und vorläufige Untersuchungen an verwandten Verbindungen.** Dargestellt u. röntgenograph. untersucht wurden Natriumselenochromit, NaCrSe<sub>2</sub> (I), Rubidiumselenchromit, RbCrSe<sub>2</sub> (II), Rubidiumhiochromit, RbCrS<sub>2</sub> (III) u. Kaliumselenchromit, K<sub>0,5</sub>CrSe<sub>2</sub> oder KCrSe<sub>2</sub>·CrSe<sub>2</sub> (IV). I u. II wurden dargestellt durch Erhitzen von Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>Se bzw. Rb<sub>2</sub>Se u. einem Überschuß von Se im evakuierten Quarzrohr auf 800-1000°. Extrahieren der gebildeten Alkalipolyselenide mit trockenem fl. Mg. Analog wurde III aus Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> u. Rb<sub>2</sub>S bei einem Überschuß an S erhalten. KCrSe<sub>2</sub> in reiner Form darzustellen gelang nicht, es wird durch Zusammenschmelzen von KCN mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Se mit stets verschied. K-Gehalt erhalten. Pulver- u. Drehkrystallaufnahmen an I ergaben ein hexagonales Gitter mit  $a = 3,708 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,29 \pm 0,05 \text{ \AA}$  u. 3 Moll. in der Elementarzelle. Die entsprechende rhomboedr. Zelle (die Rhomboederbedingung war erfüllt) hat  $a_{rh} = 7,09 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 30,3^\circ$  mit 1 Mol. in dem Elementarrhomboeder. Raumgruppe ist D<sub>3d</sub><sup>3</sup>-R $\bar{3}m$ . An der hexagonalen Zelle liegen 3 Cr in 0 0 0; 1/3 2/3 1/3, 2/3 1/3 2/3, 3 Na in 0 0 1/2; 1/3 2/3 5/6; 2/3 1/3 1/6 u. 6 Se in 0 0 z; 1/3 2/3, 1/3 + z; 2/3 1/3 2/3 + z; 0 0 z; 1/3, 2/3, 1/3 - z; 2/3, 1/3, 2/3 - z mit  $z = 95,3^\circ$ . In dem Elementarrhomboeder liegt 1 Cr in 0 0 0, 1 Na in 1/2 1/2 1/2 u. 2 Se in x x x;  $\bar{x} \bar{x} \bar{x}$ . Das Gitter ist ein ausgesprochenes Schichtgitter mit den Entfernungen Na-Se = 2,92 Å, Cr-Se = 2,55 Å, Se-Se, Na-Na, Cr-Cr innerhalb der Schichten = 3,70 Å. Vorläufige magnet. Messungen ergaben, daß I dem CURIE-WEISSschen Gesetz gehorcht mit einem  $\theta$ -Wert von etwa + 70°. - Die Pulveraufnahmen von IV erlauben ebenfalls hexagonal-rhomboedr. Indizierung. Die a- u. c-Achsen ändern sich kontinuierlich mit der Zus. der Proben. Intensitätsberechnungen für die Verb. IV machen es sicher, daß die Anordnung der sich folgenden Schichten eine andere ist wie in I. In I ist die Anordnung der Schichten die kub. dichtesten Packung, während bei IV hexagonale u. kub. gepackte Schichten abwechseln. Die Symmetrie erniedrigt sich daher u. die Raumgruppe wird C<sub>3v</sub><sup>3</sup>-R3m. Mit einem z-Parameter von  $z = 141,5^\circ$  für die Se-Ionen wird der Abstand Cr-Se = 2,46 Å. Der Parameter der K-Ionen liegt zwischen 60 u. 62°; mit 61° ist die Entfernung K-Se = 3,27 Å. Innerhalb der Schichten betragen die Abstände Cr-Cr u. Se-Se 3,44 Å. - II ist isomorph mit I. Die hexagonale Zelle hat die Dimensionen  $a = 3,43 \text{ \AA}$ ,

$c = 26,9 \text{ \AA}$ . — Aufnahmen an III erlauben ebenfalls hexagonale Indizierung mit  $a = 3,39 \text{ \AA}$  u.  $c = 16,20 \text{ \AA}$ . (Acta crystallogr. [London] 1. 196—200. Sept. 1948. Tübingen, Univ., Chem. Inst.; Brüssel, Association pour les Etudes Textuales u. Wien, TH, Inst. f. anorgan. u. analyt. Chemie.) 110.147

Helmut G. F. Winkler, *Synthese und Krystallstruktur des Eukryptits, LiAlSiO<sub>4</sub>*. Eukryptit in Form von 1—5 mm großen, klaren hexagonalen Bipyramiden wurde erhalten durch Zusammenschmelzen von 18,2 (Gew.-%) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 26,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31,1 SiO<sub>2</sub>, 6,4 AlF<sub>3</sub> u. 17,9 LiF entsprechend 73 (Gew.-%) LiAlSiO<sub>4</sub>, 13,7 Li-Kryolith u. 13,3 LiF bei 1200° im offenen Tiegel. Aus der Schmelze kryst. bei ca. 1100° das Mineral aus. Die Krystalle haben geringe Lichtbrechung u. geringe negative Doppelbrechung u. zeigen ein starkes opt. Drehvermögen. Aus LAUE-, Drehkrystall-, WEISSBERG u. Pulveraufnahmen ergaben sich die hexagonalen Zelldimensionen  $a = 5,27 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,25 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,134$ . Die Elementarzelle enthält 3 Moll.; Raumgruppe ist das enantiomorphe Paar C<sub>6h</sub>2—D<sub>6h</sub><sup>4</sup> u. C<sub>6h</sub>2—D<sub>6h</sub><sup>5</sup>. Intensitätsberechnungen ergaben die folgende Atomanordnung: 3 Si in  $1/2 \ 0 \ 0$ ;  $0 \ 1/2 \ 1/2$ ;  $1/2 \ 1/2 \ 2/3$ ; 3 Al in  $0 \ 1/2 \ 0$ ;  $0 \ 1/2 \ 5/6$ ;  $1/2 \ 1/2 \ 1/6$ ; 3 Li in  $0 \ 0 \ 1/2$ ;  $0 \ 0 \ 1/6$ ;  $0 \ 0 \ 5/6$  u. 12 O in  $x, 2x, 1/4$ ;  $2\bar{x}, \bar{x}, 1/12$ ;  $x, \bar{x}, 5/12$ ;  $\bar{x}, 2\bar{x}, 1/4$ ;  $2x, x, 1/12$ ;  $\bar{x}, x, 5/12$ ;  $x, 2x, 3/4$ ;  $2\bar{x}, \bar{x}, 7/12$ ;  $x, \bar{x}, 11/12$ ;  $\bar{x}, 2x, 3/4$ ;  $2x, x, 7/12$ ;  $\bar{x}, x, 11/12$  mit  $x = 0,195$ . Eukryptit stellt eine Überstruktur vom Typ des Hochquarzgitters mit verdoppelter c-Periode dar. Die Li-Ionen sitzen in den „Hohlschrauben“ des Gitters. Im Gitter sind die über gemeinsame O-Ecken verknüpften Tetraeder schraubenförmig wie beim Quarz angeordnet, wobei sich jeweils SiO<sub>4</sub>- u. AlO<sub>4</sub>-Tetraeder abwechseln. Erörtert werden noch die Beziehungen zwischen Eukryptit einerseits u. NaAlSiO<sub>4</sub> u. KAlSiO<sub>4</sub> andererseits. (Acta crystallogr. 1. 27—34. März 1948. Göttingen, Univ., Mineralog.-petrograph. Inst.) 110.147

G. F. Craringbull und F. A. Bannister, *Die Krystallstruktur von Kalsilit*. Kalsilit ist die einfachste der drei bekannten polymorphen Formen von KAlSiO<sub>4</sub>. In den Zelldimensionen, der Anzahl der Moll. pro Zelle u. der Raumgruppe besteht eine augenfällige Beziehung zu den hexagonalen Tridymit, Nephelin u. Kaliophyllit. In den Zelldimensionen u. der Raumgruppe bestehen jedoch noch größere Ähnlichkeiten mit der Struktur des BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, die fast ident. mit der Krystallstruktur von KLiSO<sub>4</sub> ist. Aufnahmen an Kalsilit, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. KLiSO<sub>4</sub> bestätigten diese Ähnlichkeit. Strukturtyp von Kalsilit ist H<sub>29</sub>. Die (Si,Al)O<sub>2</sub>-Tetraeder von Kalsilit u. die entsprechenden AlO<sub>2</sub> u. SiO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Gittergerüste von BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. KLiSO<sub>4</sub> wurden aus der hexagonalen Tridymitstruktur hergeleitet. Die (Si,Al)-O-(Sr,Al)-Bindungen zwischen den Tetraedern entlang der c-Achse sind gerade wie im Tridymit. Alle anderen Bindungen, die im Tridymit auch gerade sind, haben im Kalsilit einen angehöhrten Tetraedervinkel. Die Hohlräume in dieser modifizierten Tridymitstruktur sind durch große K-Ionen besetzt. (Acta crystallogr. [London] 1. 42—43. März 1948. London, British Museum [Natural History].) 110.147

H. Harting, *Die Brechzahlen einiger Halogenidkrystalle*. Berlin: Akademie-Verl. 1948. (25 S.) — Sitzungsberichte d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Jg. 1948, Nr. 4. DM 2,50.

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

Walter Hückel, *Moderne Theorien des Dielektrikums*. Kurzer zusammenfassender Bericht, in dem die altbekannte Theorie von DEBYE-CLAUSIUS-MOSOTTI mit den neueren Theorien von ONSAGER (vgl. C. 1937. I. 25) u. von KIRKWOOD (vgl. C. 1940. I. 833) verglichen u. auf ihre Eignung zur Berechnung von Dipolmomenten von Moll. hin diskutiert wird. Will man das Dipolmoment aus der DE. von Fl. berechnen, so sind die neueren Theorien dazu besser geeignet als die alte, doch hält Vf. eine weitere Prüfung der neuen Theorien an umfangreichem Material für notwendig. (Z. Naturforsch. 3b. 138—39. März/April 1948.) 345.161

Theodor Gast und Erika Alpers, *Ponderometrische Bestimmung dielektrischer Größen*. Mit Hilfe einer elektr. Torsionswaage, die einige  $\gamma$  zu registrieren gestattet, wird die Kraftwrkg. des inhomogenen Feldes eines Kugelkondensators auf eine kleine Kugel (z. B. 7 mm Durchmesser) des zu untersuchenden Dielektrikums gemessen u. daraus die DE. bestimmt. Bei kleinen DEE. ( $\epsilon = 2,5$ ) wird Genauigkeit von 5%, bei großen ( $\epsilon = 20$ ) ca. 20% erreicht. Messungen an Polyvinylchlorid (mit Weichmacher) im Temperaturbereich von  $-50$  bis  $+150^\circ$  bei Frequenzen zwischen 50 Hz u. 100 MHz zeigen die Brauchbarkeit der Meth., die geeignet ist, schnell einen Überblick über Temp.- oder Frequenzabhängigkeit der DE. zu geben. Ähnliches gilt für Best. des dielektr. Verlustes durch Messung des Drehmoments, das eine flach-zylindr. Probe in elektr. Drehfeldern von 25 Hz bis 20 kHz erfährt. Die erreichbare Genauigkeit hängt stark von der DE. der Probe ab u. beträgt nur  $\pm 10$  bis  $\pm 50\%$ . (Z. angew. Physik 1. 228—32. Nov. 1948. Darmstadt, T H, Inst. f. techn. Phys.) 292.161



F. Borgnis, *Messungen bei höheren Temperaturen an dielektrischen Substanzen in cm-Wellenbereich*. An verschied. Stoffen, bes. Einschmelzgläsern u. keram. Stoffen, werden die DE. u. die dielekt. Verluste bei cm-Wellen bis zu Temp. von 400° mittels Hohlraumresonatoren gemessen. Im Gegensatz zu vielen Gläsern zeigen keram. Stoffe keine wesentliche Veränderungen der dielekt. Verluste innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs; die DE. aller untersuchten Proben ändert sich nur wenig. (Helv. physica Acta 22. 149—54. 20/4. 1949.) 397.161

R. A. Oriani und C. P. Smyth, *Das Dipolmoment des Fluorwasserstoffs und die Struktur des Dimeren*. Quantenmechan. Überlegungen führen für die Beziehung zwischen mol. Orientierungspolarisation  $P_m$  u. dem Dipolmoment  $\mu$  eines zweiatomigen Mol. zu der Gleichung:  $\mu = [9 k T P_m / 4 \pi N (1 - (h^2)/(24 \pi^2 I k T))]^{1/2}$ , worin  $k$  die BOLTZMANN-Konstante,  $h$  das PLANCKsche Wirkungsquantum,  $N$  die AVOGADROsche Zahl,  $T$  die absol. Temp. u.  $I$  das Trägheitsmoment ist. *Monomerer Fluorwasserstoff* (I), mit  $I = 1,32 \cdot 10^{-40}$  c.g.s.-Einheiten, ist ein Mol., dessen  $\mu$  durch die angegebene Gleichung berechnet werden sollte. Man erhält so einen Wert von  $1,98 \cdot 10^{-18}$  an Stelle von  $1,91 \cdot 10^{-18}$  durch die klass. Formel. I-Dampf zeigt mit abnehmender Temp. u. steigendem Druck eine beträchtliche Zunahme der dielekt. Polarisation, was in Verb. mit Elektronenbeugungsunterss. u. Arbeiten über die Dampfichte anderer Autoren auf eine Kettenstruktur der Polymeren hindeutet, wobei einzelne sich zu Ringen zusammenschließen. Die quantenmechan. Berechnung spricht für eine lineare Konfiguration des Dimeren, womit auch die Polarisationsdaten qualitativ übereinstimmen. (J. chem. Physics 16. 1167—68. Dez. 1948. Princeton, Univ.) 415.161

S. Zerfoss, R. G. Stokes und C. H. Moore jr., *Bemerkungen über die Eigenschaften synthetischer Rutil-Einkristalle*. Die Farbe von Rutil-Einkristallen ist nach der Entnahme aus dem Ofen opak-schwarz. Durch Behandlung in O<sub>2</sub> bei 1000° geht sie in durchscheinend blau u. schließlich in gelb über. Die gelbe Variante entspricht einem Ti/O-Verhältnis von 1/2. Eine Farbumkehr erfolgt durch H<sub>2</sub>-Behandlung bei 600—800°. Die DE., gemessen in den 3 kristallograph. Hauptrichtungen, war bei einer orientierten vollständig oxydierten Probe 89, 92 u. 180. Andre nichtorientierte Proben, die durchoxydiert waren, wurden bei 600° mehrfach kurze Zeit der H<sub>2</sub>-Einw. ausgesetzt, wobei zunächst eine Zunahme der DE., dann im red. Material eine Annäherung an einen gemeinsamen Wert stattfand. Ferner erfolgten Widerstandsmessungen an Einkristallen. Eine Deutungsmöglichkeit der beobachteten Effekte wird gegeben. (J. chem. Physics 16. 1166. Dez. 1948. Washington, Naval Res. Labor., Crystal Section, and South Amboy, N. J., National Lead Comp., Titanium Div., Res. Labor.) 415.161

J. Fassbender, F. Möglich und R. Rompe, *Bändermodell und die Trägheit der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei Isolatoren und Halbleitern*. Die experimentell bekannten Tatsachen der photoelektr. Leitfähigkeit stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie des Bändermodells. (Ann. Physik [6] 3. 327—32. 1948. Berlin-Buch, Inst. für Festkörperforschung der Dtsch. Akad. Wiss., u. Berlin, Univ., Inst. für theoret. Physik u. II. Phys. Inst.) 102.165

T. S. Moss, *Spektrale Empfindlichkeit von Bleitelluridoberflächen*. In der vorläufigen Mitt. wird die Herst. der ca. 1—0,7  $\mu$  dicken Oberflächen durch Verdampfen u. Tempern bei 440° kurz beschrieben. Beobachtet wurde durch ein Fenster aus KRS 5, das von 1—35  $\mu$  eine Durchlässigkeit von 65% hatte. Die spektrale Empfindlichkeit wurde bei den Temp. des festen CO<sub>2</sub>, fl. O<sub>2</sub> u. fl. H<sub>2</sub> gemessen u. steigt in dieser Reihenfolge an. Die Kurvenform ähnelt der vom Vf. für PbS u. PbSe gefundenen (vgl. C. 1948. II. 1264). Zwischen der Quantenenergie u. der Temp. besteht eine lineare Beziehung. Die Zellen können als sehr wirksame infrarote Detektoren bis zu 5—6  $\mu$  dienen, falls die Schwierigkeiten des Arbeitens mit fl. H<sub>2</sub> nicht davon abhalten. (Nature [London] 161. 766—67. 15/5. 1948. Great Malvern, Telecommunications Res. Est., Phys. Dep.) 286.165

Norman Davidson und A. E. Larsh jr., *Leitfähigkeitsimpulse in flüssigem Argon*. Es wurde in einem aus 2 planparallelen Platten bestehenden Zählrohr, dessen eine Platte mittels einer Lsg. von Ra D + Po radioakt. gemacht war u. das mit fl. Ar gefüllt war, bei entsprechender Vorspannung Leitfähigkeitsimpulse beobachtet. In fl. N<sub>2</sub> wurden keine Impulse beobachtet. Bei Zugabe von 5 Mol-% N<sub>2</sub> in fl. Ar ändert sich nichts. Bei Zugabe von 0,7% O<sub>2</sub> trat Auslöschung ein u. bei 0,2% O<sub>2</sub> fiel die Zahl der Stöße auf die Hälfte. Mit n-Heptan bei Zimmertemp. wurde kein Effekt erzielt. (Physic. Rev. [2] 74. 220. 15/7. 1948. Pasadena, Gates u. Crellin Labor. of Chem.) 286.165

Louis Jenny, *Über eine Beziehung zwischen dem Normalpotential eines Reduktionsmittels und der Verwendbarkeit als photographischer Entwickler*. Ausgehend von vergleichenden

Messungen des Reduktionspotentials von Resorcin u. dessen Isomeren, Brenzcatechin u. Hydrochinon, kommt VI., auf Vorstellungen von STAUDE über die Wirksamkeit von Entwicklersubstanzen fußend, zu der Vermutung, daß sich von der Größe der Normalpotentiale von Redoxsystemen auf deren Entwickler-Eigg. schließen läßt. Die Richtigkeit dieser Vermutung wird an Hand einer Gegenüberstellung von Normalpotentialen u. Entwickler-Eigg. von fast 60 Redoxsystemen gezeigt, wobei sich ergibt, daß alle Normalpotentiale der in der Praxis verwendeten Reduktionsmittel in dem relativ engen Bereich zwischen 700 u. 800 mV liegen. Eine Verkleinerung des Normalpotentials (z. B. durch Einführung eines Substituenten) hat eine erhöhte photograph. Wirksamkeit zur Folge u. umgekehrt. Die Lage der oberen Grenze von 800 mV ist durch das Normalpotential von Ag (800 mV) bedingt; Substanzen mit kleinerem Normalpotential vermögen Ag abzuschneiden. Die untere Grenze ist anscheinend nicht gleich scharf, es besteht ein stetiger, durch die verschiedensten Faktoren bedingter Übergang. (Helv. chim. Acta 32, 315—21. 1/2. 1949. Basel, Univ., Physikal.-chem. Anstalt.) 378.171

H. Boer, *Die Herstellung von Ozon durch Elektrolyse*. Beschreibung eines elektrolyt. Ozonisators, welcher eine Herst. in techn. Maßstabe ohne Druckerhöhung erlaubt. Elektrolyt: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,08), Platinanoden, Pb-Spirale als Kathode. Anodenstromdichte 60 Amp./cm<sup>2</sup>. Kühlung der Apparatur. Der Ozongeh. betrug 12,5 Gewichts-% bei einer Produktion von 13,5 Millimol/h u. einem Gasstrom von 3,5—4 Liter/h an O<sub>2</sub>. Wichtig ist, daß die Temp. 10—12° nicht übersteigt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 217—24. April 1948. Amsterdam, Univ., Organ. u. Elektrochem. Inst.) 388.172

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

E. A. Guggenheim, *Statistische Thermodynamik von Mehrkomponentensystemen*. (Eine Verallgemeinerung der quasi-chemischen Methode.) Die quasi-chem. Meth. der Annäherung an die thermodynam. Funktionen von Mehrkomponentensystemen wird eingehender als bisher analysiert. Die freie Bildungsenergie  $w$  zwischen einem einzelnen Mol. A u. einem einzelnen Mol. B ist unabhängig von der Zus. des Stoffes. Die bisherige Einschränkung, daß  $w$  auch unabhängig von der Temp. sein soll, wird fallengelassen. Die zu  $w$  gehörige gesamte Bildungsenergie zwischen einem einzelnen Mol. A u. einem einzelnen Mol. B ist:  $w - T d w/d T$ . (Trans. Faraday Soc. 44, 1007—12. Dez. 1948. Reading Univ., Chem. Dep.) 450.179

Hans Holtan jr., *Traditionelle Thermodynamik und Brønsted's Energetik*. Die Energetik von BRØNSTED ist auf 3 Grundprinzipien aufgebaut: Arbeits-, Wärme- u. Äquivalenzprinzip; daneben enthält die Theorie 2 abgeleitete Prinzipien: Energie- u. Entropieprinzip.  $A = Q > 0$  irr. Die energet. Grundprinzipien lassen sich zusammenfassen in der Gleichung I  $= 0$  rev. chung I, die alle Postulate u. generellen Gesetzmäßigkeiten in der  $I < 0$  imag. Energetik enthält. Unter den energet. Quantitäten, deren Transport durch energet. Potentiale gek. ist, ist neben Elektrizitätsmenge, Vol., Stoffmenge auch die Entropie. Das Entropieprinzip  $dS > 0$  gilt für irreversible Prozesse in einem wärmeisolierten Syst. u. stellt eine alternative Form für das Wärmeprinzip dar. An einigen Beispielen zeigt VI. die Unterschiede zwischen klass. thermodynam. u. energet. Betrachtungsweise bei integralen Prozessen: die Definition des klass. Arbeitsbegriffs führt zur Vernachlässigung der Überführungsarbeit bei der Entropieüberführung, während nach BRØNSTED zwischen den verschied. Quantitäten bzgl. ihres Transportes kein prinzipieller (Unterschied besteht. Ähnliche Gesichtspunkte wie BRØNSTED hat kürzlich STEINOUR J. chem. Educat. 25, [1948.] 15) entwickelt. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurg 8, 124—29. Okt. 1948. Trondheim, TH.) 185.179

L. Grunberg und A. H. Nissan, *Die Additivität von  $T_c^3$  einiger nichtlinearer Moleküle*. Die krit. Temp.  $T_c$  einer Anzahl von Substanzen kann nach der Gleichung  $T_c^3 = \sum \Delta T_c^3$  berechnet werden, wobei  $\Delta T_c$  für jede Atomgruppierung einen besonderen Wert besitzt. Diese Beziehung gilt jedoch nur für nichtlineare Moleküle. Wird durch die Atomgruppen die innere Rotation behindert, so tritt außerdem eine Erhöhung von  $\Delta T_c$  ein. Werte für  $\Delta T_c$  von verschied. Atomgruppen werden tabellar. mitgeteilt. (Trans. Faraday Soc. 44, 1013—21. Dez. 1948. Northfleet, England, Bowater Paper Corp.) 102.179

Oswald Kubaschewski und Otto Huehler, *Zur Thermochemie von Legierungen*. XII. Mitt. Über die Verwendung von Glas als Elektrolyt bei Messungen elektromotorischer Kräfte an Legierungen. (XI. vgl. KUBASCHEWSKI, Z. physik. Chem., 192, [1943.] 292; C. 1945. II, 1297.) Messungen der Gleichgewichtsdrucke u. der EK. liefern Unterlagen für die Berechnung thermodynam. Daten, z. B. der Bildungsarbeit u. -entropie. Diese Werte bedürfen auch in der Legierungchemie einer systemat. Erforschung. Vff. haben sich die Aufgabe gestellt, die meßtechnischen Unterlagen dieses Verf. zu prüfen u. zu verbessern,

vor allem zu untersuchen, ob im Glas, das von HAUFFE (C. 1940. II. 3451) für solche Verss. als Elektrolyt eingeführt wurde, auch andere Kationen, also z. B. Ag- oder Cu-Ionen, zu wandern vermögen. Dadurch würde die Anwendbarkeit des Glases als Elektrolyt erheblich erweitert werden. Bes. geeignet erschien das Syst. Ag-Au. Nach Beschreibung der Meßzelle (runde Plättchen aus Silber u. Au-Ag-Legierungen verschied. Konz. als Elektroden, auf dem Ag-Plättchen dünn aufgestrichenes Glaspulver, bei 850° gegläht u. weitere übliche Anordnung) u. der Versuchsdurchführung werden die gewonnenen Daten thermodynam. ausgewertet. Für die partiellen thermodynam. Werte der Auflsg. von Silber in reinem Gold ergab sich  $\Delta G = -8600 \text{ cal}^0/\text{g-Atom}$  (400°),  $\Delta H = -5500 \text{ cal}^0/\text{g-Atom}$  (500°). Die maximalen integralen Größen der Vermischung von festem Gold u. Silber sind:  $\Delta G = -1750 \text{ cal/g-Atom}$  bei 50 Atom-% (400°),  $\Delta S = +1,20 \text{ cal}^0/\text{g-Atom}$  bei 45 Atom-% Ag (500°),  $\Delta H = -950 \text{ cal/g-Atom}$  bei 50 Atom-% (500°). Vff. schließen aus dem Vgl. ihrer Ergebnisse mit den Daten der Literatur unter Berücksichtigung theoret. Überlegungen, daß silberionenhaltiges Thüringer Glas als Elektrolyt bei der Messung der EK. von Silber-Gold-Legierungen gegenüber Silber als Bezugsselektrode zwischen 300 u. 600° geeignet ist, bes. da dieses Glas die Nachteile der Verwendung geschmolzener Salze nicht hat. Die Verwendbarkeit anderer Metalle im Glas muß aber von Fall zu Fall durch Vorverss. geklärt werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 170—77. Sept. 1948.) 322.188

**D. R. Torgeson**, *Die Bildungs- und Zersetzungswärme von Trona*. Vff. berechneten aus den experimentell bestimmten Lösungswärmen von Trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Natriumcarbonat u. Natriumbicarbonat in W., die Bildungswärme von Trona aus seines Bestandteilen u. die Zersetzungswärme. Die Best. der Lösungswärmen wurde in einer von SOUTHARD (C. 1940. II. 734) beschriebenen App. vorgenommen. Die Bildungswärme für Trona beträgt  $-7760 \pm 20 \text{ cal pro mol Trona}$ . Für die Zersetzungswärme gemäß der Gleichung:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2 \text{CO}_2 + 5/2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ , wurden  $44260 \pm 100 \text{ cal pro mol Trona}$  erhalten. An einem Beispiel werden die Messungen u. Berechnungen im einzelnen durchgegangen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1152—53. Juni 1948. Berkeley, Calif., Pacific Experiment Stat., U. S. Bureau of Mines.) 471.188

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

**W. M. Martynow**, *Kritische Dispersion (Dispergierbarkeit) hochkonzentrierter Emulsionen*. Der Dispersionsgrad hochkonz. Emulsionen hängt von der Durchmischungszeit, der Mono- oder Polydispersität, der Kräftigkeit des Durchmischens, bes. jedoch auch von der Konz. des Stabilisators ab. In monodispersen Emulsionen hat jedes „Tröpfchen“ die Form eines regulären Dodekaeders, der von einem Häutchen von der Dicke  $\delta$  bedeckt ist. Vf. stellt zur Berechnung des Dispergierungsgrades Beziehungen auf, die den Radius der dem Dodekaeder eingeschriebenen Kugel für mono- oder polydisperse Systeme in Abhängigkeit der Schichtdicke, der D. oder unter Verwendung einer Formel von HATSCHEK der relativen Viscosität ergeben. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 218—22. Mai/Juni 1948. Zentralinst. für Flugzeuggabstoffe u. Öle.) 261.192

**L. Ja. Kremnew und Ss. A. Ssosskin**, *Homogenisation hochkonzentrierter Emulsionen*. Eine Emulsion, die durch Schütteln von  $40 \text{ cm}^3$  Bzl. u.  $1 \text{ cm}^3$  5% ig. Na-Oleatlg. hergestellt worden war, zeigte eine Dicke von  $0,096 \mu$  der wss. Zwischenlage. Diese Emulsion wurde wiederholt durch ein Viscosimeter von OSTWALD unter schwachem Druck hindurchgepreßt. Die Durchgangswerten nahmen ständig zu ( $184-460 \text{ sec}$ ). Nach 13maligem Durchgang betrug die Dicke der wss. Zwischenlage nur  $0,03 \mu$  (Grenzdicke  $0,01 \mu$ ). Beim Durchgang durch die Capillare werden die Tropfen zu instabilen Zylindern ausgezogen, die von selbst beim Erreichen der krit. Länge ( $l > 2\pi r$ ) zerfallen, wodurch die Emulsion homogenisiert wird. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 209—11. Mai/Juni 1948. Leningrad, Technolog. Leningrad-Inst.) 261.196

**R. Tschernjak und A. Passynski**, *Deformation der Gelatinemoleküle in Lösung bei Änderung ihrer Ladung*. Es wurde die Abhängigkeit zwischen Ladung u. Molekülkonfiguration der Gelatine in Puffer- u. Nichtpufferlsgg. untersucht. Die viscosimetr. Messungen in  $0,1 \text{ mol}$ . Lsgg. bei  $0,01-0,09\%$  u.  $20^\circ$  ( $3-4 \text{ Konz.}$ ) ergaben den Grenzwert des charakterist. Viscositätskoeff. in Puffer- u. Nichtpufferlösungen. — Bei Beachtung der Hydratation ergab sich, daß in Pufferlsgg. die Gelatine-Mol.-Form vom  $pH$  prakt. unabhängig ist. In Nichtpufferlsgg. sind die Deformationen der Moll. erst der 3. bis 4. Wurzel aus der Ladungszahl proportional (eine Längenänderung um das Doppelte tritt erst bei 15 bis 20 Ladungen ein). Die Rolle der elektrostat. Deformation ist somit ganz unbedeutend (ganz im Gegensatz zu MEYER u. MARK 1932). (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 245—48. Mai/Juni 1948. Moskau, Inst. für Biochemie der Akad. der Wiss. der UdSSR. Labor. für Eiweißstruktur.) 261.199

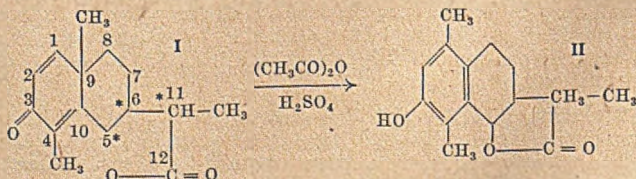
Je. Je. Ssegalowa und P. A. Reh binder, *Untersuchung der strukturmechanischen Eigenschaften und der Thixotropie in oleokolloiden Systemen*. Vff. haben die Thixotropie (Regenerationsfähigkeit der Struktur nach ihrer Zerstörung) im Syst. *Ca-Stearat-Mineralöl* nach dem Verf. der Best. der plast. Festigkeit der Struktur mit dem kon. Plastometer gemessen u. ermittelten die Kinetik des Wachstums der Strukturfestigkeit mit der Zeit nach dem mechan. Dispergieren der verfestigten Struktur. Desgl. wurden die thixotropen Gesetzmäßigkeiten des Syst. *Ca-Stearat-Velocitol* (enthält viele peptisierende Zusätze) ausführlich untersucht u. gefunden, daß bei allen Seifenkonz. die ursprüngliche Kondensationsstruktur die nach ihrer Zerstörung verbleibende Dispergierungsstruktur in der Festigkeit um das 20fache übertraf. — Gemessen wurden (nach dem Verf. der Tangentialverschiebung einer Platte) der Scherungselastizitätsmodul, die Scherungsgrenzspannung, elast. Nachwrgk., Relaxations-Kriechfähigkeit sowie die Relaxation der Spannungen. Vff. zeigen, daß diese Systeme gut durch eine Verb. der Modelle des SCHWEDOW-Körpers u. des KELVIN-Körpers dargestellt werden können. Sie unterscheiden die völlig thixotropen Dispergierungs- sowie die Kondensationsstrukturen (diese können nach der Strukturzerstörung je nach dem Geh. an oberflächenakt. Peptisatoren eine festere, weniger feste oder gleichfeste Struktur regenerieren). (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10, 223—40. Mai/Juni 1948. Moskau, Staatl. Lomonossow-Univ., Lehrstuhl für Kolloidchemie.) 261.204

## D. Organische Chemie.

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

J. W. Otvos, D. P. Stevenson, C. D. Wagner und O. Beeck, *Die Isomerisierung von n-Butan-1-<sup>13</sup>C*. Vff. untersuchten die Isomerisierung von <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> in Ggw. eines wasserhaltigen AlBr<sub>3</sub>-Katalysators bei ca. 25°. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. Die massenspektrometr. erhaltene Zus. des Reaktionsprod. nach 12 Stdn. ergab, daß sich n-Butan-2-<sup>13</sup>C, Isobutan-1-<sup>13</sup>C u. Isobutan-2-<sup>13</sup>C aus dem n-Butan-1-<sup>13</sup>C in dem Verhältnis 2 : 1 : 1 gebildet hatten. Diese relativen Bildungsgeschwindigkeiten der drei Isomeren von n-Butan-1-<sup>13</sup>C sind in dem Verhältnis ihrer regellosen statist. Gewichte. Diese Bildungsgeschwindigkeiten lassen sich am besten erklären durch Bldg. eines aktivierten Komplexes, der sich regellos in die vier Butan-<sup>13</sup>C-Isomere umordnet. (J. chem. Physics 16, 745. Juli 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 110.400

Huang-Minlon, *Studien in den Santoninreihen*. IV. Mitt. *Die Stereochemie von Santonin und seinen Derivaten*. (III. vgl. C. 1949, I. 210) Die saure Umlagerung von Santonin (I) zu Desmotroposantonin (II) u. der Übergang der 4 isomeren Desmotroposantonine (d- u. l- $\alpha$ - bzw. - $\beta$ -Form) ineinander unter der Einw. von Säure bzw. Alkali werden in Hinsicht auf den Reaktionsmechanismus erörtert u. die relativen Konfigurationen dieser 4 isomeren Verbb. formuliert. — Es liegen 3 opt. Asymmetriezentren vor; Säurebehandlung ändert den Drehungssinn zweier Zentren (C 5 u. C 6), Alkalibehandlung den nur eines Zentrums (C 11). — Die Desmotroposantonine sind alle entweder cis- oder trans-Verbb. in bezug auf die Bindung des Lactonrings zum Cyclohexyrling, aber keine cis-trans-Isomeren. Das chem. Verh., z. B. die leichte Spaltbarkeit des Lactonrings mit verd. Alkali u. die sofortige Neubldg. beim Ansäuern, macht die cis-Anordnung wahrscheinlich. — Santonin selbst hat dagegen wahrscheinlich nicht die cis-Konfiguration (wenngleich die Aromatisierung so leicht vor sich geht, daß die Annahme nahe liegt, die ster. Anordnung werde bei der Umlagerung in II nicht wesentlich gestört. I-Oxim wird durch milde Reduktionsmittel in



Hyposantonin übergeführt, das trans-Anordnung hat u. leicht in Isohyposantonin (cis) übergeht. Beide Verbb. bilden in vielen Fällen ident. Reaktionsprodd., z. B. das gleiche Nitroderivat. (J. Amer. chem. Soc. 70, 611—14. Febr. 1948. Cambridge 38, Mass., Harvard Univ., Chem. Laborr.) 320.400

Charles L. Levesque und Andrew M. Craig, *Die Kinetik der Veresterung an Katalysatoren aus Kationaustauschharzen*. Die in Deutschland entdeckte Kontaktwrgk. synthet. Kationaustauschharze (DIERICH'S, Fiat Bericht PB 866, Office of Technical Services, Dep. of Commerce, Washington, 1947) wurde kinet. am Beispiel *Butanol-Ölsäure* studiert. Der

Kontakt bestand aus einem Phenol-Formaldehyd-Sulfosäureharz mit einer Austauschkapazität von 2,7 Milliäquivalenten pro g trockenen Harzes. Die Veresterung ist zweiter Ordnung, nach Durchlaufen einer langsamen Anfangsperiode, die nicht gedeutet werden kann. Die Geschwindigkeitskonstante ist direkt proportional der Kontaktoberfläche pro Gewichtseinheit der Reaktionsteilnehmer. — Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen u. Kurvenbildern aufgeführt u. ihre eventuelle techn. Auswertung wird diskutiert. (Ind. Engng. Chem. 40. 96—99. 14/1. 1948. Philadelphia, Pa., Resinous Products and Chemical Co.) 471.400

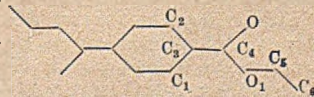
A. A. Balandin und N. A. Wassjunina, *Katalytische Dehydrierung der Amine und deren Kinetik*. I. Mitt. *Dehydrierung des 1-Diäthylamino-4-aminopentans*. Vff. untersuchen die Dehydrierung von prim. Aminen mit der Aminogruppe am sek. C-Atom. Als Katalysator wird Pt, Pd u. Cu angewandt. Die maximale Dehydrierung, gemessen an der H<sub>2</sub>-Entw., beträgt 90% in Ggw. von Pt bei 323° u. Volumengeschwindigkeit von 850 cm<sup>3</sup>/Liter u. Stde.; in Ggw. von Pd, 320° u. 850 cm<sup>3</sup>/Liter u. Stde. Volumengeschwindigkeit beträgt die Dehydrierung 70%. Unter ungünstigen Bedingungen wird auch NH<sub>3</sub> abgespalten, wobei durch Temperaturerniedrigung u. Erhöhung der Volumengeschwindigkeit die NH<sub>3</sub>-Abspaltung zurückgedrängt wird. Die Katalysatoren bestehen aus Pt, Pd oder Cu auf Chrysofilasbest. Für Pt- u. Pd-Katalysatoren entsprechen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Gleichung von ARRHENIUS, wobei die Aktivierungsenergie für Pt auf 11500 u. für Pd auf 10500 cal/Mol berechnet wird. Bei Pd wird keine NH<sub>3</sub>-Bldg. beobachtet. Cu ist weniger akt., verliert leicht die ursprüngliche Aktivität u. kann nicht regeneriert werden; die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht nicht der Gleichung von ARRHENIUS. Das zu erwartende Ketimin verbleibt in der Fraktion Kp.<sub>15</sub> 75—90° neben dem unveränderten Amin; durch Hydrolyse mit verd. HCl (1:3) oder verd. Lauge, Ausschütteln mit Ae., Trocknen mit Pottasche u. Abdestillieren von Ae. wird das Keton *1-Diäthylamino-pentanon-4*, erhalten mit Siedepunkt 205° (Literatur Kp. 200—205°). Endgültiger Nachw. des Ketimins wird durch intensive Spektrallinie 1656 cm<sup>-1</sup> gegeben, die für die Doppelbindung >C=N— charakterist. ist; das Amin gibt diese Linie nicht. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80.) 398—406. März 1948.) 288.400

N. M. Gopstein, *Vereinfachte Methode zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen der Kohlenstoffkette*. I. Mitt. Es wird aus einfachen theoret. Vorstellungen eine Formel für die Frequenzen von KW-stoffen mit einfachen C—C-Bindungen entwickelt. In einer Tabelle sind für *Propan*, *Isobutan*, *Tetramethylmethan*, *Cyclopentan* u. *Cyclohexan* die beobachteten u. berechneten Frequenzen außer einigen damit zusammenhängenden Werten angegeben. Die unteren u. oberen Frequenzen der gestreckten Kette der Normalparaffine ergeben sich zu 647 u. 1113, abweichend von den Werten von STEPANOW (C. 1941. I. 2788). (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 3—10. Jan. 1948. Leningrad, Staatl. opt. Inst.) 353.400

N. M. Gopstein, *Näherungsberechnung für die Schwingungsfrequenzen der Alkohole, Äther und Amine*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die in der I. Mitt. angewandte Meth. wird auf Verbb. mit einwertigen N- u. O-Bindungen, z. B. Alkohole, Äther u. Amine ausgedehnt. Die Eigenschwingungen von C—C, C—O, C—N, C—N<sup>+</sup> u. N—N sind einander sehr nahe. Für die folgenden Verbb. wurden die beobachteten u. berechneten Frequenzen angegeben: CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>]Cl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, [CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>]Cl, CH<sub>2</sub>NHNH<sub>2</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>]Cl, CH<sub>3</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>NHNHCH<sub>3</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>H]Cl, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 11—19. Jan. 1948. Leningrad, Staatl. opt. Inst.) 353.400

F. Th. van Voorst, *Refraktometrische Bemerkungen*. II. Mitt. *Der Wert der Gruppenrefraktion von CH<sub>2</sub> nach Lorenz-Lorentz*. Der Wert der Gruppen-Ref. der CH<sub>2</sub>-Gruppe für die gelbe Na-Linie (589,3 μμ) wird aus den refraktrometr. Veröffentlichungen der letzten 20 Jahre berechnet u. kann durch eine lineare Funktion ausgedrückt werden. Nach GLADSTONE-DALE ist: (CH<sub>2</sub>)<sub>D</sub> = 7,825(±0,000) — 0,00032(±0,00002) t; nach LORENZ-LORENTZ ist: (CH<sub>2</sub>)<sub>D</sub> = 4,633(±0,000) + 0,00027(±0,00002) t. (Chem. Weekbl. 45. 124—26. 19/2. 1949.) 397.400

Myra Bailey, *Die Kristallstruktur von Terephthalsäurediäthylester*. *Terephthalsäurediäthylester* (I) kryst. aus den meisten organ. Lösungsmitteln in nach der c-Achse gestreckten Nadeln. Die Elementarkörperdimensionen der monoklinen Zelle wurden bestimmt zu a = 9,12 Å, b = 15,39 Å, c = 4,21 Å (alle ±0,015), β || 93,4°. In dieser Zelle sind 2 Moll. enthalten; Raumgruppe ist C<sub>2h</sub> — P 2<sub>1</sub>/n. Mit Hilfe eines Drahtmodells wurde die Orientierung des Mol. in der Zelle vorläufig festgelegt; von den beiden Möglichkeiten konnte eine durch



rohe Intensitätsbetrachtungen ausgeschlossen werden. Bei der anderen Möglichkeit liegt die Molekülachse angenehmst parallel der Richtung [2 1 2]. Die genaue Lage wurde durch FOURIER-Analyse festgelegt. Es ergaben sich die folgenden Parameter:  $C_1(x) = 0,153$ ,  $(y) = -0,008$ ,  $(z) = 0,990$ ,  $C_2 = -0,070$ ,  $0,067$ ,  $0,849$ ,  $C_3 = 0,083$ ,  $0,062$ ,  $0,841$ ,  $C_4 = 0,172$ ,  $0,125$ ,  $0,678$ ,  $C_5 = 0,408$ ,  $0,175$ ,  $0,511$ ,  $C_6 = 0,562$ ,  $0,133$ ,  $0,517$ ,  $O_1 = 0,315$ ,  $0,110$ ,  $0,672$ ,  $O_2 = 0,112$ ,  $0,192$ ,  $0,539$ . Das Mol. ist innerhalb der Fehlergrenzen planar mit Ausnahme der endständigen  $CH_2-CH_3$ -Bindung, welche ca.  $90^\circ$  gegen diese Ebene geneigt ist. Die C-C-Abstände innerhalb des Benzolrings sind im Mittel  $1,39 \text{ \AA}$ . Der Abstand  $C_5-C_6$  hat die zu erwartende n. Länge von  $1,55 \text{ \AA}$ ; der Abstand  $C_3-C_4$  beträgt  $1,48 \text{ \AA}$ . Die C-O-Abstände sind:  $C_4-O_2 = 1,28 \text{ \AA}$ ,  $C_5-O_1 = 1,32 \text{ \AA}$  u.  $C_6-O_1 = 1,51 \text{ \AA}$ . Die kürzesten intermol. Abstände sind zwischen den  $CH_2$ - u.  $CH_3$ -Gruppen eines Mol. u. den keton. O-Atomen der benachbarten Atome; diese Abstände sind  $3,47$  u.  $3,48 \text{ \AA}$  für  $C_5-O_2$  u.  $3,41$  u.  $3,49 \text{ \AA}$  für  $C_6-O_2$ . (Acta crystallogr. [London] 2.120—26. April 1949. Manchester; Imperial Chemical Industries, Res. Laborr.) 110.400

D. L. Smare, *Die Krystallstruktur von 2.2'-Dichlorbenzidin* ( $Cl \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$ )<sub>2</sub>. Längliche, hexagonale, braunmalvenfarbige Platten von 2.2'-Dichlorbenzidin wurden aus wss. A. erhalten. Schwenk- u. Drehkrystallaufnahmen ergaben rhomb. Symmetrie mit den Elementarkörperdimensionen  $a = 7,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,40 \text{ \AA}$  (alle  $\pm 0,3\%$ ). In dieser Zelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist  $D_{2h}^{11} - P n c a$ . Die Struktur wurde durch zwei FOURIER-Projektionen auf (1 0 0) u. (0 0 1) festgelegt. Sämtliche Atome liegen in der allgemeinsten achtzähligen Lage. Es wurden die folgenden Parameter (in  $\text{ \AA}$ ) bestimmt:  $C_1(x) = 1,77$ ,  $(y) = 0,76$ ,  $(z) = 3,80$ ,  $C_2 = 0,90$ ,  $1,39$ ,  $2,83$ ,  $C_3 = 0,63$ ,  $2,64$ ,  $2,80$ ,  $C_4 = 1,15$ ,  $3,42$ ,  $3,88$ ,  $C_5 = 2,02$ ,  $2,92$ ,  $4,70$ ,  $C_6 = 2,29$ ,  $1,48$ ,  $4,78$ ,  $N = 0,94$ ,  $4,80$ ,  $3,74$ ,  $Cl = 0,25$ ,  $0,42$ ,  $1,56$ . In dem Gitter ist jeder Ring mit seinen Substituenten planar u. die Atome N, C<sub>4</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>, N' angenähert kollinear. Die beiden Ringe sind in entgegengesetzter Richtung um einen Winkel von  $36^\circ$  aus der cis-planaren Stellung herausgedreht. Die Diphenylbindungsänge  $C_1-C_1$ , mit  $1,53 \text{ \AA}$  liegt innerhalb der Fehlergrenzen bei dem Wert für eine C-C-Einfachbindung. Die C-C-Abstände im Ring sind abwechselnd lang u. kurz mit den mittleren Werten  $1,45$  bzw.  $1,30 \text{ \AA}$ . Der Abstand C-N beträgt  $1,40 \text{ \AA}$ , der C-Cl  $1,73 \text{ \AA}$ . Die intermol. Abstände sind mit wenig Ausnahmen von n. Größenordnung. (Acta crystallogr. [London] 1. 150—54. Juli 1948. Manchester, Coll. of Technol., Phys. Dep.) 110.400

J. Toussaint, *Die Struktur von 3.3'-Dichlorbenzidin*. 3.3'-Dichlorbenzidin kryst. monoklin u. besitzt die Dimensionen  $a = 12,5 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,85 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,7 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108^\circ$ . Diese Zelle enthält 4 Moll.; Raumgruppe ist  $C_{2h}^{11} - P 2_1/a$ . Aus einer PATTERSON-Projektion längs der b-Achse ergab sich, daß in dem Gitter das Mol. wahrscheinlich polar ist u. daß die Cl-Atome in trans-Stellungen sind. Die Ebene des Mol. ist gegen die (0 1 0)-Ebene unter einem Winkel geneigt, der  $25^\circ$  nicht übersteigt. In dem Gitter des 2.2'-Dichlorbenzidins war von anderer Seite dagegen gefunden worden, daß die Phenylringe aus der cis-polaren Konfiguration um ca.  $36^\circ$  in entgegengesetzten Richtungen um die zentrale Diphenylbindung gedreht sind, so daß der Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe ca.  $72^\circ$  beträgt. (Acta crystallogr. [London] 1. 43—44. März 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) 110.400

J. N. van Niekerk und D. H. Saunder, *Die Krystallstruktur des molekularen Komplexes von 4.4'-Dinitrodiphenyl mit Diphenyl*. Die Krystalle des Komplexes kristallisieren in monoklinen hellgelben Nadeln. Die Zelldimensionen sind  $a = 19,9 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,50 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,0 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99^\circ 30'$ . Die Zelle enthält 2 komplexe Gruppen  $(C_6H_5 \cdot C_6H_5) \cdot (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . Die Struktur ist nahezu ident. mit der von SAUNDER (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. [1946.] 31) bestimmten Struktur der Molekularverb. von 4.4'-Dinitrodiphenyl mit 4-Oxydiphenyl. (Acta crystallogr. [London] 1. 44. März 1948. Kapstadt, Univ.) 110.400

R. W. James und D. H. Saunder, *Periodische Fehler in den Krystallgittern einiger molekularer Komplexe von 4.4'-Dinitrodiphenyl*. Vff. hatten früher (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 190. [1947.] 518) einige period. Fehler festgestellt, die in den Krystallgittern der Komplexe von 4.4'-Dinitrodiphenyl mit 4-Jod- u. 4-Bromdiphenyl auftraten. Eine Unters. weiterer Komplexe des 4.4'-Dinitrodiphenyls mit einigen anderen halogensubstituierten Diphenylen hatte ähnliche Effekte ergeben. Diese Komplexe zeigen in ihrer Struktur, daß die Dinitrodiphenylmoll. Schichten in flächenzentrierter Anordnung bilden u. übereinander liegen mit einem Abstand von ca.  $3,7 \text{ \AA}$ . Die Anordnung dieser Moll. allein ist derart, daß röhrenförmige Hohlräume, auch in flächenzentrierter Anordnung, gebildet werden, die sich durch das Gitter erstrecken. Diese Hohlräume sind durch die Moll. der anderen Komplexkomponente gesetzt, die somit nahezu senkrecht zu den Ebenen liegen.

die die Dinitrodiphenylmoll. enthalten. Schwenkaufnahmen des Komplexes von 4,4'-Dinitrodiphenyl mit 4-Chlordiphenyl um die c-Achse zeigten nullte, siebente u. vierzehnte Schichtlinie, während die Interferenzen der dazwischen liegenden Schichtlinien mehr oder weniger diffus erschienen, u. zwar mit Verlängerungen entlang den Schichtlinien. Die Anordnung der diffusen Schichtlinien auf den Aufnahmen um die c-Achse ist genau die, die zu erwarten ist von einer Reihe von opt. Geistern welche die scharfen Schichtlinien begleiten, u. zwar so, daß ein Satz von Ebenen mit dem regulären Abstand von 3,69 Å durch einen period. Fehler modifiziert worden wäre, der sich in Richtung der c-Achse in einem Abstand von 12,3 Å wiederholt. Die Lagen der Schichtlinien kann man demnach erklären durch die Annahme einer regulären Anordnung von Dinitrodiphenylmoll., die 3,69 Å voneinander getrennt sind entlang der c-Achse; diese reguläre Anordnung wird modifiziert durch die Chlordiphenylmoll., die so einen period. „Fehler“ hervorrufen, der sich in einem Abstand von je 12,3 Å wiederholt. Dieser Abstand ist in guter Übereinstimmung mit der Länge des Mol. von 4-Chlordiphenyl von ca. 12,4 Å. Wenn diese Annahme richtig ist, dann sollte das Verhältnis von Dinitrodiphenyl zu dem Chlordiphenyl im Komplex 3,33 : 1 betragen, was durch die chem. Analyse bestätigt werden konnte. Die gleichen Beobachtungen wurden an der Komplexverb. von 4,4'-Dinitrodiphenyl mit 4,4'-Dijod-diphenyl gemacht. Nicht dagegen wurden diese „Fehler“ beobachtet bei den Komplexen des 4,4'-Dinitrodiphenyls mit 4-Fluordiphenyl u. 4,4'-Dibromdiphenyl. (Acta crystallogr. [London] 1. 81—83. Mai 1948. Kapstadt, Univ.) 110.400

M. Mooney, *Thermodynamik gestreckter Elastomerer*. I. Mitt. *Allgemeine Analyse*. Kurze Mitt. zu der C. 1949. I. 1348 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1224. 15/5. 1948. United States Rubber Co.) 102.400

L. E. Copeland und M. Mooney, *Thermodynamik gestreckter Elastomerer*. III. Mitt. *Der Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls und die statistische Theorie der Elastizität*. (Vgl. vorst. Ref.) Kurze Mitt. zu der C. 1949. I. 1349 referierten Arbeit. (Physic. Rev. 1224—25. 15/5. 1948. United States Rubber Co.) 102.400

Reid G. Fordyce, Earl C. Chapin und George E. Ham, *Mischpolymerisation*. V. Mitt. *Relative Monomeradditionsgeschwindigkeiten bei Vinylmischpolymerisationen*. (IV. vgl. C. 1949. I. 282.) Es wurden die Monomer-Polymer-Zusammensetzungskurven der Systeme Vinylacetat-Acrylnitril, Vinylacetat-Methacrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol-Methacrylnitril u. Styrol-Methacrylnitril aufgenommen. Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Beziehungen von ALFREY u. PRICE (J. Polymer Sci. 2. [1947.] 101) ausgezeichnet wiedergeben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2489—92. Juli 1948. Dayton, O., Monsanto Chemical Co.) 102.400

M. W. Poljakow, A. Ja. Pawluschina und T. P. Kornijenko, *Untersuchung der Polymerisation des Vinylacetats*. Vinylacetat, das sich bereits bei 50—70° polymerisiert, wurde in evakuierter (10<sup>-5</sup> mm Hg) zugeschmolzener Ampulle unter Zusatz von bestimmten Mengen Benzoylperoxyd (als Katalyt) langsam erhitzt. Temp.-Zeit-Diagramme ergaben, daß die Rk. eine autokatalyt. Explosion darstellt. Erhöhung der Temp. u. Menge des Katalyts erhöht die Induktionszeit bedeutend, auch die Viscosität zeigt dieselbe Abhängigkeit, was auf einen Kettenmechanismus der Polymerisation hinweist. — Die Temp. wurde mit einem eingeschmolzenen Thermoelement auf  $\pm 0,02^\circ$  genau gemessen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 101—03. 1/9. 1948.) 261.400

W. Kuhn, O. Künzle und A. Katchalsky, *Verhalten polyvalenter Fadenmolekelen in Lösung*. Bei Zusatz von Alkali zu einer sehr verd. Lsg. von Polymethacrylsäure in W. tritt eine starke Steigerung der spezif. Viscosität auf. Außer dem Einfl. des Ionisierungsgrades auf die spezif. Viscosität ist auch der Einfl. auf Betrag u. Orientierung der Strömungsdoppelbrechung sowie auf die Depolarisation des Streulichtes festgestellt worden. Diese Erscheinungen lassen sich dadurch deuten, daß beim Übergang von der neutralen Molekel zum polyvalenten Ion, eine Entknäuelung stattfindet. Bei Polymethacrylsäure vom Polymerisationsgrad 650 ist die Entknäuelung bereits vollständig, wenn 30—50% der in der Molekel enthaltenen Carboxylgruppen ionisiert sind. Dem Übergang vom statist. Knäuel zum völlig gestreckten Faden entspricht ein Übergang von der Beziehung  $\eta_{sp}/c$  proportional  $z$  bei fehlender Ionisation zu  $\eta_{sp}/c$  proportional  $z^2$  bei starker Ionisation. — Um die Entknäuelung quantitativ zu beschreiben, wird die elektrostat. Energie des auf dem Ionisierungsgrad  $\alpha$  befindlichen Fadens vom Abstand  $h$ , in dem sich die Fadenenden voneinander befinden, aufgesucht. Durch Kombination dieses Ausdrucks für die Energie des elektr. geladenen Fadens mit den Aussagen über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens verschied.  $h$ -Werte beim elektr. nicht geladenen Faden erhält man die Verteilungsfunktion für den Abstand  $h$  der Fadenenden in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad  $z$ , dem

Ionisierungsgrad  $\alpha$  u. der Länge  $A_m$  des für den elektr. nicht geladenen Faden charakterist. statist. Verzugslements. Auf Grund dieser Verteilungsfunktion kann das mittlere Quadrat  $h^2$  des Abstandes der Fadenenden in der ionisierten Molekel angegeben werden. Die Beziehungen werden durch Formeln erfaßt u. durch Kurven veranschaulicht. Die Aussagen über den Abstand der Fadenenden in der teilweise ionisierten Molekel gestatten die Angabe quantitativer Beziehungen zwischen  $z$ ,  $\alpha$  u. der spezif. Viscosität, der Sedimentationskonstanten, der Rotationsdiffusionskonstanten, dem Betrag der Strömungsdoppelbrechung, der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung sowie der Depolarisation des Streulichtes. Die Diskussion dieser Beziehungen sowie der Vgl. mit der Erfahrung zeigt, daß die Abhängigkeit der spezif. Viscosität von  $\alpha$  sowie die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung vom Ionisationsgrad  $\alpha$  durch die erhaltenen Formeln gut wiedergegeben werden. — Der Betrag der Strömungsdoppelbrechung hängt außer von der geometr. Form der Molekel noch von der Anisotropie der Polarisierbarkeit des nicht geladenen bzw. des elektr. geladenen Fadenelements ab, die Depolarisation des Streulichtes außerdem noch vom Absolutwert der Polarisierbarkeit des Fadenelements. Der Vgl. mit der Erfahrung zeigt, daß der Übergang vom nicht geladenen zum geladenen Faden trotz der geometr. Streckung eine starke Erniedrigung der opt. Anisotropie des Fadenelements zur Folge hat. (Hlev. chim. Acta 31. 1994—2037. 1/12. 1948. Basel, Univ.) 257.400

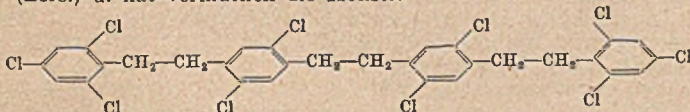
J. W. Breitenbach und H. P. Frank, *Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen*. Berichtigung der in einer früheren Arbeit (Mh. Chem. 77. [1947.] 200) mitgeteilten Viscositätsmessungen von Polystyrol-Toluol-Gemischen, denen die STAUDINGERsche Gleichung  $[\eta]_{\text{Tot}} = K \cdot \bar{P}$  zugrunde gelegt war. Osmot. Druckmessungen ergaben Zweifel an der Gültigkeit obiger Beziehung u. führten zu der korr. Beziehung zwischen Grundviscosität  $[\eta]_{\text{Tot}}$  u. mittlerem Polymerisationsgrad  $\bar{P}$ :  $[\eta]_{\text{Tot}} = 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{P}^{0,57}$ . Es wird betont, daß die Formel nicht universell gültig ist, sondern bestimmte Polymerisationsbedingungen zur Voraussetzung hat. (Mh. Chem. 79. 444—45. Okt. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 407.400

Friedrich Klages, Eugen Mergenthaler und Heinz Haury (mitbearbeitet von Anna Rehm), *Über das anormale osmotische Verhalten von Kettenmolekülen*. V. Mitt. *Synthese und Kryoskopie weiterer Substanzen mit perschnurartigem Molekülaufbau*. (IV. vgl. C. 1948. I. 1040) Um zu prüfen, ob das früher beobachtete anormale osmot. Verh. von Cellulosederiv. u. Polydepsiden auf das Vorliegen eines brückenartig gebundenen O-Atoms zurückführbar ist, wurden entsprechende kryoskop. Verss. an KW-stoffen u. Aminoverbb. in Dioxan u. Cyclohexan als Lösungsm. durchgeführt; während die kryoskop. Messungen an diesen Stoffen zu n. Mol.-Gew. führten, zeigten entsprechende Verss. an den mehrfach chlorierten Verbb. — soweit ihre Löslichkeit eine genaue Messung ermöglichte — das Auftreten des Anomalieeffektes. In Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei den Polydepsiden erfolgt auch hier der Übergang zwischen dem bei höherer Konz. beobachteten annähernd n. Mol.-Gew. u. dem in verd. Lsg. beobachteten mittleren Bausteingewicht nicht nach den Gesetzen einer Dissoziationsrk., bei der sich das Übergangsgebiet über mehrere Zehnerpotenzen der Konz. erstreckt, sondern bei in erster Annäherung konstantem osmot. Druck, der überdies in der Größenordnung mit dem bei den Polydepsiden beobachteten Übergangsdruck übereinstimmt. Erst nach Erreichen des mittleren Bausteingewichtes sinkt die Gefrierpunktserniedrigung bei weiterer Verdünnung wieder in n. Weise proportional der Konz. ab.

Versuche: 1.4-Dibenzylbenzol (I),  $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$ , durch Red. des aus Terephthalylechlorid u. Bzl. nach FRIEDEL-CRAFTS leicht erhältlichen Terephthalphenons nach WOLFF-KISHNER u. Umsetzung des bei 190—195° schm. Hydrazons durch 2std. Erhitzen mit KOH im Ölbad auf 180°, F. 85—86°. — *p,p'*-Dibenzylidiphenylmethan (II),  $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$ , durch Überführen von 10 g *p,p'*-Dibenzoyldiphenylmethan in das Dihydraxon u. dessen Umsetzung nach WOLFF-KISHNER mit 0,2 g KOH bei 150° im Ölbad, F. 91—91,5°. — *o*-Phenacetyl-dibenzyl, *p*-Phenacetyl-dibenzyl (V) u. 1.4-Diphenäthylbenzol (III). In die Lsg. von 9,7<sub>g</sub> Phenacetylchlorid u. 18 g Dibenzyl in 30 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> trägt man 9 g AlCl<sub>3</sub> ein u. kocht unter Rückfluß bis zum Aufhören der HCl-Entw.; nach Aufarbeiten, Aufnehmen in Ae., Fraktionieren im Vakuum u. Abdestillieren unveränderten Dibenzyls geht V bei 270—278° u. 14 mm bereits in ziemlich reiner Form über. F. nach dem Umkrystallisieren aus A. 110°. Aus den Mutterlaugen kryst. eine Verb. gleicher Zus. vom F. 86—87°, vermutlich das *o*-Isomere. Zur Red. wird das Keton V durch Kochen mit Hydrazinhydrat in das Hydrazon übergeführt. III, aus 10 g Hydrazon u. 0,5 g KOH u. 3std. Erhitzen auf 200°, F. 94—96°. — *p,p'*-Diphenacetyl-dibenzyl (VI),  $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-CO-CH_2-C_6H_5$ , u. *p,p'*-Diphenäthylidibenzyl (IV),  $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_5$ , Lsg. von 68 g Phenacetylchlorid u. 40 g Dibenzyl in 200 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> mit 68 g AlCl<sub>3</sub> umsetzen



u. aufarbeiten; Reaktionsprod. ergibt nach dem Fraktionieren durch Hochvakuumdest. neben etwas Dibenzyl u. Keton V ca. 50 g einer bei 310–320° u. unterhalb 1 mm übergehenden Fraktion, die nach Umkrystallisieren aus A. + Bzl. reines VI vom F. 170° liefert. Überführen in das Dihydraxon (F. 161°) durch Kochen mit der 10fachen Menge Hydrazinhydrat in Butanolsg.; aus dem Dihydraxon V vom F. 135,5°. Verss. zur Red. von VI nach CLEMMENSEN blieben, wie bei den übrigen Ketonen, erfolglos. Mit CrO<sub>3</sub> erfolgt Abbau von V u. VI zur Terephthalsäure. — *N.N'*-Dibenzyl-*p*-phenyldiamin (VII), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH—CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, in die sd. Lsg. von 29 g Dibenzyl-*p*-phenyldiamin in 600 cm<sup>3</sup> A. allmählich 60 g Na eintragen, Reaktionsprod. durch Eingießen in die 5fache Menge W. ausfallen. F. nach Umkrystallisieren aus A. 102°. Mit Essigsäureanhydrid Diacetylverb., F. 125°. — *ω.ω'*-Bis-*p*-toluidino-1,4-dimethylbenzol (VIII), CH<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH—CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>2</sub>—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>. Bei der Vereinigung der auf 100° erwärmten Amylalkoh. Lsgg. von 2,8 g Terephthaldehyd u. 4,3 g *p*-Toluidin fällt die SCHIFFSche Base (F. 185°) sofort aus; in die sd. Lsg. von 5 g derselben in 80 cm<sup>3</sup> Amylalkohol innerhalb 30 Min. 8 g Na eintragen u. noch 3 Stdn. unter Rückfluß kochen; nach Behandeln mit W. extrahieren der Base mit HCl u. Fälln durch Alkalizugabe, F. 106°. Diacetylverb., F. 191°. — *p.p'*-Bisbenzylaminodiphenylmethan (IX), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH—CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. 6 g Bisbenzylaminodiphenylmethan werden wie bei VII mit 13 g Na u. 130 cm<sup>3</sup> A. red. u. aufgearbeitet, F. 113°. Diacetylverb., F. 85°. — *ω.ω'*-Bis-*[p*-benzylaminophenylamino]-1,4-dimethylbenzol (X), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH—CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>2</sub>—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH—CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Die möglichst konz. alkoh. Lsgg. von 7,2 g Benzyl-*p*-phenyldiamin-HCl u. 1,8 g Terephthaldehyd werden heiß vereinigt (Rotfärbung) u. unter Rühren 4 g festes KOH hinzugegeben, wobei die SCHIFFSche Base als dicker, gelber, in allen Lösungsmitteln schwer lösl. Krystallbrei ausfällt. Infolge der Schwerlöslichkeit erfordert die Red. ca. die 70fache Menge sd. Amylalkohols u. die 7fache Menge Na u. erfolgt im übrigen wie bei VIII. F. der Base 190°. *Tetraacetylverb.*, F. 166°. Zur Kernchlorierung von Dibenzyl, III u. IV, wurden 5 g bzw. 2 u. 1 g in 50 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> gelöst, 0,5 g Fe-Späne hinzugefügt u. im Dunkeln unter Köhlen so lange Cl<sub>2</sub> eingeleitet, bis die HCl-Entw. beendet war. Der F. des Chlorierungsprod. von Dibenzyl betrug (nach Umkrystallisieren aus Dioxan) 238°. F. des Chlorierungsprod. von Diphenyläthylbenzol 227°. Das Chlorierungsprod. von Diphenyläthylbenzol schm. nach Umkryst. aus Bzl. bei 260–270° (Zers.) u. hat vermutlich die Konst.:



(Chem. Ber. 81. 400–10. Okt. 1948. München, Univ.)

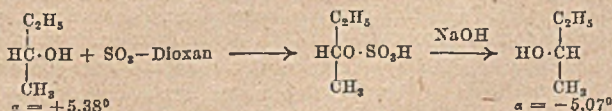
116.400

Friedrich Klages und Klement Möhler, *Über das anomale osmotische Verhalten von Kettenmolekülen. VI. Mitt. Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung von Polydepsiden.* (V. vgl. vorst. Ref.) Das bisher nur kryoskop. nachgewiesene osmot. Verh. von Stoffen mit perlschnurartigem Molekülbau wird durch direkte Best. der Dampfdruckerniedrigung der Lsgg. von  $\alpha$ -Trimethyl- $\beta$ - $\gamma$ -tetraacetyltrigallussäure (I) in Aceton bestätigt; Messungen an Lsgg. von *Tridigalloylphloroglucin* u. I in Chlf., Methanol u. Tetrahydrofuran ergeben erste Anhaltspunkte für das zur Auslg. des Effektes erforderliche Verh. vom Mol.-Gew. des Lösungsm. zum mittleren Bausteingewicht. Während Bromoform, Chlf. u. Campher als Lösungsm. für I den osmot. Effekt nicht zeigen, findet er sich bei Dioxan, Tetrahydrofuran, Eisessig, Aceton, Methanol u. Wasser. Hiernach beträgt das für das Zustandekommen des Effektes notwendige Gewichtsverhältnis vom Mol.-Gew. des Lösungsm. zum mittleren Bausteingewicht als oberer Grenzwert ca.  $\frac{1}{2}$ . Für das als Lösungsm. benutzte reine Tetrahydrofuran wird zur Best. der D. die Gleichung  $p_t = 0,889 - 0,001(t - 20) - 0,0000031(t - 20)^2$  u. des Dampfdrucks die Gleichung  $\log p = -1661,1/T + 7,80918$  angegeben. (Chem. Ber. 81. 411–17. Okt. 1948.) 116.400

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

Robert L. Burwell jr. und Howard E. Holmquist, *Eine neue Waldensche Umkehrung.*

Es wurde die nebenst. neue WALDENSche Umkehrung gefunden. Einer der Vff. stellte kürzlich (vgl. BURWELL, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 220) (+)sek.-Butylschwefelsäure her durch Einw. von SO<sub>3</sub>-Dioxan auf (+)sek.-Butylalkohol; nach Säure-

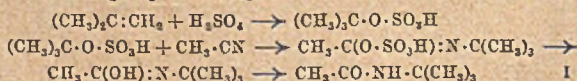


hydrolyse wurde ein (+)-Alkohol erhalten, dessen Rotation 30% der des Ausgangsmaterials betrug. Es wurde angenommen, daß die Racemisierung während der Hydrolyse eingetreten war u. daß die Bldg. der Alkylschwefelsäure ohne Racemisation stattgefunden hatte. Diese Ansicht konnte durch die vorliegenden Unters. bestätigt werden. Die Alkylschwefelsäure wurde wieder durch Einw. von SO<sub>2</sub>-Dioxan auf sek. Butylalkohol mit  $\alpha = +5,38^\circ$  erhalten. Hierauf wurde das (+)-Na-Salz der Alkylschwefelsäure bei 100° durch wss. NaOH-Lsg. hydrolysiert. Es wurde ein sek. Butylalkohol mit einer um 6% niedrigeren Drehung als der Ausgangsalkohol, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen, erhalten. (J. Amér. chem. Soc. 70. 878. Febr. 1948. Evanston, Ill., Univ., Dep. of Chem.) 110.416

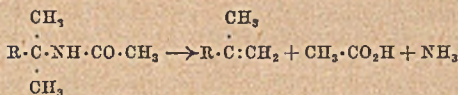
**B. de B. Darwent und E. W. R. Steacie, Die Reinigung von Neopentan durch Hg-Photosensibilisierung.** Durch GRIGNARD-Rk. von tert. Butylchlorid mit CH<sub>3</sub>MgCl hergestelltes Neopentan (I) wurde mit 85- u. 95%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen, zur Entfernung aller ungesätt. Verb. photobromiert, dest. (durch 40%ig. wss. KOH u. über festem KOH) u. in 4 Fraktionen zerlegt, deren Reinheit durch Best. der Dampfdruck-Temp.-Kurven kontrolliert wurde. Obgleich auf diesem Wege keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden konnten, zeigten die photosensibilisierten Hg-Rkk. der einzelnen Fraktionen eine geringe, aber variable Geschwindigkeit. Analyse im Massenspektrographen erwies 3 Fraktionen als prakt. völlig rein (99,96%; Verunreinigung 0,04±0,02%). Rohes I ist, wenn es im Gemisch mit Hg 70–80 Stdn. durch ein mit einer Niederdruck-Hg-Lampe (deren Strahlung hauptsächlich aus der Linie 2537 Å besteht) belichtetes Quarzgefäß geleitet wird, ebenfalls sehr rein (99% u. mehr). Diese Reinigungsmeth. ist möglich, weil I sehr beständig gegenüber Hg(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)-Atomen ist, während die Verunreinigungen zu leicht abtrennbaren Hochpolymeren u. nicht kondensierbaren Gasen (H<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub>) reagieren. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2285–86. Juni 1948. Ottawa, Ontario, National Res. Laborr., National Res. Council, Div. of Chem.) 320.424

**A. N. Nessmejanow, R. Ch. Freidlina und Alexander Kotschetkow, Quasikomplexe Bleiverbindungen.** Durch doppelten Umsatz von *trans-trans*-Di-β-chlorvinylquecksilber u. Pb-Tetraacetat in der Kälte in trockenem CHCl<sub>3</sub> sind folgende organ. Pb-Verbb. erstmalig erhalten worden, welche β-Cl-Vinylgruppen enthalten. Di-(β-chlorvinyl)-bleidiacetat (I), (ClCH=CH)<sub>2</sub>Pb(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ausbeute 78% (umkryst. 72%); beginnende Zers. (Grauwerden, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ausscheidung) ab 110° (schwarz bei 185°, ohne zu schm.). — Unter Einw. von Ammonacetat entsteht die Verb. (ClCH=CH)<sub>2</sub>Pb(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·NH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Ausbeute 74%, Gelbfärbung bei 155°, schm. unter Zers. bei 177–178°. — Zusatz von 6%ig. HCl (Äthylalkohollsg.) ergibt nach Abfiltrieren des PbCl<sub>2</sub> das Di-(β-chlorvinyl)-bleidichlorid, (ClCH=CH)<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>, 70% Ausbeute, Nadeln, reagiert leicht mit Hg unter Bldg. von *trans-β*-Chlorvinylquecksilberchlorid, ClCH=CHHgCl, F. 123,5° (Zers.), Ausbeute 99% (auf Hg berechnet). Mit wasserfreiem Zinnchlorür wurde krystallines Di-β-chlorvinylzinn-dichlorid (ClCH=CH)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, erhalten, Ausbeute 67%, F. 72–76° (aus A-Filtrat u. PAe.); stürmt. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ausscheidung mit 15% KOH (NESSMEJANOW, BORISSOW u. ABRAMOWA, Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1946. 647); vermutlich *trans-trans*-Struktur. I + Benzoessäure in A. ergab Di-β-chlorvinylbleidibenzoat, (ClCH=CH)<sub>2</sub>Pb(CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 72% Ausbeute, F. 204 bis 204,5° (Zers.). Die Zers. beginnt bei 155° (Ausscheidung von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), auch 30% KOH bei Zimmertemp. bewirkt dasselbe. Aus I in CHCl<sub>3</sub> + Ae. entsteht durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ae. Di-β-chlorvinylbleisulfat (ClCH=CH)<sub>2</sub>PbSO<sub>4</sub>, weißer gallertartiger Nd., Ausbeute 66%; wird bei 171–172° schwarz. — Die β-Chlorvinyl-Pb-Verbb. entwickeln C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> unter Einw. von Alkali, Hydrazin, GRIGNARD-Reagens, KJ, verd. Mineralsäuren, Erwärmen (therm. Zers.) wie die quasikomplexen Hg-, Sn-, Sb-, J<sup>---</sup>-Verbindungen. — Neuartig (erstmalig beobachtet) ist die Rk. von Pb-Radikalen mit Hg u. SnCl<sub>2</sub>, die gegebenenfalls präparative Herst. von Sn-Verbb. aus Pb-Verbb. künftig ermöglicht. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 127–33. Jan./Febr. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.579

**John J. Ritter und P. Paul Miniéri, Eine neue Reaktion von Nitrilen. I. Mitt. Amide aus Alkenen und Mononitrilen.** Durch Umsetzung von Alkenen mit Nitrilen in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nachfolgender Hydrolyse des Reaktionsprod. durch Verdünnen mit W. entstehen Säureamide. Diese Meth. ist allg. anwendbar. Für die Darst. von *N-tert.*-Butylacetamid (I) aus Acetonitril, Isobuten u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird folgendes Schema angenommen:



Die Struktur von I wurde bestätigt durch Vgl. mit dem von SCHOLL (Liebigs Ann. Chem. 338. [1905.] 16) aus Pinakolinnoxim erhaltenen Prod. I. *N*-tert.-Amyl- u. *N*-tert.-Octylacetamid lassen sich durch Alkalien nur schwer verseifen. Die saure Hydrolyse verläuft rasch unter Abgabe von NH<sub>3</sub> u. Bldg. des entsprechenden Olefins an Stelle des erwarteten Amins:

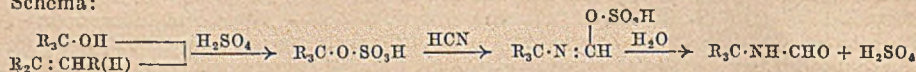


Die dargestellten *N*-tert.-Alkylamide (außer Formamide) werden von den gebräuchlichen Reagenzien nicht angegriffen; sie reagieren nicht mit CH<sub>3</sub>·MgJ, Na + A., Alkylierungsmitteln u. H<sub>2</sub> bei hohen Temp. u. Drucken in Ggw. von Kupferchromitkatalysator; drei von ihnen wurden beim Erhitzen nur Sieden zers. unter Bldg. des entsprechenden Nitrils, Alkens u. Wasser. Die Unters. wird fortgesetzt.

Versuche: *N*-tert.-Butylacetamid (I), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON, beim Leiten von Isobuten in eine Lsg. von Acetonitril in Essigsäure + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 200° u. Eingießen des Reaktionsgemisches in W., Nadeln aus Hexan, F. 97—98°, Kp. 194° (korr.); Ausbeute 85%. — *N*-tert.-Butylbenzamid, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 134—134,5°; Ausbeute 90%. — *N*-tert.-Butylphenylacetamid, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 115—116°; Ausbeute 80%. — *N*-tert.-Butyl-*n*-caprinsäureamid, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>ON, Kp.<sub>2</sub> 156—159°; Ausbeute 75%. — *N*-tert.-Butylmyristinsäureamid, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON, Krystalle aus 70%ig. Isopropanol, F. 57—58°; Ausbeute 70%. — *N*-tert.-Butylstearinsäureamid, C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>ON, F. 73—73,5°; Ausbeute 85%. — Folgende *N*-tert.-Amylamide wurden erhalten aus 2-Methylbuten-(2) u. R·CN in Essigsäure oder Dibutyläther; zum Umkrystallisieren wurden verwendet Hexan u. Diisobuten, in einigen Fällen Bzl. u. bei den aliphat. Gliedern mit hohem Mol.-Gew. Methanol. *N*-tert.-Amytharnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, durch tropfenweise Zugabe von 2 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu einer Mischung von 1 Mol Cyanamid u. 1 Mol Trimethyläthen oder tert.-Amylalkohol in Essigsäure bei 30—40° u. nachfolgendem Eingießen in W., F. 160°; Ausbeute 10 bzw. 30%. — *N*-tert.-Amylchloracetamid, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ONCl, Kp.<sub>1</sub> 62—63°; Ausbeute 21%. — *N*-tert.-Amylacetamid, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 78—79°; Ausbeute 70%. — *N*-tert.-Amylbiuret, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, durch tropfenweise Zugabe von 0,1 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Essigsäure zu einer Mischung von 0,1 Mol Dicyandiamid u. 0,1 Mol Trimethyläthen unter Eiskühlung, später bei 60° u. nachfolgender Hydrolyse durch Gießen auf Eis, Krystalle aus W.; F. 149—150°; Ausbeute 75%. — *N*-tert.-Amylacrylsäureamid, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 92—93°; Ausbeute 75%. — *N*-tert.-Amylmalonsäureamid, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 143—144°; Ausbeute 63%. — *N*-tert.-Amylpropionsäureamid, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON, Kp.<sub>10</sub> 110—112°; Ausbeute 50%. — *N*-tert.-Amylmethacrylsäureamid, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON, Kp.<sub>12</sub> 86—87°; Ausbeute 65%. — *N*-tert.-Amylmalonsäuremethylesteramid, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>16</sub> 141—143°; Ausbeute 57%. — *N*-tert.-Amylbuttersäureamid, C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>23</sub> 123—125°; Ausbeute 50%. — *N*-tert.-Amyl- $\alpha$ -chlorisobuttersäureamid, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ONCl, Kp.<sub>17</sub> 87—88°; Ausbeute 35%. — *N*-tert.-Amylmalonsäureäthylesteramid, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>8</sub> 130—131°; Ausbeute 45%. — *N*-tert.-Amyl- $\alpha$ -acetoxypropionsäureamid, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, F. 80—80,5°; Ausbeute 56%. — *N*-tert.-Amyl- $\beta$ -acetoxypropionsäureamid, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 150—153°; Ausbeute 76%. — *N*-tert.-Amyl-*n*-valeriansäureamid, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>16</sub> 129—130°; Ausbeute 58%. — *N*-tert.-Amylbenzamid, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 81—82°; Ausbeute 70%. — *N*-tert.-Amyl-*p*-nitrophenylacetamid, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 143—144°; Ausbeute 89%. — *N*-tert.-Amylphenylacetamid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 96,5°; Ausbeute 70%. Entsteht auch aus Benzylcyanamid u. 2-Methylbuten-(1); Ausbeute 90%. — *N*-tert.-Amyl-*o*-toluylsäureamid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 86—87°; Ausbeute 35%. — *N*-tert.-Amyl-*p*-toluylsäureamid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 83,5°; Ausbeute 45%. — *N*-tert.-Amyl-*n*-octylsäureamid, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ON, Kp.<sub>11</sub> 154—156°; Ausbeute 52%. — *N*-tert.-Amylimidsäureamid, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 141—141,5°; Ausbeute 70%. — *N*-tert.-Amylcaprinsäureamid, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>ON, Kp.<sub>14</sub> 171—174°; Ausbeute 45%. — *N*-tert.-Amylaurinsäureamid, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>ON, Kp.<sub>4</sub> 167—170°; Ausbeute 30%. — *N*-tert.-Amylmyristinsäureamid, C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>ON, Kp.<sub>4</sub> 180 bis 186°; Ausbeute 25%. — *N*-tert.-Amylstearinsäureamid, C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>ON, F. 68,5°; Ausbeute 22%. — *N*-tert.-Octylformamid, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>3</sub> 110°; Ausbeute 50%. — *N*-tert.-Octylacetamid, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON, durch aufeinanderfolgende Zugabe von Acetonitril u. Diisobuten zu einer Lsg. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Eisessig bei Temp. unterhalb 50° u. Verdünnen der erhaltenen Lsg. mit W., Nadeln aus Diisobuten, F. 97—98°, Kp. ca. 240°; Ausbeute 85%. Liefert bei der Dest. bei 50—60° oder beim Kochen mit 15%ig. HCl Diisobuten u. Acetonitril. — *N*-tert.-Octylbiuret, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 189—190°; Ausbeute 50%. — *N*-tert.-Octylmalonsäureamid, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 120—121°; Ausbeute 65%. — *N*-tert.-Octyl- $\beta$ -oxypropionsäureamid, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, Kp. 163—164°; Ausbeute 85%. — *N*-tert.-Octylmalonsäureäthylesteramid, C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, F. 64—65°; Ausbeute 70%. — *N*-tert.-Octylbenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>ON, F. 70—71°; Ausbeute 90%. — *N*-tert.-Octylphenylacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>ON, F. 85—86°; Ausbeute 75%. — *N*-tert.-Octylcaprylsäureamid, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>ON, Kp.<sub>2</sub> 159—161°; Ausbeute 70%. —

*N*-tert.-Octylcaprinsäureamid, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON, Kp.<sub>2</sub> 171—173°; Ausbeute 70%. — *N*-tert.-Octyl-laurinsäureamid, C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>ON, Kp.<sub>3</sub> 188—190°; Ausbeute 60%. — *N*-tert.-Octylmyristinsäureamid, C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>ON, Kp.<sub>2</sub> 192—193°; Ausbeute 50%. — *N*-tert.-Octylamin, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N, aus *N*-tert.-Octylacetamid beim Kochen mit KOH in Äthylenglykol, Kp. 138°,  $n_D^{27} = 1,4222$ ; Ausbeute 74,5%; Hydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N·HCl, Krystalle; ist bei 210° noch nicht geschmolzen; Acetylderiv., F. 98—99°. — tert.-Amylamin, analog vorst. Verb. durch Hydrolyse von *N*-tert.-Amylacetamid, Kp. 77—78°; Ausbeute 27%. — *N*-( $\epsilon$ -Methyl-*n*-hexyl)-harnstoff, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, F. 102°; Ausbeute 12%. — *N*- $\alpha$ -Phenäthylacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON, beim Eintragen einer Mischung von Styrol u. Acetonitril in eine Lsg. von Benzolsulfonsäure in Essigsäure u. nachfolgendem Gießen des Reaktionsgemisches auf Eis, Krystalle aus PAe., F. 72—73°, Kp. 175—180°; Ausbeute 43%. — *N*-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethylbenzyl)-acetamid, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON, F. 96—97°; Ausbeute 28%. — *N*-Isobornylformamid, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 72—73°; Ausbeute 40%. — *N*-( $\alpha$ , $\alpha$ -*p*-Trimethylbenzyl)-acetamid, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 137—138°; Ausbeute 39%. — *N*-Isobornylacetamid, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, F. 142—143°; Ausbeute 75%. — *N*-( $\delta$ -Methylamyl)-phenylacetamid, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON, F. 93—94°; Ausbeute 69%. — *N*-Isobornylbenzamid, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>ON, F. 130°; Ausbeute 90%. — *N*-Isobornylphenylacetamid, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>ON, F. 127—128°; Ausbeute 67%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4045—48. Dez. 1948. New York, N. Y., Washington Square; New York Univ., Chem. Labor.) 117.640

John J. Ritter und Joseph Kalish, *Eine neue Reaktion von Nitrilen*. II. Mitt. *Synthese von tert.-Carbinaminen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Trotz angestrengten Bemühens anderer Autoren (Literatur s. Original), eine brauchbare Meth. für die Darst. von tert.-Carbinaminen zu finden, war bisher keine allg. anwendbare Synth. für diese Klasse von Verb. bekannt. Die Leichtigkeit der Hydrolyse von Ameisensäurederiv. regte dazu an, die in der vorangehenden Mitt. beschriebenen *N*-tert.-Alkylformamide als Ausgangsmaterial für die Darst. von tert.-Carbinaminen zu verwenden. Durch Umsetzung eines tert. Alkohols oder eines Alkens mit NaCN in Essigsäure bei Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verläuft die Rk. nach folgendem Schema:



Folgende Verb. wurden dargestellt: *Trimethylcarbinamin* (tert.-Butylamin)-hydrochlorid, *Methylbenzylcarbinamin* (*Amphetamin*), *Dimethylbenzylcarbinamin* u. *Dimethylneopentylcarbinamin* (tert.-Octylamin). Bei der Bldg. von *N*-tert.-Octylformamid aus Diisobuten u. HCN wurde besonderes Augenmerk auf die Entstehung einer Säure, eines Amids oder eines Nitrils mit 9 C-Atomen gerichtet; keine derartige Verb. konnte isoliert werden. Aus den nunmehr leicht zugänglichen *N*-Acyl- $\beta$ -phenäthylaminen kann man durch Ringschluß mit H<sub>2</sub>O-absplattendenden Reagenzien leicht zu Derivv. des Isochinolins gelangen.

Versuche: *N*-tert.-Butylformamid, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON, durch portionsweise Zugabe einer Lsg. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Essigsäure zu einem Gemisch äquimol. Mengen tert. Butanols u. 90%ig. NaCN in Essigsäure bei 50—60° u. Hydrolyse des Reaktionsprod. mit W., Kp. 202° (korr.); Ausbeute 50%. — tert.-Butylaminhydrochlorid, aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss. NaOH u. Dest. des Reaktionsprod. in 15%ig. HCl, Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 310° (korr.); lösl. in kaltem Methanol u. sd. Isopropylalkohol; Ausbeute 78%. — tert.-Butylbenzamid, aus vorst. Verb. u. Benzoylchlorid bei Ggw. von NaOH, F. 134—135°; Ausbeute 81%. — *N*-tert.-Octylamin, aus tert. Octylformamid beim Kochen mit wss. NaOH, Kp. 137—138°; Ausbeute 62%. — *N*-(Methylbenzylcarbinyl)-acetamid, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON, durch Eintragen von Allylbenzol in eine Lsg. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Acetonitril anfangs bei Zimmertemp., später bei 50—80° u. nachfolgender Hydrolyse mit 15%ig. NaOH, Krystalle aus Hexan, F. 88—89°, Kp.<sub>13</sub> 180—185°. — *Methylbenzylcarbinamin* (*Amphetamin*), aus vorst. Verb. beim Kochen mit 15%ig. HCl, Kp. 205—210°; Benzoylderiv., F. 134—135°. — *N*-(Dimethylbenzylcarbinyl)-formamid, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON, durch Zugabe von Dimethylbenzylcarbinol, Methallylbenzol oder 2-Methyl-3-phenylpropen-(2) zu einer Mischung aus NaCN, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Essigsäure anfangs bei 40—50°, danach bei 70° u. nachfolgender Hydrolyse mit W., zähes Öl, Kp.<sub>15</sub> 183—185°; Ausbeute 61%. — *Dimethylbenzylcarbinamin*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N, aus vorst. Verb. beim Kochen mit 20%ig. NaOH, Kp.<sub>10</sub> 85—90°; Ausbeute 89%; Hydrochlorid, Krystalle, F. 198—198,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4048—50. Dez. 1948.) 117.640

C. H. G. Hands und B. Y. Walker, *Herstellung von Äthylencyanhydrin und Acrylnitril in Laboratoriums- und halbttechnischem Ausmaß*. Die Verss. wurden zur Beschaffung von Acrylnitril (I) für Versuchszwecke angestellt, wobei die nach dem Kriege in Deutschland gesammelten Erfahrungen zur Verfügung standen. Von den verschied. Verff. wurde das der Umsetzung von Äthylenchlorhydrin (II) mit NaCN (III) zu Äthylencyanhydrin (IV) u. dessen Dehydratisierung zu I gewählt. Ein Gemisch von 2000 g II wurde mit 214 g fein

gепulvertem III auf dem Wasserbad von 55° erwärmt u. innerhalb 1½ Stdn. bei 55—57° mit 500 cm<sup>3</sup> W. versetzt. Zur Beendigung der Rk. wurde noch 40—75 Min. bei 55° gerührt u. darauf 3 Stdn. bei 60° nacherhitzt. Nach Erkalten wurde filtriert u. das Salz 8 mal mit 200 cm<sup>3</sup> Aceton (V) gewaschen. Nach dem Evakuieren des V wurde mit dem Filtrat vereinigt u. im Vakuum eingengt. 84% Ausbeute an IV, Kp.<sub>10</sub> 110° oder Kp.<sub>4</sub> 95—100°. Da die Rk. exotherm verläuft: CH<sub>2</sub>Cl·CH<sub>2</sub>OH + NaCN = CH<sub>2</sub>CN·CH<sub>2</sub>OH + NaCl + 28000 kcal, muß gut gekühlt werden. — Zur Umwandlung von IV in I wurden viele Katalysatoren erprobt, von denen sich am besten Al-Pulver bewährte. Z. B. wurden 20 g Al-Pulver u. etwas IV unter Rühren auf 203—216° erhitzt u. der Rest von IV (insgesamt 856 g rohes IV) zusetropft. Gegen Ende der Rk. wurde die Temp. auf 250—260° gesteigert. Das Destillat bestand aus W. u. I, das abgehoben u. nach Trocknen mit CaCl<sub>2</sub> dest. wurde. 433 g I (ca. 82%), Kp. 75—80°. — Vff. beschreiben halbtechn. Apparate. Die Ausbeuten an IV waren hiermit schlechter, da sich infolge schadhafter Emaillierung des Kessels Fe störend bemerkbar machte. Die Ansätze wurden mit 20 kg II durchgeführt; bei der 6fachen Menge trat Explosion ein, da sich die Temp. nicht halten ließ. — Bei Verarbeitung von 45,3 kg IV zu I wurden infolge mangelhafter Heizvorr. (bis 174°) nur 50% Ausbeute erzielt (Rest polymerisiert). (J. Soc. chem. Ind. 67. 458—63. Dez. 1948. Sutton Oak, Res. Establishment.) 402.657

C. E. Rehberg, Marion B. Dixon und C. H. Fisher, *Darstellung und physikalische Eigenschaften von β-n-Alkoxypropionsäure-n-alkylestern*. Vff. haben nach früher beschriebener Meth. (vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1946.] 544) weitere β-n-Alkoxypropionsäure-n-alkylester (I), R·OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR', dargestellt u. ihre Eigg. im Hinblick auf ihre Eignung als Lösungsm. oder als Weichmachungsmittel untersucht. Verbb. vom Typ ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO·CH<sub>3</sub> u. CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR (R = n-Decyl) haben fast ident. Kpp., DD. u. Brechungsindices, die Werte für Verbb. ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR sind niedriger. Grund dafür kann die stärkere Assoziation der Methylester bzw. -äther sein. Beziehungen wurden abgeleitet zwischen den Kpp. bei verschied. Drucken u. der Zahl der C-Atome in den I bzw. den Kpp. der Alkohole ROH, zwischen D.<sub>4</sub><sup>20</sup> bzw. n<sub>D</sub><sup>20</sup> u. der C-Atomanzahl sowie gleiche Beziehungen bei der Viscosität u. der Löslichkeit der I in Wasser. Empir. Dampfdruckgleichungen sind angegeben. — Niedere Dampfdrucke u. relativ niedrige Viscositäten, die günstig für eine Verwendung als Weichmacher sind, finden sich bei den höheren Gliedern der I. Die I wurden dargestellt aus den Alkoholen u. Acrylsäureestern — die β-Stellung der Alkoxygruppe wurde bewiesen durch Vgl. der physikal. Eigg. der I mit entsprechenden α-Alkoxyverbb., die niedrigere Konstanten besitzen — u. durch Synth. aus Alkoholen u. Acrylnitril u. nachfolgende Alkohololyse. — β-n-Hexyloxypropionsäuremethylester, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4220, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9249; β-n-Octyloxypropionsäuremethylester, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4295, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9130; β-n-Amyloxypropionsäure-n-amyloxyester, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4286, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9027; β-n-Hexyloxypropionsäure-n-hexyloxyester, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4318, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8940; n-Octyloxypropionsäure-n-octylester, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4407, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8868; n-Decyloxypropionsäure-n-decylester, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4450, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8797. Wegen anderer Konstanten u. der Formeln vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2966—70. Dez. 1947. Philadelphia, Pa., East Reg. Res. Labor.) 218.680

Marion B. Dixon, C. E. Rehberg und C. H. Fisher, *Darstellung und physikalische Eigenschaften von β-Äthoxypropionsäure-n-alkylestern*. (Vgl. vorst. Ref.) In Fortführung von vorst. Arbeiten über zwei homologe Reihen von β-Alkoxypropionsäureestern u. ihre wichtigsten physikal. Konstanten wurden verschied. β-Äthoxypropionsäure-n-alkylester dargestellt, ihre Kpp., DD., Refraktionsindices, Viscosität u. Löslichkeit in W. bestimmt u. geradlinige Beziehungen zwischen gewissen Funktionen dieser physikal. Eigg. u. der Anzahl der C-Atome festgelegt (Kurven u. Tabellen s. Original!). Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Ansicht, daß der Grad der Assoziation von Äthoxyverbb. gewöhnlich geringer ist als der ähnlicher Methoxyverbb., aber größer als der isomerer höherer n-Alkoxyverbb. ist. β-Äthoxypropionsäuremethylester, aus Acrylsäuremethylester u. A. (Kpp. dieser u. folgender Verbb. bei verschied. Drucken s. Kurven im Original!), D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9751, D.<sub>4</sub><sup>40</sup> = 0,9533; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4050, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,3964; Mol.-Refr. [R]<sub>4</sub><sup>20</sup> bei 20° = 33,23, [R]<sub>4</sub><sup>40</sup> = 33,34; Viscosität η<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,180 Centipoises, 1,210 Centistokes, η<sub>40</sub><sup>20</sup> = 0,847 Centipoises, 0,888 Centistokes; in 100 g W. lösen sich bei 25° 11,2 g. — β-Äthoxypropionsäureäthylester, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9490, D.<sub>4</sub><sup>40</sup> = 0,9282; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4070, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,3983; [R]<sub>4</sub><sup>20</sup> = 37,92, [R]<sub>4</sub><sup>40</sup> = 38,05; η<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,260 Centipoises, 1,328 Centistokes; η<sub>40</sub><sup>20</sup> = 0,901 Centipoises, 0,971 Centistokes; in 100 g W. lösen sich bei 25° 5,55 g. — β-Äthoxypropionsäurepropylester, Bldg. dieses u. der folgenden Ester durch Alkohololyse von β-Äthoxypropionsäureäthylester, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9354, D.<sub>4</sub><sup>40</sup> = 0,9156; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4120, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,4030; [R]<sub>4</sub><sup>20</sup> = 42,62, [R]<sub>4</sub><sup>40</sup> = 42,71; η<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,475 Centipoises, 1,577 Centistokes; η<sub>40</sub><sup>20</sup> = 1,066 Centipoises, 1,164 Centistokes; in 100 g W. lösen sich bei 25° 1,54 g. Ausbeute, bezogen auf Alkohol (A.) 97%, bezogen auf Ester (E.) 97%. — β-Äthoxypropionsäurebutylester, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> =

0,9256,  $D_4^{40} = 0,9068$ ;  $n_D^{20} = 1,4161$ ,  $n_D^{40} = 1,4073$ ;  $[R]^{20} = 47,26$ ,  $[R]^{40} = 47,34$ ;  $\eta_{20}^{20} = 1,681$  Centipoises, 1,816 Centistokes;  $\eta_{40}^{40} = 1,189$  Centipoises; 1,311 Centistokes; in 100 g W. lösen sich bei 25° 0,40 g; Ausbeute (A.) 93%, (E.) 88%. —  $\beta$ -Äthoxypropionsäure-*n*-amylester,  $D_4^{20} = 0,9191$ ,  $D_4^{40} = 0,9007$ ;  $n_D^{20} = 1,4204$ ,  $n_D^{40} = 1,4118$ ;  $[R]^{20} = 51,89$ ,  $[R]^{40} = 51,98$ ;  $\eta_{20}^{20} = 2,079$  Centipoises, 2,262 Centistokes;  $\eta_{40}^{40} = 1,410$  Centipoises, 1,565 Centistokes; in 100 g W. lösen sich bei 25° 0,12 g; Ausbeute (A.) 96%, (E.) 98%. —  $\beta$ -Äthoxypropionsäure-*n*-hexylester,  $D_4^{20} = 0,9120$ ,  $D_4^{40} = 0,8942$ ;  $n_D^{20} = 1,4238$ ,  $n_D^{40} = 1,4152$ ;  $[R]^{20} = 56,58$ ,  $[R]^{40} = 56,67$ ;  $\eta_{20}^{20} = 2,368$  Centipoises, 2,597 Centistokes;  $\eta_{40}^{40} = 1,573$  Centipoises, 1,759 Centistokes; in 100 g W. lösen sich bei 25° 0,03 g; Ausbeute (A.) 87%, (E.) 95%. —  $\beta$ -Äthoxypropionsäure-*n*-octylester,  $D_4^{20} = 0,9028$ ,  $D_4^{40} = 0,8859$ ;  $n_D^{20} = 1,4294$ ,  $n_D^{40} = 1,4213$ ;  $[R]^{20} = 65,83$ ,  $[R]^{40} = 65,97$ ;  $\eta_{20}^{20} = 3,437$  Centipoises, 3,807 Centistokes;  $\eta_{40}^{40} = 2,184$  Centipoises, 2,465 Centistokes; in 100 g W. lösen sich bei 25° 0,01 g; Ausbeute (A.) 92%, (E.) 89%. —  $\beta$ -Äthoxypropionsäure-*n*-decylester,  $D_4^{20} = 0,8960$ ,  $D_4^{40} = 0,8789$ ;  $n_D^{20} = 1,4343$ ,  $n_D^{40} = 1,4262$ ;  $[R]^{20} = 75,16$ ,  $[R]^{40} = 75,36$ ;  $\eta_{20}^{20} = 4,630$  Centipoises, 5,167 Centistokes;  $\eta_{40}^{40} = 2,794$  Centipoises, 3,179 Centistokes; Ausbeute (A.) 84%, (E.) 92%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3733—38. Nov. 1948.) 117.680

G. Schwarzenbach und H. Ackermann, *Komplexone*. XII. Mitt. *Die Homologen der Äthylendiamintetraessigsäure und ihre Erdalkalikomplexe*. (XI. vgl. *Chimia* [Zürich] 2. [1948.] 56.) Vff. bestimmten die Aciditätskonstanten sowie die scheinbaren Ionisations- u. die Komplexbildungskonstanten der Polymethylendiamintetraessigsäuren,  $(HOOC-CH_2)_2 > N-(CH_2)_n-N < (CH_2-COOH)_2$ , mit  $n = 2, 3, 4$  u. 5 bei Anwesenheit von  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  u.  $Ba^{++}$  in 0,1n KCl-Lsg. u. erklären an Hand aufgestellter Strukturformeln für die verschied. Komplexe deren Verhalten. Da ein Überschuß an Komplexon gegenüber dem Metallion  $Me^{++}$  vermieden wurde, sind folgende Partikeln möglich, wobei  $Y^{---}$  das Anion der Tetraessigsäure bedeutet:  $[MeHY]^-$ ,  $[MeY]^{--}$  u.  $[Me_2Y]$ . Nach der früher beschriebenen Meth. (C. 1948. I. 1403) wurden die Aciditätskonstanten der Tetraessigsäuren bei 20° bestimmt. Die Protonen der beiden Carboxylgruppen in der Doppelbetainform haben pK-Werte von ca. 2,0 bzw. ca. 2,7, die fast unabhängig von der Kettenlänge sind. Von den beiden anderen Protonen, die an den N-Atomen gebunden sind, zeigt das eine den Wert pK<sub>3</sub>, der mit wachsender Kettenlänge von 6,2—9,5 steigt, während der Wert pK<sub>4</sub> des letzten Protons zwischen 10,3 u. 10,6 liegt u. wenig von n abhängt. Die Bildungskonstanten für  $[MeHY]^-$  sind nicht stark von n abhängig. Sie liegen für Ca zwischen  $10^{+3,1}$  u.  $10^{+3,5}$ . Dagegen werden die Komplexe  $[MeY]^{--}$  mit steigendem n rasch unbeständiger; die Bildungskonstante für  $[CaY]^{--}$  beträgt bei  $n = 2$   $10^{+10,5}$ , bei  $n = 5$  nur noch  $10^{+4,6}$ . Vff. erklären die große Stabilität dieser Äthylen- u. Trimethylenkomplexe durch die beiden Iminodiacetatgruppen, die dem Metall als Liganden dienen. Der Chelatring, in welchem das Metall die beiden N-Atome der Molekel zusammenhält, wird aber instabil, wenn n ansteigt, was ein rasches Sinken der Bildungskonstanten für  $[MeY]^{--}$  beim Übergang zu  $n = 4$  u.  $n = 5$  zur Folge hat. Dafür werden die beiden Iminodiacetatgruppen weitgehend unabhängig voneinander, so daß nun jede gleichzeitig ein Metallion zu binden vermag u. die Partikeln  $[Me_2Y]$  aufzutreten beginnen.  $[Me_2Y]$  konnte bei der Äthylen- u. der Trimethylenverb. nicht aufgefunden werden. Mit steigendem n nimmt seine Stabilität zu; bei  $n = 5$  beträgt die Bildungskonstante von  $[Ca_2Y]$  bereits  $10^{+2,9}$ . Beim Übergang von Ca zu Sr u. Ba fallen die Bildungskonstanten der Komplexe stetig. Mg steht in der Reihe bald vor u. bald nach dem Ca. Für den Fall des Komplexions  $[MeY]^{--}$  ist bei den Substanzen  $n = 2$  u.  $n = 3$  die Stabilität des Mg-Komplexes kleiner u. bei den Substanzen  $n = 4$  u.  $n = 5$  größer als diejenige des Ca-Komplexes. Vff. erklären dies durch die Annahme, daß der kleinere Ionenradius des Mg einer zu starken Häufung der Carboxylatgruppen als Liganden hinderlich ist. Deshalb bevorzugt das Mg eine offene Struktur u. die übrigen Erdalkalien eine geschlossene Struktur mit einem Chelatring zwischen den beiden N-Atomen. Alle Komplexbildungskonstanten werden durch Zusatz von Fremdelektrolyt stark erniedrigt u. durch Zusatz von A. stark erhöht. Die Aciditätskonstanten verhalten sich umgekehrt. — Die Darst. der Polymethylendiamintetraessigsäuren erfolgt durch Kondensation der betreffenden Diamine mit Chloressigsäure (mol. Verhältnis 1 : 4,5) in wss. Lsg. unter Zutropfen von einer nahezu gesätt. NaOH-Lsg. bei 80—100°, wobei das p<sub>H</sub> möglichst lange zwischen den Indicatorumschlägen von Phenolphthalein u. Thymolphthalein gehalten wurde. Erst gegen Ende der Rk. wird die Lsg. stark alkalisch. Nach ½ std. Erwärmen u. folgendem Abkühlen wird mit konz. HCl auf p<sub>H</sub> 2 angesäuert. Die Kondensationsprod. von Äthylendiamin u. Putrescin fallen dabei aus u. werden aus W. umkrystallisiert. Reinigung der *Putrescintetraessigsäure* über ihr Ag-Salz u. dessen Spaltung mit H<sub>2</sub>S. Die *Trimethylen-* u. die *Pentamethylendiamintetraessigsäure* wurden in Form ihrer *Tetramethylester* isoliert, indem das im Vakuum zur Trockene eingedampfte Kondensationsprod. mit Methanol u. HCl-Gas verestert wurde. Kp. des *Trimethylendiamintetraessigsäuretetramethylesters* bei 0,1 mm 170—175°. Kp. des *Decaverintetraessig-*

säuretetramethylesters bei 0,1 mm 185—190°. Verseifen der Ester durch kurzes Erwärmen mit Ba(OH)<sub>2</sub> auf dem Wasserbad. Nach Versetzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert Filtrat mit A. die Trimethylendiamintetraessigsäure kristallin; die Cadaverintetraessigsäure wird als Hydro-sulfat, CH<sub>2</sub><[CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—N—(CH<sub>2</sub>—COOH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, erhalten. — Potentiometr. Messungen nach der IV. Mitt. (C. 1948, I. 1403). Bei der Aufnahme der Titrationskurve mit der Wasserstoffelektrode wurde in günstigen Punkten vermessen, in denen die Potentiale einen maximalen Fehler von nur 0,2 mV aufweisen. Diese Punkte liegen im 1. u. 2. Puffergebiet bei einem Verhältnis Mole KOH/Tetraessigsäure = 0—1, im 3. Puffergebiet bei 2,5 u. im 4. Puffergebiet bei 3,5—4. (Helv. chim. Acta 31. 1029—48. 15/6. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 248.875

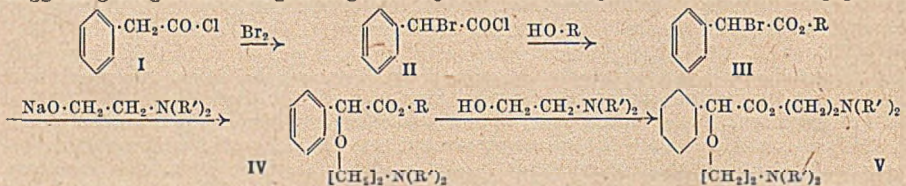
W. H. Linnell und D. V. K. Raju, *Polymethylendiamine und ihre Sulfanylderivate*. I. Mitt. Die bis jetzt bekannten Gruppen baktericider u. fungicider Deriv. langkettiger Paraffine werden in einer kurzen Literaturübersicht aufgeführt. Zur Verbesserung der physiol. Eigg. der Sulfonamide wurden Kombinationspräpp. der allg. Formel NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·NH·SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub> dargestellt, wobei n = 2—7 u. 10 (fehlt im prakt. Teil; der Ref.) ist. p-Acetylaminobenzolsulfochlorid (I) wurde bei Ggw. von trockenem Pyridin mit den entsprechenden Diaminen kondensiert u. die Acetylgruppe mit 25—30% ig. HCl abgespalten. Die erforderlichen Diamine wurden aus Alkyldiphthalimiden durch Hydrolyse mit Alkali oder Hydrazinhydrat bzw. aus Alkyldicyaniden durch Red. gewonnen. Sie wurden als Hydrochloride isoliert u. durch trockene Dest. mit Ätznatron u. Ätzkalk in Freiheit gesetzt. Alle Verb. gaben Na-Salze, deren Löslichkeit in W. mit steigendem Mol.-Gew. abnimmt. Bei der Best. der FF. wurde ein Temperaturanstieg von 5° pro Min. eingehalten. Während zur Best. des Mol.-Gew. die Bromat/Bromid-Titration nur bei der einfachsten Verb. (n = 2) den richtigen Wert lieferte, konnte die Titration mit salpetriger Säure bei allen Verb. angewendet werden.

Versuche: Äthylendiamin, aus 2 Mol Phthalimid, 1 Mol Äthylbromid u. Soda bei 185—195°, Verseifung des Kondensationsprod. mit Ätznatron u. trockene Dest. des Hydrochlorids mit Ätznatron u. Ätzkalk. Analog wurde Trimethylendiamin dargestellt. — N<sup>4</sup>.N<sup>4'</sup>-Diacetyl-N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-äthylenbissulfanilamid, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus 23 g I, 3,1 g Äthylendiamin u. 15 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin bei 30—35°, Krystalle aus 75% ig. A., F. 201—203°; Ausbeute 75%. — N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-Äthylenbissulfanilamid, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus 15 g der vorst. Verb. in 200 cm<sup>3</sup> A. (75% ig) u. 40 cm<sup>3</sup> konz. HCl auf dem Wasserbad (1/2 Stde.); Ausbeute 72%, aus 75% ig. A. gelbe, amorphe Substanz, F. 228—230°. — N<sup>4</sup>.N<sup>4'</sup>-Diacetyl-N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-trimethylenbissulfanilamid, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus I, Trimethylendiamin in trockenem Pyridin; Ausbeute 80%, F. 226—228°. Daraus durch Verseifung wie oben N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-Trimethylenbissulfanilamid, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Ausbeute 67%, F. 175—176°. — Tetramethylendiamin, aus Äthylbromid u. NaCN über Succinylnitrid, das mit A. u. Na red. wurde. — N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-Tetramethylenbissulfanilamid, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus I u. Tetramethylendiamin zu N<sup>4</sup>.N<sup>4'</sup>-Diacetyl-N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-tetramethylenbissulfanilamid, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (F. 196—198° mit 75% Ausbeute) u. dessen Verseifung; Ausbeute 72%, F. 201—202°. — Pentamethylendiamin, aus Benzoylpiperidin, das mit PBr<sub>3</sub> u. Brom in Pentamethylendibromid übergeführt wurde, über die Diphthalimidverb. wie bei Äthylendiamin. — N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-Pentamethylenbissulfanilamid, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus I u. vorst. Diamin über das N<sup>4</sup>.N<sup>4'</sup>-Diacetyl-N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-pentamethylenbissulfanilamid, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (F. 235—236° mit 78% Ausbeute) u. Verseifung; Ausbeute 74%, F. 202—204°. — Hexamethylendiamin, aus Adipinsäurediäthylester mit Na u. A. in Hexamethylenglykol, aus dem über das Dibromid mit Phthalimid das Diamin dargestellt wurde. — N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-Hexamethylenbissulfanilamid, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus I u. vorst. Diamin über das N<sup>4</sup>.N<sup>4'</sup>-Diacetyl-N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-hexamethylenbissulfanilamid, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (F. 140—143° mit 75% Ausbeute) u. Verseifung; Ausbeute 64%, F. 185—187°. — Heptamethylendiamin, aus Pentamethylendibromid, über das Dicyanid, das mit Na u. A. red. wurde. — N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-Heptamethylenbissulfanilamid, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus I u. vorst. Diamin über das N<sup>4</sup>.N<sup>4'</sup>-Diacetyl-N<sup>1</sup>.N<sup>1'</sup>-heptamethylenbissulfanilamid, C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (F. 198 bis 200° mit 70% Ausbeute) u. Verseifung; Ausbeute 68%, F. 213—215°. — Sämtliche Verb. wurden aus 75% ig. A. umkristallisiert. — Die Mol.-Gew. der entacetylierten Verb. wurden mit salpetriger Säure durch Titration bestimmt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 140—46. Juni 1948. London, Univ., Chem.-Pharmac. Res. Labor.) 331.1250

Philip Weiss, *Die Darstellung von p-Benzoyloxyphenyllessigsäuremethylester*. Zwecks Darst. der in der Überschrift genannten Verb. wurde p-Benzoyloxyacetophenon nach PRIESTLEY u. MONESS (C. 1941. I. 1020) durch Kochen von p-Oxyacetophenon mit Benzylchlorid in Ggw. von Na-Äthylat oder weniger gut in wss. Alkalilauge gewonnen u. mit Morpholin u. S in p-Benzoyloxyphenylthioacetmorpholid übergeführt. Durch Hydrolyse mit wss. KOH erhält man p-Benzoyloxyphenyllessigsäure, die sich durch Kochen mit Methanol in Chlf. in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure in den gewünschten Ester überführen läßt.

Versuche: *p*-Benzylloxyphenylthioacetmorpholid, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>NS, aus *p*-Benzylloxyacetophenon, Morpholin u. S, Krystalle aus verd. Methanol, F. 118—119°. — *p*-Benzylloxyphenylethylsäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. beim Kochen mit 10%ig. KOH, Krystalle aus Bzl. + PAc., F. 114°. — *Methylester*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. Methanol, F. 58,5 bis 59°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4263. Dez. 1948. New York, Univ., Chem. Labor. Washington Square Coll.) 117.1634

Price Truitt, Dewey Mark, Loren M. Long und Jack Jeanes, *Alkyl-α-(2-dialkylaminoalkoxy)-phenylacetate*. I. Mitt. Angeregt durch den Erfolg von Benadryl (*β*-Dimethylaminoäthylbenzhydrilätherhydrochlorid) als Histamingegenmittel wurde versucht, durch Ersatz eines Benzolringes des Benadrylmol. durch verschied. Estergruppen u. durch Veränderung der Struktur der Dialkylaminoalkylgruppe zu einer Verb. mit ausgeprägten pharmakol. Eigg. zu gelangen. Der eingeschlagene Weg wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



Vers., durch Anwendung von gepulvertem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die Kondensation des bas. Alkohols mit dem *α*-Bromester (III) zu wirken, ergaben nur geringe Mengen der erwünschten Produkte. In einigen Fällen kondensierte sich der bas. Alkohol allein in befriedigender Weise unter Bldg. des Hydrobromids des betreffenden Esters (IV), aber in den meisten Fällen war es nötig, das Na- oder K-Salz des Aminoalkohols zu verwenden. Die Struktur der nebenher infolge teilweiser Umesterung entstandenen Prodd. vom Typ V wurde durch Vgl. mit ähnlichen Verb. (wird später publiziert) sichergestellt. Die Isolierung u. Reinigung der Hydrobromide u. Hydrochloride der bas. Äther war wegen der hygroskop. Natur der Salze oft schwierig oder gar unmöglich.

Versuche: *Phenylacetylchlorid* (I), aus Phenylethylsäure u. SOCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>12</sub> 94—96°; Ausbeute 95%. — *α*-Bromphenylacetylchlorid (II), aus vorst. Chlorid beim Kochen mit Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>, Kp.<sub>8</sub> 125°. — Nachst. beschriebene Ester (III) wurden erhalten durch Zugabe des betreffenden absol. Alkohols zu einer gekühlten Lsg. von II in CCl<sub>4</sub> u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsgemisches: *α*-Bromphenylethylsäuremethylester, Kp.<sub>3</sub> 113°; Ausbeute 94%. — *Äthylester*, Kp.<sub>3</sub> 127°; Ausbeute 79%. — *Isopropylester*, Kp.<sub>2</sub> 124°; Ausbeute 91%. — *n*-Hexylester, Kp.<sub>3</sub> 155°; Ausbeute 87%. — *Benzylester*, Kp.<sub>3</sub> 228°; Ausbeute 60%. — Zwecks Darst. der *α*-*β*-Dialkylaminoalkoxy-phenylethylsäureester (IV) wurden die Na- oder K-Verbb. der Dialkylaminoalkohole mit den oben beschriebenen *α*-Bromphenylethylsäureestern 12—40 Stdn. gekocht. *α*-*β*-Dimethylaminoäthoxy-phenylethylsäuremethylesterhydrobromid, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N·HBr, F. 201,5° (korr.); Ausbeute 39%. — *α*-*β*-Diäthylaminoäthoxy-phenylethylsäuremethylester, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>4</sub> 160—165°; Ausbeute 18%. — *α*-*β*-Morpholinoäthoxy-phenylethylsäuremethylester, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>4</sub> 168—170°; Ausbeute 10%. — *α*-*β*-Dimethylaminoäthoxy-phenylethylsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 145—146°; Ausbeute 17%. — *α*-*β*-Diäthylaminoäthoxy-phenylethylsäureäthylester, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>2</sub> 148—150°; Ausbeute 18%. — *α*-*β*-Piperidinoäthoxy-phenylethylsäureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>2</sub> 178—182°; Ausbeute 11%. — *α*-*β*-Morpholinoäthoxy-phenylethylsäureäthylester, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 177—179°; Ausbeute 5%. — *α*-*β*-Dimethylaminoäthoxy-phenylethylsäureisopropylester, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>2</sub> 129—133°; Ausbeute 12%. — *α*-*β*-Diäthylaminoäthoxy-phenylethylsäureisopropylester, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 150—155°; Ausbeute 14%. — *α*-*β*-Piperidinoäthoxy-phenylethylsäureisopropylester, C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>4</sub> 140 bis 144°; Ausbeute 21%. — *α*-*β*-Dimethylaminopropoxy-phenylethylsäureisopropylester, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>2</sub> 138—140°; Ausbeute 19%. — *α*-*β*-Dibutylaminoäthoxy-phenylethylsäureisopropylester, C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>4</sub> 170—173°; Ausbeute 7%. — *α*-*β*-Dimethylaminoäthoxy-phenylethylsäure-*n*-hexylester, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>4</sub> 140—144°; Ausbeute 11%. — *α*-*β*-Di-*n*-butylaminoäthoxy-phenylethylsäure-*n*-hexylester, C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>N, Kp. 130—135°; Ausbeute 9%. — *α*-*β*-Morpholinoäthoxy-phenylethylsäure-*n*-hexylester, C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 155—159°; Ausbeute 9%. — *α*-*β*-Diäthylaminoäthoxy-phenylethylsäure-*n*-hexylester, C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>1</sub> 160—163°; Ausbeute 10%. — *α*-*β*-Diäthylaminopropoxy-phenylethylsäure-*n*-hexylester, C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>7</sub> 190—193°; Ausbeute 15%. — *α*-*β*-Dimethylaminoäthoxy-phenylethylsäurebenzylesterhydrobromid, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N·HBr, F. 212—213° (korr.); Ausbeute 17%. — *α*-*β*-Piperidinoäthoxy-phenylethylsäurebenzylesterhydrobromid, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N·HBr, F. 229 bis 230°; Ausbeute 8%. — *α*-*β*-Diäthylaminoäthoxy-phenylethylsäurebenzylester, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 195—199°; Ausbeute 24%. — *α*-*β*-Di-*n*-butylaminoäthoxy-phenylethylsäure-



benzylester, C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 200—205°, Ausbeute 23%<sub>0</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4214 bis 4215. Dez. 1948. Deuton, Texas, North Texas State Coll., Chem. Labor.) 117.1634

E. M. Bamdass und M. M. Schemjakin, *Der Mechanismus des Thermozerfalls von Carbon-säuresalzen*. IV. Mitt. *Der Thermozerfall der Kupfersalze von Carbonsäuren*. (III. vgl. KANEWSKAJA u. SCHEMJAKIN, C. 1936. II. 3657) Durch Pyrolyse von *Cu-Acetat* (I), *Cu-Benzozat* (II) u. *Cu-Opianat* (III) entstehen, wie bei entsprechenden Ag-Salzen, als prim. Prodd. neben CuO die *Säureanhydride*, daraus [mit dem aus der Feuchtigkeit, dem Kristallwasser u. weitgehender Zers. (Verharzung, Verkohlung) stammenden W.] die freien *Carbonsäuren* u. durch Oxydation mit CuO, Decarboxylierung u. andere Rkk. verschied. Nebenprodukte. Die prim. Anhydridbildg. ist allgemein gültig für die Pyrolyse der Metall-salze von Carbonsäuren. Bei der Zers. von I wurden neben etwas Cu(I)-Acetat Essigsäure als *p-Nitrobenzylester* u. Essigsäureanhydrid (IV) als *Acetanilid* isoliert (dieses entsteht bereits aus 0,3%ig. IV-Lsg. mit 40%ig. Ausbeute). II gibt bei 180—200° *Benzoessäureanhydrid* (V), *Benzoessäure*, *Phenol* (als *Tribromphenol* isoliert), *Phenylbenzoat* u. *Cu-Salicylat* gemäß Schema  $(C_6H_5CO_2)_2Cu \rightarrow (C_6H_5CO)_2O + CuO \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5CO_2H + C_6H_5 \cdot OH + CO_2 + Cu$ ;  $C_6H_5OH + (C_6H_5CO)_2O \rightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + C_6H_5CO_2H$ ;  $(C_6H_5CO_2)_2Cu + 2CuO \rightarrow (HOC_6H_4CO_2)_2Cu + 2Cu$ . Die gleichen Prodd. entstehen beim Erhitzen von V mit CuO; nur bei höherer Temp. wurden Bzl.,  $(C_6H_5)_2$  u.  $(C_6H_5)_2O$ , die andere Vff. beschrieben, isoliert. III gibt bei 220—240° *Opiansäure* (XI), *Veratrumaldehyd* (XII), *Hämipin-säureanhydrid* (XIII) u. etwas *Isovanillin* (XIV); *Opiansäureanhydrid* (VI) ist nur bei 180—200° isolierbar, bei höherer Temp. reagiert es offenbar sofort weiter. Das Erhitzen von VI mit CuO gibt außer den vorst. Prodd. etwas *Veratrum-säure* (XV) gemäß Schema:  $2[(CH_3O)_2C_6H_4(CHO)CO_2]_2Cu(III) \rightarrow 2[(CH_3O)_2C_6H_4(CHO)CO]_2O(VI) + CuO \xrightarrow{+H_2O} (CH_3O)_2C_6H_4(CO)_2O(XIII) + (CH_3O)_2C_6H_4(CHOH)COO(XI) + 2(CH_3O)_2C_6H_3CHO(XII) + CO_2$ ;  $2(CH_3O)_2C_6H_3CHO(XII) + CuO \rightarrow (CH_3O)_2C_6H_3CO_2H(XV) + (CH_3O)HOC_6H_3 \cdot CHO(XIV)$ . Der Verlauf der Rk. von V u. VI mit CuO ist als Beweis dafür anzusehen, daß diese Verbb. die prim. Zersetzungsprodd. bei der Pyrolyse von II u. III sind.

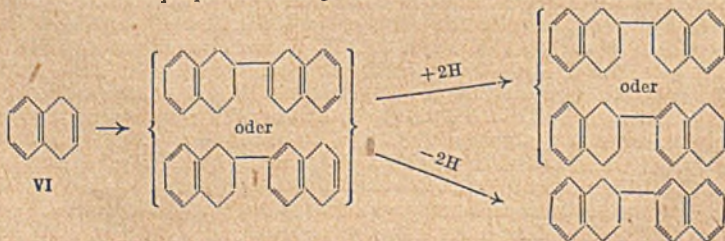
Versuche: *Cu-Acetat* (I): Erhitzen von 10 g wasserfreiem I im CO<sub>2</sub>-Strom u. 15—20 mm Vakuum; bei 130° sublimiert CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Cu, Hauptrk. bei 200—230°; an den oberen Wandungen Nd. von Cu. Man löst das Destillat in absol. Ae., setzt Anilin u. schüttelt nach 30 Min. mit 3%ig. NaOH u. 2%ig. HCl aus; Ausbeute 0,15 g *Acetanilid* entsprechend 2% (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O; Hauptprod. (bis zu 50%) ist CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H neben sehr wenig I. — *Cu-Benzozat* (II): Erhitzen von 101 g (bei 110—120° getrocknetem) II im CO<sub>2</sub>-Strom u. 25—30 mm Vakuum; bei 80—90° sublimieren weiße Kristalle, Beginn der Hauptrk. bei 180—190°, Ende bei 280—300°. Man behandelt die oberen Apparateile, den Cu u. etwas II enthaltenden Rückstand (A) u. das Destillat (B) mit Ae., schüttelt die vereinigten Extrakte (C) mit 5%ig. Soda-Lsg. (Auszug D) u. 3%ig. NaOH (Auszug E) aus u. wäscht den zurückbleibenden Extrakt mit W. neutral (Extrakt F). Man gewinnt aus dem angesäuerten D durch Extraktion mit Ae. 21,4 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H (VII); aus dem angesäuerten u. auf 0—2° abgekühlten E mit Br<sub>2</sub>-W. 3,1 g *Tribromphenol* (VIII); aus der I. Fraktion (Kp. 250—295°) des fraktionierten F mit 5%ig. Soda-Lsg. 2,7 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IX) u. aus dem Sodaauszug nebst Waschwasser durch Extraktion mit Ae. u. Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 g VII, aus der 2. Fraktion (Kp. 295—315°) 1,1 g IX u. aus der 3. Fraktion (Kp. 315—350°) durch Eiskühlen u. Impfen 2,6 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O (V); aus dem extrahierten A durch Kochen mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. heißes Filtrieren (verbleibt Filtrat G) 3,8 g *Salicylsäure* (X), aus deren Mutterlauge u. Waschwasser durch Extraktion mit Ae. 1,6 g VII (entstanden aus 2 g unverbrauchtem II) u. analog aus G 0,2 g X. Zur genaueren Best. von V u. IX erhitzt man 25 g II wie zuvor, schüttelt C aber nur mit 3%ig. NaOH aus, dest. den Ae. ab, kocht 6 Stdn. mit 25%ig. NaOH, schüttelt mit Ae. aus, säuert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, extrahiert mit Ae. VII u. Phenol u. schüttelt den Extrakt (wie oben C) mit Soda- u. NaOH-Lsgg. aus; Ausbeute aus D 4 g VII, aus E 2,1 g VIII. Gesamtausbeute 27,9% VII, 15,75 V, 14,2 X, 7,8 IX u. 1,4 Phenol. — V: Vorsichtiges Erhitzen von 2 g V u. 3,5 g CuO (plötzliches Auf-glühen u. starke Gasentw.); aus D 0,23 (g) VII, aus E 0,005 VIII, aus F 0,21 VII + 0,02 Phenol (entsprechend 0,17 V u. 0,05 IX), aus A 0,12 X. Gesamtausbeute 11,6% VII, 5,4% X, 3% IX u. Spuren Phenol. — *Cu-Opianat* (III): Erhitzen von 50 g (bei 110—115° getrock-netem) III mit Sand; Beginn bei 160—180°, Hauptrk. bei 220—240° (Aufkochen), Ende bei 260°. Ausbeuten: aus E mit Ae. 21,3% *Opiansäure* (XI); aus eingedampftem F mit Ae. 8,65 g *Semicarbazon* entsprechend 8,6% *Veratrumaldehyd* (XII); aus dem in Ae. Unlöslichen von B mit Bzl. (Lsg. H) 2% *Hämipinsäureanhydrid* (XIII); aus eingedampftem D durch 4std. Kochen mit CH<sub>3</sub>OH, Abdampfen, Lösen in Ae., Ausschütteln mit 5%ig. Soda-Lsg. u. Extraktion des angesäuerten Auszugs mit Ae. 0,28% *Isovanillin*. — Analoges Erhitzen von III bei 180—200° unter Extraktion von C nur mit 3%ig. NaOH u. des in

Ae. Unlöslichen von A mit Chlf.; Ausbeuten: aus der Chloroformlsg. durch Waschen mit 3%ig. NaOH u. W. 1,6% *Opiansäureanhydrid* (VI), aus E 16,5% XI, aus F 17,4% XII, aus H 2,6% XIII. — VI: Erhitzen von 10 g VI mit CuO u. Sand; Beginn bei 140—160°, Hauptrk. bei 220—260°; Ausbeuten: aus D 0,17 g *Veratrumsäure*, aus E 6,5% XI, aus F 23% XII u. aus H 20% XIII. (Журнал Обществ Химии [J. allg. Chem.] 18 (80.) 324—36. Febr. 1948. Akad. der med. Wiss. der UdSSR, Inst. für biol. u. med. Chem., Labor. für organ. Chem.) 301.1721

G. F. Hennion und Joseph G. Walsh, *Einige neue 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-(p-alkylphenyl)-äthane*. Vff. haben durch Kondensation von *Chloral* mit den entsprechenden KW-stoffen verschied. neue *1.1.1-Trichlor-2.2-(p-alkylphenyl)-äthane* (I) dargestellt. Mit Ausnahme des bekannten Methyl- u. tert.-Butylderiv. sind I schwierig zu reinigende, viscose Fl., ebenso die aus ihnen mit KOH entstehenden *1.1-Dichlor-2.2-bis-(p-alkylphenyl)-äthylene* (II). Halogenentzug aus II mit Na in fl. NH<sub>3</sub> ergab nur polymere, chlorhaltige Prodd., II sind in fl. NH<sub>3</sub> unlöslich. — I-Verbb., (R—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> CHCl<sub>2</sub>: R = *Äthyl*, Kp.<sub>0,8</sub> 183°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5780; R = *Isopropyl*, Kp.<sub>1,4</sub> 199°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,3672; R = *n-Butyl*, Kp.<sub>0,4</sub> 203°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5611; R = *sek.-Butyl*, Kp.<sub>0,4</sub> 204°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5597; R = *2-sek.-Amyl*, Kp.<sub>0,1</sub> 210°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5515. (J. Amer. chem. Soc. 70. 866. Febr. 1948. Notre Dame, Ind., Univ.) 218.2390

Keiiti Sisido und Yosio Yosikawa, *Die organischen Reaktionen mit Aluminiumchlorid*. XX. Mitt. *Die Wirkung von Aluminiumchlorid auf Äthylenchlorid*. (Vgl. C. 1947. 1652) Vff. fanden, daß bei 75 Min. Rühren von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> mit Äthylenchlorid (I) (Kp. 82—83°) bei 26° u. Gießen in mit HCl angesäuertes Eiswasser *Dibenzyl* (II), C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, entsteht, Krystalle aus A., F. 51,7—52°, daneben *m-Bis-(β-phenyläthyl)-benzol* (III), C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>, F. 56,7—57,4°, sowie ein Polykondensationsprod.; dies sind die gleichen Prodd., die auch bei der Einw. von I auf Bzl. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> gefunden wurden. Vff. vermuten, daß durch Abspaltung von 2 Moll. HCl aus I —CH=CH— gebildet wird u. 3 Radikale sich zum Bzl. cyclisieren, das dann mit überschüssigem I in FRIEDEL-CRAFTScher Rk. zu II bzw. III weiterreagiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1608—09. April 1948. Kyōto, Japan, Univ., Faculty of Engng., Dep. of ind. Chem.) 374.2393

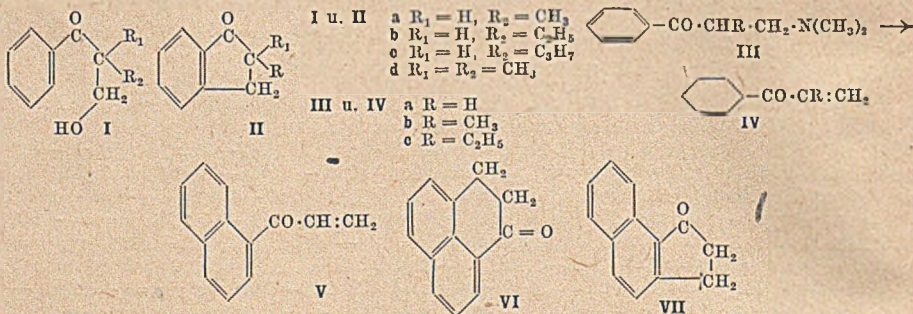
Keiiti Sisido und Hitosi Nozaki, *Die organischen Reaktionen mit Aluminiumchlorid*. XXI. Mitt. *Die Cycloalkylierung von Benzol mit 1.4-Dibrombuten-(2) und die Disproportionierung von Wasserstoffatomen*. (XX. vgl. vorst. Ref.) Vff. fanden, daß bei 7 std. Einw. von 1.4-Dibrombuten-(2) (I) auf AlCl<sub>3</sub> in Bzl. bei 24—27° *Tetralin* (II), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, entstand, das bei 3½ std. Erhitzen auf 200—230° mit S *Naphthalin* (III), F. 80° (*Pikral*, gelbe Nadeln, F. 151°), u. bei 3½ std. Kochen mit AlCl<sub>3</sub> u. Phthalsäureanhydrid *o-[1.2.3.4-Tetrahydronaphthoyl-(6)]-benzoesäure* (IV), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 153—155°, gab. Außerdem fanden sie *2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* (V), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>, D.<sup>20</sup> = 1,0436, das bei 4 std. Erhitzen mit S *2-Phenyl-naphthalin*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>, F. 101°, gab, das mit CrO<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>COOH zu *2-Phenyl-naphthochinon-(1.4)*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 109—110°, oxydiert werden konnte. 22 std. Rühren von V mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. KMnO<sub>4</sub> führte zu *Benzoessäure*, Nadeln aus CCl<sub>4</sub>, F. 122°. Vff. nehmen an, daß die I. Stufe der Rk. zwischen I u. Bzl. in der Bldg. von *1.4-Dihydronaphthalin* (VI) besteht. Die 2½ std. Einw. von AlCl<sub>3</sub> auf VI bei 30—40° gab äquimol. Mengen von II u. III, das als IV, F. 156—157°, nachgewiesen wurde, sowie nur wenig V. Einleiten eines HCl-Stromes in Bzl. führte zu gleichen Ergebnissen. Die Einw. von AlCl<sub>3</sub> auf 1.2-Dihydronaphthalin gab ebenfalls ein äquimol. Gemisch von II u. III, aber mehr harzige Prodd., als bei gleicher Rk. mit VI. Eine höhersd. Fraktion bei der Einw. von AlCl<sub>3</sub> auf VI gab KW-stoff C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>, der beim 5½ std. Erhitzen mit S auf 190—240° *2.2'-Binaphthyl*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>, lieferte, Krystalle aus Bzl., F. 182°; *Pikral*, orangefarbene Nadeln, F. 183—184°. Nach 1 wöchigem Stehen gab die höhersd. Fraktion den KW-stoff C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>, Platten, F. 85—88°. Vff. schließen daraus, daß C<sub>20</sub>H<sub>20</sub> in Wirklichkeit eine äquimol. Mischung von *1.2.3.4-Tetrahydro-2.2'-binaphthyl*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>, u. von *1.2.3.4.1'.2'.3'.4'* (oder *1.2.3.4.5'.6'.7'.8'*)-*Octahydro-2.2'-binaphthyl*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>, ist. Die Entstehung der beiden Verbb. erklären Vff. durch Disproportionierung von H-Atomen aus dem Dimeren von VI:





86%; *l*-Base, F. 102—103°,  $[\alpha]_D^{25} = -70^\circ$ . — *dl*-Hydrochlorid, F. 227—229°. — *d*-Hydrochlorid, Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 226—228°,  $[\alpha]_D^{25} = +75^\circ$ . — *l*-Hydrochlorid, Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 226—227°,  $[\alpha]_D^{25} = -75^\circ$  (J. Amer. chem. Soc. 70. 4194—96. Dez. 1948. Rensselaer, N. Y., Sterlin-Winthrop Res. Inst.) 117.2525

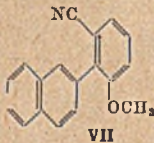
J. H. Burekhalter und Reynold C. Fuson, 2-Alkylindanone-(I). Die früher mitgeteilte Beobachtung (FUSON, ROSS, MC KEEVER, C. 1939. I. 3359), daß  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methylpropio-phenon (Ia) beim Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 2-Methylindanon-(I) (IIa) übergeht, ließ vermuten, daß diese Meth. allg. anwendbar ist. Ringschlußvers. von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -äthylpropio-phenon (Ib) u.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -propylpropio-phenon (Ic) mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethylpropio-phenon (Id) mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ergaben zwar die gewünschten Indanone (IIb—IId), aber die Ausbeuten waren in einigen Fällen nicht befriedigend. Bei der Suche nach einer praktischeren Synth. wurde die Möglichkeit der Verwendbarkeit von  $\beta$ -Aminoketonen in Betracht gezogen. Das Hydrochlorid des durch die MANNICH-Rk. leicht zugänglich gewordenen  $\beta$ -Dimethylaminopropio-phenons (IIIa) läßt sich durch Dampfdest. in Acrylophenon (IVa) u. Dimethylaminhydrochlorid spalten. Die Tatsache, daß IVa somit leicht aus einer MANNICH-Base erhältlich ist, gab Veranlassung,  $\alpha$ -Alkylacrylophenone (IV) darzustellen u. zu den entsprechenden 2-Alkylindanonen (II) zu cyclisieren. Die Hydrochloride von  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -methylpropio-phenon (IIIb),  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -äthylpropio-phenon (IIIc) u.  $\beta$ -Dimethylaminopropionaphthon-(I) wurden in guter Ausbeute erhalten, ebenso  $\alpha$ -Methylacrylophenon (IVb) u.  $\alpha$ -Äthylacrylophenon (IVc). Die beiden letztgenannten Verb. ergaben beim Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2-Methylindanon-(I) (IIa) u. 2-Äthylindanon-(I) (IIb). Somit sind die MANNICH-Basen IIIb u. IIIc nicht nur wertvoll für die Synth. von 2-Alkylindanonen-(I) über die  $\alpha$ , $\beta$ -ungesätt. Ketohe, sondern für die Darst. dieser ungesätt. Ketone selbst. Die Ringschlußvers. mit Acrylophenonen (IV) regten zur Prüfung der Frage an, ob das analoge 1-Acrylonaphthon (V) sich zu 7-Perinaphthanon (VI) oder zu 4.5-Benzoin-danon-(3) (VII) cyclisieren lassen würde. VI ist bereits früher von MAYER u. SIEGLITZ (Ber. dtsh. chem. Ges. 55. [1922.] 1844) durch Ringschluß von  $\beta$ -Naphthyl-(1)-propionsäure in Form von gelben Krystallen (F. 85—86°) u. VII von COOK u. HEWITT (J. chem. Soc. [London] 1933. 1111) aus  $\beta$ -Naphthyl-(2)-propionsäure in farblosen Krystallen (F. 102—103°) erhalten worden. Durch Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf V entstand VII. Infolge Polymerisation war die Ausbeute des durch Dampfdest. von  $\beta$ -Dimethylamino-propionaphthon-(1)-hydrochlorid gewonnenen 1-Acrylonaphthons sehr gering.



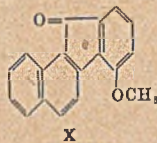
Versuche:  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -äthylpropio-phenon (Ib), aus Butyrophenon u. Paraformaldehyd bei Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gelb, Kp.<sub>3,5</sub> 150°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,080, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5273; Ausbeute 13%. — 2-Äthylindanon-(I) (IIb), aus vorst. Verb. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach FUSON, ROSS, MC KEEVER (l. c.) hellgelb, Kp.<sub>3,5</sub> 90°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,031, n<sub>D</sub><sup>20,5</sup> = 1,5448; Ausbeute 14%; Semicarbazon, Krystalle aus A., F. 199°. —  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethylpropio-phenon (Id), aus Isobutyrophenon analog Ib, Krystalle aus A., F. 79—81°, Kp.<sub>3,5</sub> 131°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,089, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> = 1,5314; Ausbeute 37%; Phenylurethan, F. 87°. — 2.2-Dimethylindanon-(I) (IIc), aus Id beim Kochen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol, Fl., Kp.<sub>3,5</sub> 95°, n<sub>D</sub><sup>13,9</sup> = 1,5409; Ausbeute 45%. —  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -propylpropio-phenon (Ic), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus Valerophenon analog Ib, Kp.<sub>3,5</sub> 160°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,040, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,525; Ausbeute 6%. — 2-Propylindanon-(I) (IIc), aus vorst. Verb. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gelb, Kp.<sub>3</sub> 100°; Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, Krystalle aus A., F. 188—191°. —  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -methylpropio-phenon-hydrochlorid (IIIb), C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON·HCl, aus Propio-phenon, Dimethylaminhydrochlorid u. Paraformaldehyd nach MANNICH u. HEILNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 55. [1922.] 356), Krystalle aus Aceton, F. 150—154°; Ausbeute 83%. —  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -äthylpropio-phenon-hydrochlorid (IIIc), C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON·HCl, aus Butyrophenon analog vorst. Verb., Krystalle aus Aceton, F. 140—141°; Ausbeute 60%. —  $\beta$ -Dimethylaminopropionaphthon-(1)-hydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON·HCl, aus Acetonaphthon-(1), Dimethylaminhydrochlorid u. Paraformaldehyd, Krystalle aus Aceton, F. 150—153°. —  $\alpha$ -Methyl-

*acrylophenon* (IVb), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O, aus IIIb bei der Dampfdest., zu Tränen reizendes Öl von bläugelber Farbe, Kp.<sub>3</sub> 60°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,024, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5354; Ausbeute 70%. Addiert Brom unter Bldg. eines stärker zu Tränen reizenden Produkts. — *4-Methyl-1.3-diphenylpyrazolin*(2), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, beim Kochen von IVb mit Phenylhydrazin in A., hellgelbe Kristalle aus A., F. 119—121°. — *2-Methylindanon*(1) (IIa), aus IVb u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp.<sub>3</sub> 90°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5543; Ausbeute 88%. — *α-Äthylacrylophenon* (IVc), aus β-Dimethylamino-*α*-äthylpropionphenonhydrochlorid analog IVb, hellgelb, Kp.<sub>5</sub> 85°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,998, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5267; Ausbeute 68%. — *2-Äthylindanon*(1) (IIb), Kp.<sub>6</sub> 108°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5455; Ausbeute 49%; *Semicarbazon*, F. 203°. — *1-Acrylonaphthon* (?) (V), aus β-Dimethylaminopropionaphthon(1)-hydrochlorid bei der Dampfdest., Fl. (liefert bei der Dest. unter vermindertem Druck 1-Acetonaphthon u. ein in Bzl. wenig lösl. bernsteinfarbenes, sprüdes Polymerisationsprodukt. — *4.5-Benzoinindanon*(3) [im Original *4.5-Benzoinindanon*(1) genannt] (VII), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O, beim Behandeln der durch Dampfdest. von β-Dimethylaminopropionaphthon(1)-hydrochlorid gewonnenen öligen Fl. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kristalle aus verd. A., F. 102—103°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4184—86. Dez. 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.) 117.2622

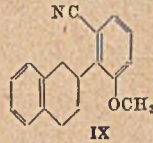
Hermann Richtzenhain, *Substitutionsreaktionen mit metallorganischen Verbindungen*. III. Mitt. *Synthetische Versuche in der Phenyl-naphthalinreihe* (Unter Mitarbeit von Albert Miedreich) (II. vgl. C. 1945. II. 1475) Die Einw. von *α-Naphthylmagnesiumbromid* (I) auf *2.3-Dimethoxybenzonitril* (II) liefert in geringer Ausbeute *3-Methoxy-2-(α-naphthyl)-benzonitril* (III) unter Ersatz der 2-ständigen OCH<sub>3</sub>-Gruppe des II durch den Naphthylrest, neben einer Mischung von *(2.3-Dimethoxyphenyl)-α-naphthylketon* (IV) u. *(2-Oxy-3-methoxyphenyl)-α-naphthylketon* (V). *β-Naphthylmagnesiumbromid* (VI) liefert gleichfalls neben der n. Ketonfunktion 7% *3-Methoxy-2-(β-naphthyl)-benzonitril* (VII), während die Nitril-ausbeuten mit aliph. GRIGNARD-Verbb. bis auf 80% gesteigert werden konnten (vgl. II. Mitt., 1. c.). In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung steht das Ergebnis, daß die GRIGNARD-Verb. von *2-Brom-Δ<sup>1</sup>-dihydronaphthalin* (VIII) mit II unter gleichzeitiger Dehydrierung des sicher prim. entstehenden 3-Methoxydihydronaphthylbenzonitrils 26,3% VII liefert. *3-Methoxy-2-[1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(2)]-benzonitril* (IX) konnte mit 55% Ausbeute erhalten werden. VII konnte über die entsprechende Säure u. das Säurechlorid in *4-Methoxy-7.8-benzofluoren* (X) u. dieses durch Red. mit HJ u. P in *4-Oxy-6.7-benzofluoren* (XI) übergeführt werden; XI zeigt keine östrogene Wirkung. IX ergab mit CH<sub>3</sub>MgJ *3-Methoxy-2-[1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(2)]-acetophenon* (XII), dessen Semicarbazon nach WOLFF-KISNER red. *3-Methoxy-1-äthyl-2-[1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(2)]-benzol* (XIII) liefert; XIII besitzt schwache östrogene Wirkung.



VII



X



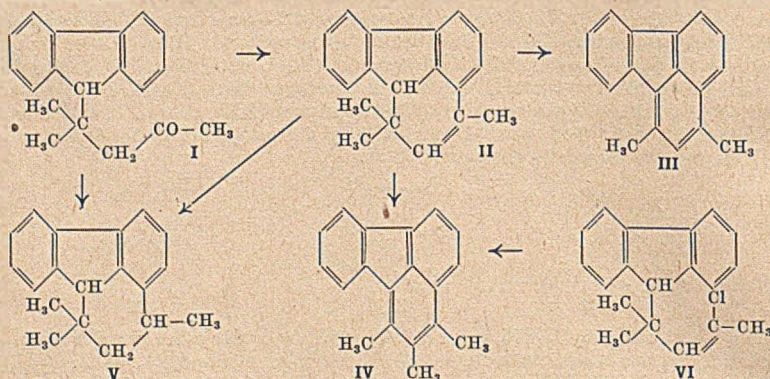
IX

Versuche: III, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ON, aus I mit II in sd. Ae., später bei Zimmertemp. u. Zers. mit verd. HCl aus der äther. Schicht, aus A., F. 168°; Ausbeute 6,5%. — V, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus dem übrigen Anteil durch Kochen mit HCl als in Chlf. lösl. Fraktion, Kp.<sub>0,6</sub> 190—210°, beim Verreiben mit A. Blättchen, F. 134°; *Acetylverb.*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus Cyclohexan Nadeln, F. 89—90°; *2.4-Dinitrophenylhydraton*, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus Eisessig orangefarbene Nadeln, F. 249—251°. — IV, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus der Mutterlauge von V durch fraktionierte Kristallisation, F. 79—80°; Gesamtketonausbeute 35%. — *3-Methoxy-2-(α-naphthyl)-benzoesäure*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus III mit wss. alkoh. KOH bei 160°, F. 197—199°. — VII, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON, aus VI mit II in Ae. bei Zimmertemp. u. Zers. mit HCl, aus der äther. Lsg. u. A., F. 118°; Ausbeute 7%, neben *Naphthalin* u. *β-Dinaphthyl*. — *(2.3-Dimethoxyphenyl)-β-naphthylketon* (XIV), C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus dem in Chlf. lösl. Anteil des wss. Zersetzungsprod., Kp.<sub>0,4</sub> 185—197°, aus A., F. 116—117°. — VII, gleichfalls aus II mit der GRIGNARD-Verb. von VIII in Ae. in exothermer Rk. u. unter Abscheidung eines Öles; nach der Zers. mit HCl aus dem äther. Anteil; Ausbeute 26%, neben *Bis-[3.4-dihydronaphthyl-(2)]*, aus A. u. Cyclohexan, F. 158 bis 159°, Naphthalin u. *Tetralin*. 17,5% XIV aus dem wss. Anteil. — *3-Methoxy-2-(β-naphthyl)-benzoesäure*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, durch Verseifen von VII mit wss. alkoh. KOH, aus Bzl. Nadeln, F. 156°; *Methylester*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, mit Diazomethan, F. 96—97°. — X, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Säure mit SOCl<sub>2</sub> bei 60—80° u. Schütteln des Säurechlorids in Bzl. mit verd. NaOH; nach der Sublimation aus A. orangefarbene Blättchen, F. 148°; Ausbeute 91%. — XI, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O, aus X mit rotem P in sd. 57%ig. HJ, Verdünnung mit W. u. Extrahieren mit Ae., nach dem Sublimieren aus Cyclohexan Nadeln, F. 152—153°. — *3-Methoxy-2-(β-naphthyl)-acetophenon*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus einer benzol. Lsg. von VII mit CH<sub>3</sub>MgJ in Ae., Abdest. des Lösungsm.

u. Erhitzen des Rückstandes auf 120°, aus A. Prismen, F. 140°; *Semicarbazon*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 184—187° (Zers.). — 2-*Chlornaphthalintetrahydrid-1.2.3.4*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Cl, aus 2-Oxynaphthalintetrahydrid-1.2.3.4 mit konz. HCl bei 105° nach dem Ausäthern, Kp.<sub>0,3</sub> 58—60° (vgl. BAMBERGER u. LODTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 23. [1890.] 210). — IX, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>ON aus der GRIGNARD-Verb. des vorst. mit II in Ae., Kp.<sub>0,4</sub> 165—180°, aus A., F. 138°. — XII, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus einer sd. benzol. Lsg. mit äther. CH<sub>3</sub>MgJ u. Zers. mit HCl auf dem Wasserbad, aus A., F. 97—98°; *Semicarbazon*, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 170—181°. — XIII, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O, aus dem Semicarbazon von XII mit Na-Alkoholat in absol. A. bei 170°, aus A. Prismen, F. 74—75°. (Chem. Ber. 81. 92—97. März 1948. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

170.2711

James Forrest und S. Horwood Tucker, *Die Kondensation von Fluoren mit Aceton*. IV. Mitt. *Die Synthese von 2.4-Dimethylfluoranthen*. (III. vgl. FRANCE, TUCKER u. FORREST, J. chem. Soc. [London] 1945. 7.) Das aus Aceton u. Fluoren in Ggw. von KOH erhaltliche 2-(9-Fluorenyl)-2-methyl-n-propylmethylketon (I), das mit HBr-Eisessig in 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydrofluoranthen (II) übergeht (vgl. III. Mitt., l. c.), liefert bei der Selendehydrierung unter Abspaltung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe 2.4-Dimethylfluoranthen (III) u. mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter Wanderung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe 2.3.4-Trimethylfluoranthen (IV), das auch zusammen mit 2.2.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (V) gebildet wird, wenn II mit wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> erhitzt wird (vgl. hierzu auch LINSTEAD u. THOMAS, C. 1941. I. 2237 u. v. AUWERS u. ZIEGLER, Liebigs Ann. Chem. 425. [1921.] 217). Die gleiche Wanderung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe von einem quaternären C-Atom tritt ebenfalls beim Verschmelzen von 2-Chlor-4-(9-fluorenyl)-4-methylpenten-2 (VI) mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein. — Die Darst. von IV auf einem unabhängigen Wege über 9-Fluoreno-1-carbonsäure (VII) konnte nicht durchgeführt werden, da das Säurechlorid der VII mit Methylacetessigester das Hydrolysenprodukt des 9-Chlorfluoren-1-carbonylmethylacetessigesters liefert. — Dagegen konnte die Konst. des III durch Synth., ausgehend von 1.3-Dimethylnaphthalin (vgl. Versuchsteil) sichergestellt werden. — III u. IV haben weder einen wachstumsinhibierenden Effekt noch eine carcinogene Wirksamkeit.



Versuche: III, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>, aus II mit Se bei 300° (5 Stdn.) u. Extrahieren mit Eisessig, grüne Platten aus A., F. 113—115°; Ausbeute 80%; *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus A. orange-farbene Krystalle, F. 206°; erweicht bei 200°; *symm.-Trinitrobenzolkomplex*, C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus Methanol gelbe Nadeln, F. 223°; erweicht bei 210°. Aus V mit Se 60% III; mit S entstand außerdem eine S-haltige Verb., Nadeln, F. >250°. — Synth. von III: 1-Jod-2.4-dimethylnaphthalin, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>J, aus 1.3-Dimethylnaphthalin mit NaJ u. NaNO<sub>3</sub> in sd. Eisessig, nach dem Eingießen in W. u. Extrahieren mit Chlf. oder CCl<sub>4</sub>, Kp.<sub>1</sub> 139—144°; Ausbeute 70%. — 1-(2-Nitrophenyl)-2.4-dimethylnaphthalin, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. u. o-Bromnitrobenzol bei 220—230° mit Cu-Bronze, später bei 270°; durch Extraktion des nach der Wasserdampfdest. erhaltenen Rückstandes mit Methanol citronengelbe Platten, aus Eisessig, F. 119—120°; Ausbeute 28%. — 1-(2-Aminophenyl)-2.4-dimethylnaphthalin, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N, durch Red. der Nitroverb. mit Pd-Schwarz oder PtO<sub>2</sub> in Eisessig, Pt/SrCO<sub>3</sub> in A. oder auch mit SnCl<sub>2</sub> + HCl u. Reinigen des nach dem Fällen mit KOH-Lsg. erhaltenen Nd. durch Extrahieren mit Ae., aus Methanol mit wenig W. braune Platten, F. 110°; erweicht bei 107°; Ausbeute 55%; *Acetylverb.*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ON, aus Methanol Prismen, F. 142°; erweicht bei 135°. — III, aus vorst. durch Diazotieren in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Behandeln mit Cu-Bronze, Extrahieren der ausgeschiedenen braunen M. mit Methanol u. Sublimieren der aus der methanol. Lsg. fallenden Krystalle bei 130—140°/11 mm; Ausbeute gering. — Synth. von Fluoranthen: 1-(2-Nitrophenyl)-naphthalin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus 1-Jod-

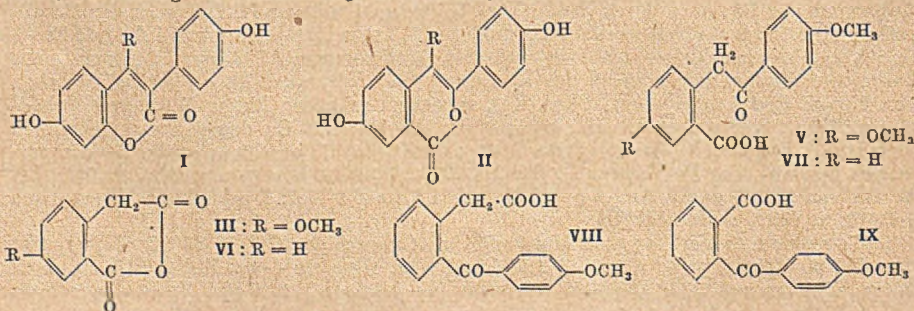
naphthalin u. o-Bromnitrobenzol mit Cu-Bronze, aus Methanol gelbe Prismen, F. 88 bis 90°. — *1-(2-Aminophenyl)-naphthalin*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N, durch Red. mit Pd/SrCO<sub>3</sub> in Aceton, aus PAe. cremefarbene Krystalle, F. 65°; erweicht bei 61°; Ausbeute 70%. — *Fluoranthen*, wie III, Prismen, F. 110°; *Pikrat*, aus A. orangefarbene Prismen, F. 182—183°. — IV, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>, aus II u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 250°, Behandeln mit W., Extrahieren mit Eisessig u. Fällen aus der essigsäuren Lsg. mit Pikrinsäure; nach der Spaltung aus Aceton u. aus A. schwach grüne Krystalle, F. 133—134°; erweicht bei 131°; *Pikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln, F. 208°; *symm.-Trinitrobenzolkomplex*, C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 228—230°. — III u. IV liefern bei der Oxydation mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig *1-Acetylfluoren* u. *Fluoren-1-carbonsäure* (VIII). — *Fluoren-1-carbonsäure*, aus VIII mit amalgamiertem granuliertem Zn in sd. Eisessig mit konz. HCl (1 : 1), F. 245°; Ausbeute 95%; *Amid*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON, aus Eisessig Blättchen, F. 249°. — VII, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. mit Mg in sd. Methanol u. Zers. mit 25% ig. HCl oder durch katalyt. Red. in 10% ig. KOH mit RANEY-Ni, aus Methanol mit Eisessig gefällt u. aus Toluol, F. 196°; erweicht bei 184°; Ausbeute nahezu quantitativ. 80% *Fluorenol*, analog mit RANEY-Ni aus Fluorenol; PtCl<sub>4</sub> hat keinen Einfl.; mit Pd/Kohle betrug die Ausbeute 90%. — *9-Chlorfluoren-1-carbonsäurechlorid* (IX), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>OCl<sub>2</sub>, aus VII in sd. Chlf. mit PCl<sub>5</sub> neben der in Chlf. unlösl. freien Säure, grünliche Prismen, F. 158°; erweicht bei 145°; *9-Chlorfluoren-1-carbonsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl, Prismen, F. 242° (Zers.); erweicht bei 190°; *Methylester*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl, Nadeln, F. 89—92°; Ausbeute 100%. — *9-Bromfluoren-1-carbonsäure* (X), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br, aus VII in Eisessig mit HBr, schwach gelbe Prismen, F. 242°, zers. sich leicht bei 218°; *Chlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>OClBr, in sd. Chlf. mit PCl<sub>5</sub>, aus Bzl. prismat. Platten, F. 169—172°; Ausbeute 85%; *Methylester*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, aus Methanol Nadeln, F. 102—104°; Ausbeute 97%; *Amid*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ONBr, aus Eisessig Nadeln, F. 238° (Zers.). — *9-Jodfluoren-1-carbonsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>J, aus X mit NaJ in Aceton, aus Aceton gelbe Nadeln, F. 175° (Zers.); Ausbeute 80%. — *9-Chlorfluoren-1-carbonylacetessigsäureäthylester*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus IX in einer gelatinösen Suspension von Na-Acetessigsäure u. Acetessigsäure in Ae., nach dem Zersetzen mit verd. Essigsäure aus der organ. Schicht cremefarbene Prismen, aus Eisessig u. Bzn., F. 133—134°; erweicht bei 130°; Ausbeute 33%. — *3-(9-Chlorfluoren-1-carbonyl)-butanon-2*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus IX analog mit Methylacetessigsäure in sd. Ae. aus PAe. Rhomboeder, F. 131—132°. — *9-Bromfluoren-1-carbonylacetessigsäure*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Br, aus dem Chlorid von X mit Na-Acetessigsäure in sd. Ae., aus Methanol cremefarbene Krystalle, F. 128—130°. — *9-Jodfluoren-1-carbonylacetessigsäure*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>J, aus Methanol gelbe Prismen, F. 115—120°. — VIII, aus Fluoranthen mit CrO<sub>3</sub> in sd. Essigsäure, nach dem Umfällen aus NH<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus Eisessig, F. 185°; Ausbeute 73%; *Athylester*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus Methanol grüngelbe Nadeln, F. 85—86°; *Semicarbazon*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Essigsäure prismat. Krystalle, F. 202°; erweicht bei 180°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus Eisessig rote Blättchen, F. 253°; erweicht bei 248°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 1137—41. Abt. Glasgow, Univ.) 179.2775

A. M. Lukin, *Untersuchungen auf dem Gebiet polycyclischer Verbindungen*. VII. Mitt. *Zur Theorie der Benzanthronbildung aus Anthrachinon*. (VI. vgl. C. 1947. 1085.) (Vgl. BALLY u. SCHOLL, Ber. dtseh. chem. Ges. 44. [1911.] 1656; C. 1936. I. 1614; Анилинкрасочная Промышленность [Anilinfarben-Ind.] 1931. Nr. 11/12. 14; Промышленность Органической Химии [Ind. organ. Chem.] 4. [1937.] 341; Russ. PP. 29 475, 46 569 u. 51 040.) Wichtigst prim. Zwischenprod. bei der *Benzanthron* (I)-Synth. ist nicht *Anthron* (II), sondern *Oxanthron* (III). Denn bei der Kondensation äquimol. Mengen *Anthrachinon* (IV) u. II mit Glycerin ohne Reduktionsmittel bleibt IV fast unverändert; der entstehende H red. (entgegen BALLY u. SCHOLL, l. c.; vgl. auch C. 1927. 2572) III nicht. Bei der 1-stufigen I-Synth. (gleichzeitige Red. u. Kondensation) aus IV + Glycerin u. Metall (Verf. A) reagiert das intermediäre III fast ausschließlich sofort mit Glycerin. Bei der 2-stufigen Synth. dagegen kann in wesentlicher Menge aus III auch II als sek. Zwischenprod. entstehen; werden die Zwischenprod. nicht isoliert (Verf. B), entsteht wenig I u. viel unverbrauchtes IV, beim Abbrechen der Rk. nach der I. Stufe (Verf. C) dagegen fast pur II. Daher ist der Metallverbrauch bei B trotz Nebenrkk. etwas größer (1,7 Atome Cu + Zn) als bei A (1,45 Zn + CuSO<sub>4</sub>), stets aber kleiner als bisher theoret. angenommen (1,33 statt 2 Atome eines 2wertigen Metalls, gemessen an der H<sub>2</sub>-Entw.). Der Verbrauch ist größer bei Metallen von hohem Reduktionspotential (Al, Zn), wegen zu schneller Rk. u. Bldg. von Nebenprod. (H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>); die Red. geht bis zum II, die Rk. mit Cu dagegen wahrscheinlich über III. Fe steht im Verbrauch in der Mitte; CuSO<sub>4</sub>-Zusatz beschleunigt die Red. u. verringert den Zn- oder Fe-Verbrauch. Wie BALLY u. SCHOLL bereits angaben, genügen bei Ersatz von Metall durch Anilin (Verf. D) nur 1,5 statt 2 Mol; D ist seinem Wesen nach 1-stufig u. führt auch über III.

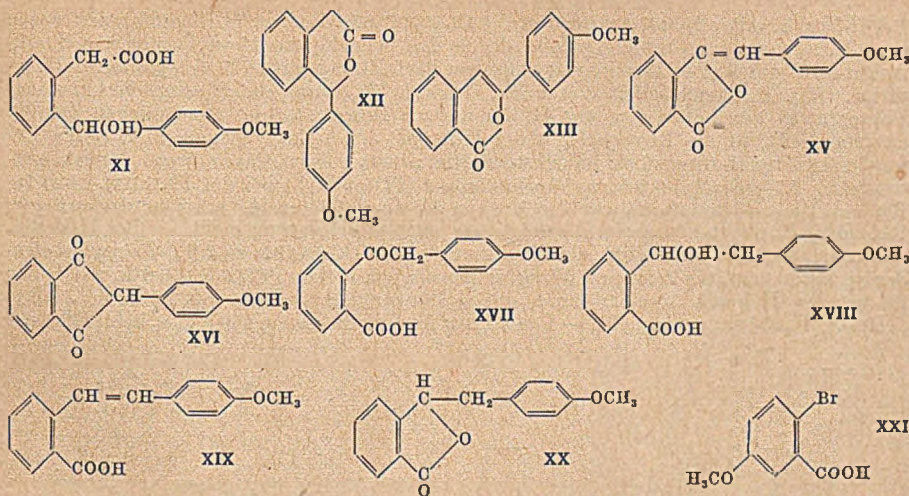
Versuche: Verf. A: Zu 1 Mol 99,5% ig. *Anthrachinon* (IV) in 93% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt man bei 90° tropfenweise (30 Min.) 1,5 Mol 89% ig. Glycerin + 0,2 Mol CuSO<sub>4</sub> zu, dann unter Erhitzen auf 105° (30 Min.) langsam (2—2,5 Std.) 1,45 Mol Zn-Staub, erhitzt

3—4 Stdn. bei 108—110°, setzt gegebenenfalls noch etwas Glycerin + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,075 bis 0,15 Mol Zn zu, erhitzt ½ Stde. bei 110—112°, gießt bei 60° in W. u. wäscht den Nd. mit W. u. 1%ig. NaOH + 10% NaCl; Ausbeute 90%. — H<sub>2</sub>-Best.: nach dem Glycerinzusatz verdrängt man die Luft durch CO<sub>2</sub>, erhitzt 4 Stdn. bei 108—110° u. fängt die Gase (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) mit konz. KOH auf; Ausbeute 2,7 Liter H<sub>2</sub> (entsprechend 8 g Zn) auf 1 Mol IV. — Ohne CuSO<sub>4</sub> bleiben 57% IV unverbraucht. 1,8 Atome Fe (Gußeisenspäne) geben nach 10—12 Stdn. eine volle Umsetzung, schneller mit mehr Fe; CuSO<sub>4</sub> verringert den Fe-Verbrauch unwesentlich. — Verf. B: Zu 10,5 g IV in 94,6%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt man allmählich (5 Stdn.) bei höchstens 20° 2,6 g Al-Pulver zu, erhitzt 3—4 Stdn. bei 30—35°, läßt über Nacht stehen, setzt nochmals 10,5 g IV in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. unter Erhitzen auf 90° (30 Min.) Glycerin u. W. zu, erhitzt langsam (2 Stdn.) auf 110° u. 4 Stdn. bei 110° u. arbeitet wie oben auf; Ausbeute 52% (neben 40% unverbrauchtem IV). — Verf. C: Man gießt die vorst. M. vor der 2. Zugabe von IV in W. u. kocht auf; Ausbeute 96% II. — Verf. D: Man setzt zu 0,5 Mol IV in 94%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 80° W. zu (15—20 Min.), dann bei 110—115° ein 30—40° warmes Gemisch von Glycerin, 1,5 Mol 96%ig. Anilin u. wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 Stdn.) u. gießt nach 5—6 Stdn. in W.; Ausbeute 90% (aus dem Filtrat 30% Chinolin). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18, (80.) 308—15. Febr. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Wiss. Woroschilow-Forschungsinst. für organ. Halbprodukte u. Farbstoffe.) 391.2810

A. Horeau und J. Jacques, *Versuche in der Isocumarinreihe*. MENTZER u. Mitarbeiter (C. 1947. 1085) zeigten, daß Cumarine vom Typ I beträchtliche östrogene Wrkg. aufweisen. Vff. stellten sich die Aufgabe, Isocumarine vom Typ II darzustellen, deren Synth. durch Kondensation des 5-Methoxyhomophthalsäureanhydrids (III) mit Anisol (IV) zur Desoxybenzoin-2-carbonsäure V u. anschließender Alkylierung, Lactonisierung u. Entmethylierung leicht durchführbar scheint. — Vorvers. mit Homophthalsäureanhydrid (VI) zeigten jedoch, daß die Kondensation mit IV anomal verläuft u. die Alkylierung von VII nicht durchführbar ist. VI liefert mit IV nach FRIEDEL-CRAFTS, im Gegensatz zu den Literaturangaben, kein einheitliches Prod., sondern 2 isomere Säuren VII u. VIII, die nur schwer durch fraktionierte Krystallisation trennbar sind. Das neue Isomere VIII bildet kein Lacton u. ist so von VII zu trennen. Konstitutionsbeweis von VIII: Oxydation mit Permanganat liefert u. a. die 4'-Methoxy-2-benzoylbenzoesäure (IX) vom F. 144°, direkt darstellbar aus Phthalsäureanhydrid (X) u. IV. IX besitzt einen noch nicht beschriebenen, stark süßen Geschmack. Hydrierung von VIII führt zu XI, das mit Säuren das Lacton XII gibt. VIII entsteht in besseren Ausbeuten als VII, auch wenn man IV durch Bzl. ersetzt. — Der Konstitutionsbeweis der n. Säure VII vom F. 172°, die das Lacton XIII mit doppeltem F. (116 u. 122°) bildet, wurde ebenfalls geführt, da der F. von VII in der Literatur mit 150° beschrieben ist, also nahe dem von VIII liegt. VII wurde auf 2 Wegen synthetisiert: 1. durch Kondensation von o-Brombenzoesäure mit der Na-Verb. von p-Methoxybenzoyl-aceton (XIV) in Ggw. von Cu-Pulver, 2. X u. p-Methoxyphenylethylsäure bilden Anisyl-phthalid (XV), das sich mit Na-Äthylat in XVI umlagert, direkt erhältlich aus Anisaldehyd u. Phthalid. XV, mit konz. Lauge behandelt, gibt XVII (isomer mit VII), dessen Hydrierung an RANEY-Ni das Carbinol XVIII liefert, dessen Na-Salz durch Wasserabspaltung in XIX u. im sauren Bereich in XX übergeführt wird. Die Behandlung von XIX mit Brom liefert ohne Isolierung der intermediären Bromverb. die Säure XIII vom F. 172°. VII geht äußerst leicht in XIII über, so daß nur mit Diazomethan der Methylester von VII erhältlich ist. — Es sollten nun die Verss. mit V aufgenommen werden, das aus 3-Methoxy-6-brombenzoesäure u. p-Methoxybenzoyl-aceton oder aus IV u. Methoxyhomophthalsäureanhydrid (III) dargestellt werden kann. III läßt sich auf 2 Wegen synthetisieren: 1. aus Homophthalsäure durch Nitrierung, Red., Diazotierung, Verkoehung, Methylierung u. Anhydridbdg.; 2. durch Kondensation von Methoxybrombenzoesäure (XXI) mit Acetessig-ester, Verseifung u. Überführung in das Anhydrid.





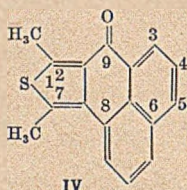


Versuche: 1. Kondensation von Homophthalsäureanhydrid u. Anisol bei 80–90° mit  $\text{AlCl}_3$  während  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Nach Zers. u. Entfernung von IV hinterbleibt eine halbkristalline M., die zur vollständigen Überführung der 4'-Methoxydesoxybenzoin-2-carbonsäure (VII) in das Lacton  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 200° erhitzt wird. Nach Behandlung der äther. Lsg. mit Soda erhält man das Lacton XIII,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , seidige Nadeln, F. 122°. Freie Säure VII in quantitativer Ausbeute durch Kochen mit Lauge, F. 171–172°, prismat. Nadeln aus Äthylalkohol. Die wss. alkal. Lsg. gibt nach Ansäuern die rohe Säure VIII, F. 151–152°, aus Methanol. — 2. Struktur der erhaltenen Säuren: 1. Meth.: Anisylidenphthalid (XV),  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , wurde analog Benzylidenphthalid (Org. Syntheses 17. [1937.] 10) dargestellt, F. 147,5–148°, Nadeln aus Äthylalkohol. — Anisylindandion (XVI);  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , aus XV durch Erhitzen mit Na in A., F. 153–154°, ident. mit dem Kondensationsprod. aus Phthalid u. Anisaldehyd. — 4-Methoxydesoxybenzoin-2'-carbonsäure (XVII),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , aus XV durch Erhitzen mit konz. Lauge, Extraktion der neutralen Prodd. mit Ae. u. Ansäuern mit HCl; Ausbeute quantitativ, glänzende Schuppen aus Bzl. oder verd. A., F. 150°. — 2'-Carboxyphenyl-4-methoxybenzylcarbinol (XVIII),  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , aus XVII durch Neutralisation u. Hydrierung in Ggw. von platinierterm RANEY-Ni; Ausbeute quantitativ, feine Nadeln, die ab 120° sintern, F. 150° (Lactonbdg.). — Anisylphthalid (XX),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , durch Kochen des Vorst. mit konz. HCl, derbe Kristalle aus A., F. 87 bis 88°. — 4'-Methoxystilben-2-carbonsäure (XIX),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , durch Erhitzen des Na-Salzes von XX auf 200–210° u. Zers. mit Essigsäure, Nadeln mit blavioletter Fluorescenz aus Bzl., F. 170–180°. — p-Methoxyphenylisocumarin (XIII),  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , aus XIX in essigsaurer Lsg. mit Br-Eisessig u. Erhitzen auf 210–220°. — 2. Meth.: p-Methoxybenzoylacetone (XIV),  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Zu pulverisiertem Na in Bzl. werden Äthylacetat u. Methoxyacetophenon gegeben. Zers. der Na-Verb. mit Essigsäure, F. 54°, aus Äthylalkohol. — 4'-Methoxydesoxybenzoin-2-carbonsäure (VII), durch Erhitzen von o-Brombenzoesäure, Methoxybenzoylacetone u. Na-Äthylat in Ggw. von Cu-Pulver, Kristalle aus Methanol, F. 172°. Durch Erhitzen bildet sich das Lacton XIII vom doppelten Schmelzpunkt. — 4'-Methoxydesoxybenzoin 2'-carbonsäuremethyl ester,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , durch Behandeln von XVII mit Diazomethan in Ae., Prismen aus Methanol, F. 80–81°. — 5-Oxyhomophthalsäure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$ , durch Diazotierung u. Verkohung der 5-Aminohomophthalsäure, dargestellt nach BORSCHÉ u. Mitarbeitern (C. 1934. I. 3735), F. 230° (Zers.). — 5-Methoxyhomophthalsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , durch Umsetzung mit Dimethylsulfat, Kristalle aus W., F. 191°. — 5-Methoxyhomophthalsäureanhydrid,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ , durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Blättchen aus Bzl., F. 142–143°. Längeres Erhitzen in Bzl. bewirkt Verharzung. — 2-Methoxydesoxybenzoin-2'-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , aus o-Methoxybenzylidenphthalid (CZAPLICKI u. Mitarbeiter, C. 1909. I. 1163) u. konz. NaOH nach Entfernung der Neutralprodd. mit Ae., Kristalle aus Bzl., F. 97–102°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 53–59. Jan./Febr. 1948.)

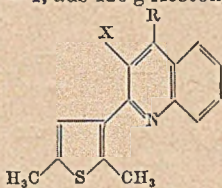
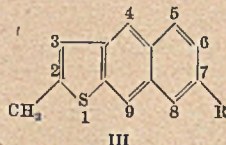
409.2885

N. Ph. Buu-Hoï und Nguyen-Hoân, Untersuchungen in der Thiophenreihe. I. Mitt. Ketonderivate des 2,5-Dimethylthiophens (2,5-Thiozen) und einige ihrer Reaktionen. Vff. haben die Darst. von 2,5-Thiozen (2,5-Dimethylthiophen) (I) verbessert u. durch Rk. von I mit Säurechloriden nach FRIEDEL-CRAFTS verschied. 3-Acylderivv. von I (II) dargestellt.

Bei II-Verbb. mit aliph. Acylrest ist die CLEMMENSEN-Red. zu 3-Alkylthioxenen wegen ster. Hinderung der Carbonylgruppe durch das benachbarte Methyl schwierig durchzuführen. Pyrolyse von Thioxenylalketonen nach ELBS führt zu 2-Methylthiophanthren-deriv. (III). Die Leichtigkeit dieser Rk. erklären Vff. durch die günstige Wrkg. dreier Faktoren: a) den hohen Kp. von II, der die zur Dehydratation erforderlichen Temp. erreichen läßt, b) die Beweglichkeit der H-Atome der 5-Methylgruppe in I, c) die Beweglichkeit des H-Atoms bes. im substituierten aromat. Kern, das während der Rk. austritt. Das 2,7-Dimethyl-6,8-benzothiophanthron-9 (IV) entsteht bei der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von I mit  $\alpha$ -Naphthoesäurechlorid neben der n. gebildeten II-Verb.; bei der analogen Rk. mit  $\beta$ -Naphthoesäurechlorid erfolgt eine solche Cyclisierung nicht. — Bei II-Verbb. mit aromat. Acyl wurde auch die Umsetzung nach GRIGNARD zu  $\alpha$ . $\beta$ . $\beta$ -Triarylthiolen-deriv. untersucht, die östrogene Wrkg. zeigen sollten. — Die PFITZINGER-Rk. mit Isatin ist bei den II leicht durchzuführen, nur 5-Thioxenylalkylketone mit höhermol. Alkyl (von  $-C_4H_9$  ab) reagieren nicht. — I, aus 120 g Acetonylaceton u. 250 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> beim Erhitzen



IV

VII X = CH<sub>3</sub> R = COOHVII a X = CH<sub>3</sub> R = HVII b X = CH<sub>3</sub> R = OHVIII X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R = COOHVIII a X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R = OH

III

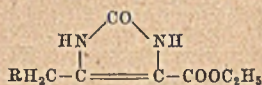
auf freier Flamme am Rückfluß bis zum Eintritt der Rk.; Ausbeute über 70%. Bei größeren Ansätzen u. Verwendung von P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sinken die Ausbeuten. — 3-Acetyl-2,5-thiozen (V), aus I u. Acetylchlorid in CS<sub>2</sub> durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> im Eisbad unter Rühren, gelbe Fl. Kp.<sub>13</sub> 110°; verfärbt sich an der Luft. Als Nebenprod. wurde eine nicht untersuchte Verb., Kp.<sub>13</sub> 168—172°, erhalten. — Die übrigen II-Verbb. wurden in analoger Weise wie V dargestellt. — 3-Äthyl-2,5-thiozen (Va), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>S, aus V mit amalgamiertem Zn u. HCl bei Ggw. von Bzl. während 48 Stdn., Kp. 182—184°. — 2,5-Dimethyl-3-thenoensäure, aus V u. NaOBr-Lsg. in Eis + W., Nadeln aus A., F. 117—118°; 2,5-Dimethyl-3-thenoylchlorid (VI), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OSCl, aus der vorst. Verb. mit SOCl<sub>2</sub> in der Kälte, gelbe Fl., Kp.<sub>13</sub> 144—145°; verändert sich an der Luft u. im Licht, zu Tränen reizend. — 3-Propionyl-2,5-thiozen, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>OS, Plättchen aus Pae., F. 25°, Kp.<sub>15</sub> 128—134°, starker, unangenehmer Geruch; Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S, Nadeln aus A., F. 178°, sublimiert von 150° an. — 2-(3')-(2'.5'-Dimethylthienyl)-3-methylcinchoninsäure (VII), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS, aus der vorst. Verb. mit Isatin u. KOH in wss. A. am Rückfluß während 24 Stdn., aus A., F. 315° (Zers.). — Bei der Pyrolyse von VII entstehen 2-(3')-(2'.5'-Dimethylthienyl)-3-methylcinolin (VIIa), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NS, Kp.<sub>14</sub> 230—235°; Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 182°, u. 2-(3')-(2'.5'-Dimethylthienyl)-3-methyl-4-oxycincholin (VIIb), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ONS, Prismen aus A., F. 311°. — 3-n-Butyryl-2,5-thiozen, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OS, Kp.<sub>13</sub> 136°, schwärzt sich an der Luft u. im Licht; Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>S, Nadeln aus A., F. 181°. — 3-Isobutyryl-2,5-thiozen, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OS, Kp.<sub>14</sub> 128 bis 130°, bildet kein Semicarbazon. —  $\alpha$ . $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -3-(2,5-dimethylthienyl)-äthlen, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>S, aus der vorst. Verb. u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae. u. Dehydratisierung des entstandenen Carbinols mit Acetanhydrid, Kp.<sub>13</sub> 165—172°. — 3-n-Valeryl-2,5-thiozen, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>OS, Kp.<sub>16</sub> 153—155°, starker, unangenehmer Geruch; Semicarbazon, Nadeln aus A., F. 135°. — 3-Isovaleryl-2,5-thiozen, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>OS, Kp. 258—260°, Rotfärbung an der Luft; Semicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>3</sub>S, Nadeln aus verd. A., F. 151°. — 3-n-Caproyl-2,5-thiozen, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>OS, Kp. 284 bis 285°, Kp.<sub>15</sub> 160—165°; 3-n-Hexyl-2,5-thiozen, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>S, wie Va aus der vorst. Verb., Kp. 255—260°. — 3-n-Octanoyl-2,5-thiozen, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>OS, Kp.<sub>15</sub> 195—197°; Semicarbazon, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>3</sub>S, Nadeln aus A., F. 85°. — 3-Palmitoyl-2,5-thiozen, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>OS, aus Ligroin, F. 30°, Kp.<sub>18</sub> 255—260°. — 3-Stearoyl-2,5-thiozen, C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>OS, Nadeln aus A., F. 42°, Kp.<sub>18</sub> 268—270°; Semicarbazon, C<sub>25</sub>H<sub>45</sub>ON<sub>3</sub>S, Nadeln, F. 68°. — 3-Furoyl-2,5-thiozen, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S, Kp.<sub>18</sub> 180—182°; schlechte Ausbeuten. Zers. sich bei Dest. unter n. Druck, leicht veränderlich an der Luft u. im Licht; Semicarbazon, Nadeln aus A., F. 167°. — 3-Phenacetyl-2,5-thiozen, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>OS, Kp.<sub>15</sub> 195—200°; Semicarbazon, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>S, Nadeln aus A., F. 155°. — 2-(3')-(2'.5'-Dimethylthienyl)-3-phenylcinchoninsäure (VIII), C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS, aus der vorst. Verb. wie VII, gelbe Nadeln aus A., F. ~285°, Zers. von 265° an. Bei der Pyrolyse entsteht 2-(3')-(2'.5'-Dimethylthienyl)-3-phenyl-4-oxycincholin (VIIIa), C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ONS, Nadeln aus A. + Bzl., F. 271°, Zers. von 240° an. — 2,5,2'.5'-Tetramethyl-3,3'-dithienyl-

keton, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub>, aus I u. VI analog wie V, Nadeln aus A., F. 70°, Kp.<sub>13</sub> 218—222°; gelbe Färbung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 3-Benzoyl-2.5-thiozen (IX), aus Ligroin, F. 44°, Kp.<sub>20</sub> 187—100°. — α,β-Diphenyl-β-3-(2.5-dimethylthiophanthenyl)-äthylen, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>S, aus IX u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>MgCl in Ae. u. Dehydratisierung des entstandenen Carbinols mit HCOOH, Kp.<sub>15</sub> 223—226°; Pyrolyse von IX führt zu 2-Methylthiophanthren (X), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>S, Platten aus A., F. 175°; gibt eine Additionsverb. mit Pikrinsäure. — 3-n-p-Toluoyl-2.5-thiozen (XI), Prismen aus A., F. 47°, Kp.<sub>15</sub> 198°. — 2.7-Dimethylthiophanthren (III, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S, durch Pyrolyse von XI, Platten aus A. + Bzl., F. 209°. Fluorescenz wie bei X in Benzollösung. — α-Phenyl-β-p-tolyl-β-3-(2.5-dimethylthiophanthenyl)-äthylen, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>S, aus XI u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>MgCl u. Dehydratisierung des entstandenen Carbinols mit HCOOH, Prismen aus A., F. 74°, Kp.<sub>14</sub> 235°. — 3-p-Äthylbenzoyl-2.5-thiozen (XII), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>OS, aus I u. p-Äthylbenzoylchlorid (Kp.<sub>13</sub> 118 bis 119°), analog wie V, Kp.<sub>13</sub> 203—205°, schwacher, unangenehmer Geruch. — 2-Methyl-7-äthylthiophanthren (III, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>S, durch Pyrolyse von XII, Platten aus A. + Bzl., F. 165°, sublimiert von 140° an. — α-Phenyl-β-p-äthylphenyl-β-3-(2.5-dimethylthiophanthenyl)-äthylen, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>S, aus XII u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>MgCl u. Dehydratisierung des entstandenen Carbinols mit HCOOH, Nadeln aus A., F. 56°, Kp.<sub>13</sub> 225—232°. — 3-p-Anisoyl-2.5-thiozen, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>OS, Nadeln aus A., F. 106°, Kp.<sub>13</sub> 217°, gelbe Färbung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. α-Phenyl-β-p-methoxyphenyl-β-3-(2.5-dimethylthiophanthenyl)-äthylen, aus der vorst. Verb. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>MgCl u. Dehydratisierung des entstandenen Carbinols mit HCOOH, Nadeln aus Essigsäure, F. 86°, Kp.<sub>15</sub> 248—250°. — 3-o-Chlorbenzoyl-2.5-thiozen, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>OSCl, Kp.<sub>12</sub> 196°. — 2.7-Dimethyl-6.8-benzothiophanthron-9 (IV), C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>OS, aus I u. α-Naphthoesäurechlorid (Kp.<sub>15</sub> 165—166°) in CS<sub>2</sub> durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> unter Eiskühlung u. 12std. Stehen bei Zimmertemp., gelbe Nadeln aus A., F. 165°; violette Färbung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, grüne Fluorescenz in A. oder Benzollösung. — Die alkoh. Mutterlaugen von IV enthalten 3-α-Naphthoyl-2.5-thiozen (XIII), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OS, Kp.<sub>13</sub> 236—238°; bildet kein Semicarbazon in der Kälte. — 2-Methyl-5.6-benzothiophanthren, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>S, durch Pyrolyse von XIII, Platten aus A. + Bzl., F. 196°, sublimiert von 184° an, bläuviolette Fluorescenz in A. oder Benzollösung. — 3-β-Naphthoyl-2.5-thiozen (XIV), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OS, aus I u. β-Naphthoesäurechlorid (Kp.<sub>15</sub> 185°) analog wie V, Nadeln aus A., F. 97°, Kp.<sub>15</sub> 246—252°. — 2-Methyl-7.8-benzothiophanthren, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>S, durch Pyrolyse von XIV, gelbe Platten aus A. + Bzl., F. 189°; bläuliche Fluorescenz in Lsg., sublimierbar. — α-Phenyl-β-2'-naphthyl-β-3-(2.5-dimethylthiophanthenyl)-äthylen, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>S, aus XIV u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>MgCl u. Dehydratisierung des entstandenen Carbinols mit HCOOH, Kp.<sub>15</sub> 275—276°. — 3(2')-Fluorenyl-2.5-thiozen, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>OS, aus VI u. Fluoren mit AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 121°, Kp.<sub>13</sub> 295—297°; dunkelrote Färbung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 309—27. Juni 1948. Paris, Univ.) 218.2930

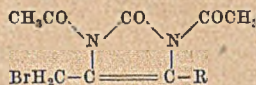
Pierre Duquénois und Pierre Métais, *Reinigung und physikalische Eigenschaften des 4-Oxymethylantipyrins*. 4-Oxymethylantipyrin, dargestellt nach BODENDORF u. KORALEWSKY (Arch. Pharmaz. 255. [1917.] 261) wird nach Fällung mit Ae. durch 6malige Umkrystallisation aus sd. Bzl. gereinigt. Die reine, absol. geruchlose Verb. zeigt einen F. von 160° (korr.). Löslichkeitskurven für eine Reihe von Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temp. werden angegeben. In Lsgg. gleicher Molkonz. zeigt sich die Verb. oberflächenaktiver als Antipyrin. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 492—93. März/April 1948.) 430.3078

Robert Duschinsky und L. Allen Dolan, *Synthese von Imidazolonen, die strukturell in Beziehung zum Biotin stehen, mittels Bromsuccinimid*. (Vgl. C. 1948. I. 60) Die von Vff. beschriebene (Jubiläums-Festschrift EMIL HARELL, Basel 1946, 146) Darst. des 1.3-Diacetyl-4-brommethyl-5-(δ-carbäthoxyvaleryl)-2-imidazolons (IV) mittels der Bromsuccinimid (I)-Meth. nach ZIEGLER wird auf eine Reihe anderer Imidazolone u. Diacetylimidazolone übertragen, die zum Teil dem Biotin verwandt sind. 4-Methyl-5-carbäthoxy-2-imidazolone (II) reagiert direkt mit Brom unter Bldg. von 4-Brommethyl-5-carbäthoxy-2-imidazolone (III). Die erhaltenen Bromverb. sind teilweise zersetzlich u. werden vorteilhaft sogleich weiterverarbeitet. Bei ihrer weiteren Umsetzung werden sie ganz oder teilweise entacetyliert, wodurch Gemische u. niedrige Ausbeuten erhalten werden. Die Struktur der Verb. III, IV, 1.3-Diacetyl-4-brommethyl-5-methyl-2-imidazolone (V) wurde bewiesen (vgl. Original), die der Verb. 1.3-Diacetyl-4-brommethyl-2-imidazolone (VI), 1.3-Diacetyl-4-brommethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazolone (VII) u. 1.3-Diacetyl-4-brommethyl-5-benzoyl-2-imidazolone (VIII) aus Analogiegründen gefolgert. Die Behandlung der Diacetyl-bromverb. mit Benzylamin bewirkt partielle oder völlige Entacetylierung u. Ersatz des Broms. Das aus VII hervorgehende 4-Dibenzylaminomethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazolone (IX) geht über das Oxim mit Pd-H<sub>2</sub>-HCl in 4-Aminomethyl-5-(α-amino-carbomethoxyamyl)-2-imidazolondihydrochlorid (X) über; analog IV in das Carbäthoxyderiv. (XI). Durch Umsetzung mit Thioharnstoff bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> werden aus VII u. IV S-haltige Derivv. gewonnen. IX u. 4-Sulfomethyl-5-(δ-carbäthoxyvaleryl)-2-imidazolone (XII)

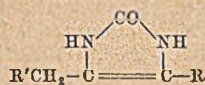
verlieren die CO-Gruppe bei Hydrierung unter milden Bedingungen leicht unter Ausbildg. einer CH<sub>2</sub>-Gruppe, wobei die Ringdoppelbindung u. die Sulfogruppe erhalten bleiben. *1.3-Diacetyl-4-methyl-5-(ε-carbäthoxyamyl)-2-imidazol* u. *1.3-Diacetyl-4.5-dipropyl-2-imidazol* reagieren mit 2 Mol I, ohne daß Dibromderiv. isoliert werden konnten.



II R = H  
III R = Br



IV R = CO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
V R = CH<sub>3</sub>  
VI R = H



IX R' = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N;  
R = CO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOCH<sub>3</sub>  
XII R' = SO<sub>2</sub>Na;  
R = CO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Versuche (Ausbeuten in Klammern): *4-Brommethyl-5-carbäthoxy-2-imidazol* (III), aus *4-Methyl-5-carbäthoxy-2-imidazol* (II) mit Brom in sd. CCl<sub>4</sub> (5 Stdn.), Krystalle aus CCl<sub>4</sub>, Zers. bei 220° im Vakuum (98,5%). — *4-Äthoxymethyl-5-carbäthoxy-2-imidazol*, aus vorst. mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in A., Nadeln aus W., F. 178—180° (65%). — *4-Acetoxyethyl-5-carbäthoxy-2-imidazol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus III mit Ag-Acetat in D. Essigsäure, Krystalle aus Ac.-PAe., F. 154—155° (60%). — *1.3-Diacetyl-4-brommethyl-2-imidazol* (VI), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, aus *1.3-Diacetyl-4-methyl-2-imidazol* mit I in sd. CCl<sub>4</sub>, 20 Min., Nadeln aus Ae., F. 80—81° (70%), sublimieren bei 0,3 mm/90°. — *4-(β,β-Dicarboxyäthyl)-2-imidazol*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, aus VI u. Calciummalonsäurediäthylester in sd. CCl<sub>4</sub>, 4½ Stdn., nach Dest. des überschüssigen Malonesters u. Verseifung mit wss. NaOH, 20°, 12 Stdn., Neutralisation, Abdest., Extraktion mit Dioxan, Abdest. u. Extraktion mit Ae., Nadeln des in Ae. Unlöslichen aus W., F. 253—255° (15%). — *Acetyl-4-dibenzylaminomethyl-2-imidazol*, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus VI mit Dibenzylamin in sd. Bzl., nach Filtration von Dibenzylaminhydrobromid, Trocken bei 100° u. Extraktion mit PAe., Krystalle aus dem in PA. Unlöslichen, Nadeln aus Methanol u. A., F. 174—176° (9%), verunreinigt mit Diacetylverbindung. — *1.3-Diacetyl-4-brommethyl-5-methyl-2-imidazol* (V), C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, aus *1.3-Diacetyl-4.5-dimethyl-4-imidazol* mit I in sd. CCl<sub>4</sub>, 15 Min., Nadeln aus Ae., F. 84 bis 80° (81,5%). — *1.3-Diacetyl-4-methyl-5-(5'-isopropyl-5'-barbiturymethyl)-2-imidazol*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus V u. einer Lsg. von 5-Isopropylbarbitursäure in n. NaOH + Cu-Bronze durch Schütteln (14 Stdn.), Krystalle aus wss. Methanol oder 40%ig. A., F. 180—191° (37,4%). — *1.3-Diacetyl-4-methyl-5-(5'-isopropyl-5'-barbiturymethyl)-2-imidazol*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, der Referent), aus vorst. mit Pd-Aktivkohle-H<sub>2</sub> in Essigsäure, Krystalle aus Ae., dann 50%ig. A., F. 243—244° (83%). — *4-Methyl-5-(5'-isopropyl-5'-barbiturymethyl)-2-imidazol*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, der Referent), aus vorst. mit n. NaOH, 5 Stdn., Krystalle aus W., F. 269—271° (84%); zeigt an *Saccharomyces cerevisiae* oder *Lactobacillus casei* weder Biotin- noch Antibiotinwirksamkeit. — *1.3-Diacetyl-4.5-bis-(brommethyl)-2-imidazol*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus *1.3-Diacetyl-4.5-dimethyl-2-imidazol* mit 2 Mol I in sd. CCl<sub>4</sub>, 30 Min., Krystalle aus absol. Ac. oder Ae.-Dioxan (96 : 4), F. 108—110° (49,6%). — *1.3-Diacetyl-4.5-bis-(acetoxyethyl)-2-imidazol*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit K-Acetat in trockenem Aceton durch Schütteln, 48 Stdn., nach Filtration u. Äthylätherzugabe Krystalle (43%), nach Sublimation bei 0,4 mm/160°, F. 143—145°. — *1.3-Diacetyl-4-methyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazol*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus *4-Methyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazol* durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, 20 Min., Abdest. u. erneutes Kochen mit Essigsäureanhydrid, nach Trocknen im Vakuum bei 100°, Aufnehmen in Methanol u. Kühlen mit Aceton-fester CO<sub>2</sub>, Krystalle aus Methanol, F. 69 bis 70° (87%). — *1.3-Dipropionylderiv.*, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, analog vorst. mit Propionsäureanhydrid, F. 65—66° (84%). — *1.3-Diacetyl-4-brommethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazol* (VII), C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br, aus zweitvorst. mit I in sd. CCl<sub>4</sub>, 1 Stde., Nadeln aus Ae. (92%), Krystalle aus Methanol, F. 59—61°. — *1.3-Dipropionyl-4-brommethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazol*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br, analog vorst., F. 59—61° (53%). — *1.3-Diacetyl-4-benzoxymethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazol*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus rohem VII durch Schütteln mit Silberbenzoat in Dioxan, 2 Tage, nach Filtration u. Dest. Extraktion des Rückstandes mit Ae., Krystalle aus Ae.-Methanol, F. 90—93° (53%). — *1.3-Diacetyl-4-guanylthiomethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazol-Hydrobromid*, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>SB<sub>2</sub>, aus VII mit Thioharnstoff in sd. absol. Dioxan, 10 Min., Blätchen aus Dioxan, F. 164 bis 165° (68%). — *Acetyl-4-brommethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazol*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br, aus VII mit Dibenzylamin in CCl<sub>4</sub>, 15 Min., 20°, Krystalle aus Bzl. (20%). — *4-Dibenzylaminomethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazol*, C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus VII u. Dibenzylamin in Bzl., 80°, 6½ Stdn., nach Abdest. des Bzl. u. Waschen des Rückstandes mit PAe., Krystalle nach Anreiben mit Ae. aus Methanol, F. 135—136° (70%). — *4-Dibenzylaminomethyl-5-(δ-carboxyvaleryl)-2-imidazol*, C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. Ester am

Rückfluß mit wss. methanol. NaOH, 1 Stde., Krystalle aus wss. A., F. 207—208°. — *Acetyl-4-dibenzylaminomethyl-5-(δ-carbäthoxyvaleryl)-imidazon*, C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus IV mit Dibenzylamin in Bzl., 36 Stdn., 20°, Sirup nach Abtrennung des Dibenzylaminhydrobromids u. Abdest. des Bzl., Krystalle aus A., F. 101—102° (45%). — *4-Dibenzylaminomethyl-5-(δ-carbäthoxyvaleryl)-2-imidazon*, C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, aus IV mit Dibenzylamin analog dem entsprechenden Methyl ester, Krystalle aus 95%ig. A., F. 107—109°; wasserfrei gelbliches Harz, C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. — *4-Dibenzylaminomethyl-5-(α-oximino-ε-carbomethoxyamyl)-2-imidazon*, C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus 1.3-Diacetyl-4-benzoxymethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazon (statt 1.3-Diacetyl-4-benzoxymethyl- gilt 4-Dibenzylaminomethyl-, Druckfehler im Original, der Referent) mit NH<sub>2</sub>OH·HCl in Pyridin, 38 Stdn., 39°, Krystalle aus Methanol, F. 191—192° (84%). — *4-Dibenzylaminomethyl-5-(α-oximino-ε-carbäthoxyamyl)-2-imidazon*, C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus zweitvorst. analog vorst., Krystalle aus 100 cm<sup>3</sup> A., F. 184 bis 185°. — *4-Aminomethyl-5-(α-amino-ε-carbomethoxyamyl)-2-imidazon-Dihydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·2 HCl mit Pd-H<sub>2</sub> in Methanol + HCl, 1 Stde., 20°, dann 4 Stdn. 50° bei 63—70 atü, Krystalle aus Methanol-Ae., F. 176—178° (Zers.), FeCl<sub>3</sub>-Rk. intensiv rot (46%). — *4-Aminomethyl-5-(α-amino-ε-carbäthoxyamyl)-2-imidazon-Dihydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·2 HCl, analog vorst. aus dem Äthylester in A., Krystalle aus 85%ig. A. u. Ae., F. 164—166°, FeCl<sub>3</sub>-Rk. stark (56%). — *4-Aminomethyl-5-(ε-carbomethoxyamyl)-2-imidazon-Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>·HCl, aus 4-Dibenzylaminomethyl-5-(δ-carbomethoxyvaleryl)-2-imidazon mit Pd-H<sub>2</sub> in Methanol-HCl, 20°, n. Druck, 3½ Stdn., Krystalle aus Methanol, F. 186—188° (70%), FeCl<sub>3</sub>-Rk. rot. — *4-Sulfo-methyl-5-(δ-carbäthoxyvaleryl)-2-imidazon-Na-Salz*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>SN<sub>2</sub>, aus Acetyl-4-dibenzylaminomethyl-5-(δ-carbäthoxyvaleryl)-2-imidazon mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in W., 100°, 15 Min., nach Zerstörung überschüssigen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> mit 10%ig. Essigsäure, Krystalle aus W. + A. oder Essigsäure + W. + A., F. 280 bis 282° (45%). — *4-Sulfo-methyl-5-(ε-carbäthoxyamyl)-2-imidazon-Na Salz*, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>SN<sub>2</sub>, aus vorst. mit Pt-H<sub>2</sub> in Essigsäure, Krystalle aus Methanol-Ae., F. 252° (Zers.), FeCl<sub>3</sub>-Rk. rot (76%). — *1.3-Diacetyl-4-brommethyl-5-benzoyl-2-imidazon*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br, aus 1.3-Diacetyl-4-methyl-5-benzoyl-2-imidazon (DUSCHINSKY u. DOLAN, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2079) mit I in sd. CCl<sub>4</sub>, 25 Min., Krystalle aus Ae., dann A., F. 131—132° (89%). — *Acetyl-4-dibenzylaminomethyl-5-benzoyl-2-imidazon*, C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. durch Röhren mit Dibenzylamin in Bzl., 2 Stdn., dann 16 Stdn. bei 20°, Krystalle aus Bzl.-PAe., dann A., F. 204—205° (42%). — *1.3-Diacetyl-4-nitromethyl-5-benzoyl-2-imidazon*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, aus zweitvorst. durch Schütteln mit AgNO<sub>2</sub> in absol. Dioxan, 15 Min., 20°, dann 1 Stde., 50°, Krystalle aus A., F. 139—140°. — *1.3-Diacetyl-4.5-dipropyl-2-imidazon*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 4.5-Dipropyl-2-imidazon (BASSE u. KLINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 31. [1898.] 1221) durch zweimaliges Erhitzen u. Abdest. mit Essigsäureanhydrid, Krystalle aus A. bei -30°, F. 57—59° (74%). (J. Amer. chem. Soc. 70. 657—61. Febr. 1948.)

197.3093

I. L. Krunjanz und A. K. Schillegowski, *Über Vinylenhomologe von Malonyldialdehyd*. Ausgehend von der Enolform des Malonyldialdehyds, CHOCH:CHOH, zeigen Vff., daß Deriv. entsprechender Polyendiale mit unverzweigter Polenkette, nämlich *Dianilhydrobromide von Polyendialen*, einerseits mittels der Crotonkondensation mit CH<sub>2</sub>:CHÓ, u. zwar nur aus Dianilderiv. (nicht aus unsymm. Acetalen der Dialdehydform oder Monobenzoyl- u. Dimethylanilinoderiv. der Enolform) gewinnbar u. durch Rk. mit 2-Methylbenzthiazoljodäthylat als *1.1'-Diäthylthiocarbocyaninjodid* identifizierbar sind. Andererseits kondensieren sich β-Arylaminoderiv. von ungesätt. Aldehyden mit Malonsäure zu entsprechenden *Bis-(arylamino-N)-polyenbromiden* (vgl. DIETERLEY, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 36. [1937.] 63).

Versuche: *Δ<sup>3,5</sup>-Heptadien-1.7-dialdianilhydrobromid* (I), C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Br, aus 4,9 g (frisch aus Aceton umkryst.) *Glutacendialdehyddianil* (II) (F. 86°), 1,76 g CH<sub>3</sub>CHO, 10 g Pyridin (über BaO getrocknet) u. 0,1 g Piperidin 48 Stdn. bei 15—17° (Reaktionsproben färben verd. wss. oder alkoh. HBr rötlich über braun nach violett); man neutralisiert das Reaktionsprod., das leicht zur Verharzung neigt, bei -15 bis -20° langsam mit berechneter Menge 5%ig. alkoh. HBr, gießt in 300 cm<sup>3</sup> Eiswasser u. filtriert (Umkryst. aus A. oder Aceton undurchführbar); Krystalle aus kalt gesätt. alkoh. violettblauer Lsg. durch Fällen mit Ae. bei tiefer Temp., F. 138—143°; λ<sub>max</sub> = 550 mμ (bathochrome Verschiebung um 120 mμ gegenüber II); Verreiben auf Glas gibt (wie bei allen Polymethinfarbstoffen) Bronzestreifen. — *1.1'-Diäthylthioletraarbocyaninjodid*, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>JS<sub>2</sub>: 1. aus 8 mg I, 122 mg 2-Methylbenzthiazoljodäthylat (III) u. 0,4 cm<sup>3</sup> Pyridin, 3 Stdn. Stehen; die blaue M. wird kräftig grün; Fällen mit absol. Ae., feines Krystallpulver; λ<sub>max</sub> = 940 u. 810 mμ (letzteres vom Tricarboyaninfarbstoff); 2. aus 0,2 g I, 0,3 g III, 3 mg absol. CH<sub>3</sub>OH u. 2 Tropfen Piperidin, goldene Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 164—167°, λ<sub>max</sub> = 940 mμ, Ausbeute 0,05 g; 3. aus 0,28 g I + 0,3 g III in 2 cm<sup>3</sup> absol. CH<sub>3</sub>OH u. 0,15 cm<sup>3</sup> Piperidin;

Waschen mit A. u. Ac.; Krystalle aus A. (grasgrüne Lsg.), F. 165—168°;  $\lambda = 760-990$ ,  $\lambda_{\max} = 940 \mu$ ; Ausbeute 27%. — *Bis-(tetrahydrochinolyl-N)-trimethinchlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 2,87 g Propargylaldehyd, 10,7 g *Tetrahydrochinolinhydrochlorid* u. 40 cm<sup>3</sup> 60% ig. A., 2,5std. Kochen, Verdünnen mit W. auf 100 cm<sup>3</sup>, gelbe Nadeln, F. 220—221°; Ausbeute 65%. —  $\beta$ -*(Tetrahydrochinolyl-N)-acrolein*, aus 46 g vorst. Verb. in 25 cm<sup>3</sup> A. u. 25 cm<sup>3</sup> 20% ig. Sodalsg.; man rührt 1 Stde., verd. mit W., extrahiert mit Ae., trocknet mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dest. bei 4 mm u. 101—105° *Tetrahydrochinolin* ab, extrahiert mit Pae.; dünne Nadeln, F. 79—80°; Ausbeute 55,5%. — *Bis-(tetrahydrochinolyl-N)- $\Delta^{3,5}$ -heptadien-1,7-dibromid*, C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>Br, aus 1,1 g vorst. Verb., 0,33 g Malonsäure, 2,9 cm<sup>3</sup> (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O u. 0,76 cm<sup>3</sup> Eisessig; man erhitzt langsam auf 70° (CO<sub>2</sub>-Entw.), kühlt nach ca. 1 Stde. ab, läßt 1 Tag stehen, filtriert, gießt tropfenweise in eine Mischung von 150 cm<sup>3</sup> W., 50 g Eis u. 0,36 g 47,2% ig. HBr (D. 1,476), wäscht u. trocknet den violetten Nd. im Vakuum, behandelt mehrmals mit kochendem Ae., löst in A., dampft bei 30° im Vakuum zur Trockne ein, behandelt u. wäscht mit heißem Aceton; bronzefarbene violette Krystalle, gut lösl. in A. (tiefblaue Farbe), F. 155—157°;  $\lambda = 510-640$ ,  $\lambda_{\max} = 590 \mu$ ; Ausbeute 30%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 184—89. Febr. 1948.) 391.3135

V. Boekelheide und S. Rothchild, *Eine bequeme Synthese von Oktahydropyrrocolin und 2-( $\gamma$ -Oxypropyl)-piperidin*. Bei der katalyt. Hydrierung von 2-( $\gamma$ -Oxypropyl)-pyridin in Ggw. von RANEY-Ni unter hohem Druck entsteht bei 125° 2-( $\gamma$ -Oxypropyl)-piperidin (I), während bei 200° ausschließlich *Oktahydropyrrocolin* (II) gebildet wird; im dazwischenliegenden Temperaturbereich werden Mischungen von I u. II erhalten. Vff. halten I daher für ein Zwischenprod. bei der Bldg. von II. — I, Kp.<sub>3</sub> 101—102°,  $n_D^{21,5} = 1,4882$ ; *Hydrochlorid*, F. 128—129°; HgCl<sub>2</sub>-Komplexverb., F. 180—182°. — II, Kp.<sub>32</sub> 71—72°,  $n_D^{21,2} = 1,4702$ ; *Pikrat*, F. 228—229°; *Chloraurat*, F. 188—192°; *Methyljodid*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NJ, aus II u. CH<sub>3</sub>J in Bzl., unbeständig an der Luft, Zers. bei 280—285°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 864. Febr. 1948. Rochester, N. Y., Univ.) 218.3334

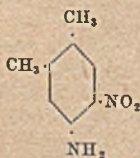
B. R. Brown, D. Ll. Hammick und B. H. Thewlis, *Bildung von Chinolyl- und Pyridylanionen während der Decarboxylierung*. Vff. erhielten  $\gamma$ -Chinolylidiphenylcarbinol, F. 247°, durch Umsetzen von Cinchoninsäure mit Benzophenon in 7—10% ig. Ausbeute. In Ggw. decarboxylierender Chinolidin- u. Picolinsäuren ist es möglich, die Alkoxygruppen von Estern gegen Pyridyl- u. Chinolylgruppen auszutauschen, u. so eine Substitution an kationoiden (elektrophilen) Zentren in arom. Moll. durch vorst. Gruppen zu erreichen. Vff. sehen diese Rkk. als Bestätigung ihrer Ansicht an, daß Chinolyl- u. Pyridylanionen während der Decarboxylierung gebildet werden. (Nature [London] 162. 73. 10/7. 1948. Oxford, Univ.) 207.3385

G. F. Duffin und J. D. Kendall, *Die Darstellung von 4-Oxychinolinderivaten aus aromatischen Aminen und Äthoxymethylenmalonestern*. Vff. haben auf folgendem Wege substituierte 4-Oxychinoline (IV) dargestellt: Durch Kondensation von kernsubstituierten Anilinen mit Äthoxymethylenmalonestern (V) beim Erhitzen entstehen *Anilinmethylenmalonestern* (I). Diese werden durch Erhitzen in fl. Paraffin bei 260—290° zu 4-Oxychinolin-3-carbonsäureestern (II) cyclisiert, die II zu den entsprechenden *Carbonsäuren* (III) hydrolysiert u. diese bei 270—310° in fl. Paraffin zu IV decarboxyliert. Bei 6-Nitro- u. 6-Acetamido-III versagte die Decarboxylierungsmethode. Schwierigkeiten bei der Darst. der I u. II, die andere Bearbeiter erwähnt haben, scheinen durch Verwendung unreiner Ausgangsmaterialien hervorgerufen zu sein. — V, aus Malonestern, Orthoameisensäureäthylester u. Acetanhydrid mit ZnCl<sub>2</sub> beim Kochen. Nach Abdest. der flüchtigen Bestandteile bis 190° unter Normaldruck geht V bei wiederholter Dest. bei 10 mm u. 156—160° rein über. Bei schnellem Arbeiten ist die Ausbeute sehr gut. — I-*Deriv.* (*Aminomethylenmalonestern*), RNH—CH=C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus PAe.-Ac., F. 50°; R = o-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, aus PAe., F. 63°; R = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, aus PAe., F. 48°; R = m-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>NCl, aus PAe., F. 57°; R = p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, aus PAe., F. 82°; R = p-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Äthylacetat, F. 142°; R =  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (Naphthyl), C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, aus PAe., F. 88°; R = CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus Äthylacetat, F. 178°. — II-*Deriv.* (*4-Oxychinolin-3-carbonsäureäthylester*), R—(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: R = H, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus Essigsäure, F. 270°; R = 8-Methyl-, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus Bzl., F. 259°; R = 6-Methyl-, aus Bzl., F. 268°; R = 7-Chlor-, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl, aus Nitrobenzol wie auch die folgenden, F. 297°; R = 6-Chlor-, F. 293°; R = 6-Nitro-, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. >300°; R = 6-Acetamido-, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 290° (Zers.); 7,8-Benz-, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 256°. — III-*Deriv.* (*4-Oxychinolin-3-carbonsäure*), R—(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N)·COOH: R = H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus Nitrobenzol wie die folgenden, F. 270° (Zers.); R = 8-Methyl-, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, F. 265° (Zers.); R = 6-Methyl-, F. 266° (Zers.); R = 7-Chlor-, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 269° (Zers.); R = 6-Chlor-, F. 261° (Zers.); R = 6-Nitro-, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus Essigsäure, F. 273° (Zers.); R = 6-Acetamido-, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, nicht kryst., F. 265° (Zers.); 7,8-Benz-, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, nicht kryst., F. 278° (Zers.). — IV-

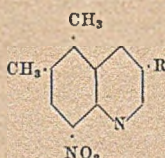
*Deriv.* (*4-Oxychinolin*), R—(HOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N): R = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON, aus A., F. 201° (Zers.); R = 8-Methyl-, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON, aus W., F. 211° (Zers.); R = 6-Methyl-, aus W., F. 230° (Zers.); R = 7-Chlor-, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ONCl, aus wss. A., F. 274° (Zers.); R = 6-Chlor-, aus wss. A., F. 271° (Zers.); 7.8-Benz-, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ON + ½ H<sub>2</sub>O, aus W., F. 243° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1948. 893—94. Juni. Ilford, Rodenside organ. Labor. u. Dagenham, Techn. Coll.) 218.3387

Joseph C. Shivers und Charles R. Hauser, *Synthese von Malariaheilmitteln*. VIII. Mitt. 1-(7'-Chlor-2'-phenylchinoly-4')-6-diäthylaminoheξαν-dion-1.3 und einige andere Verbindungen. (VII. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1544.) Beim Kochen von N-Benzal-3-chloranilin (Kp.<sub>2</sub> 155°) mit Brenztraubensäure in absol. Ae. erhält man in 30%ig. Ausbeute die 2-Phenyl-7-chlorcinchoninsäure, die sich leicht in ihren Äthylester (I) (F. 88°) überführen läßt. Nach einer von ADAMS u. HAUSER (C. 1945. II. 776) angegebenen Meth. wurde I mit 1-Diäthylaminopentanon-4 (II) zum 1-(7'-Chlor-2'-phenylchinolin-4')-5-diäthylaminoheξαν-dion-1.3 (III), C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Cl, kondensiert. Dazu wird II in absol. Ae. zu einer Lsg. von NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> gegeben u. nach Ersatz des NH<sub>3</sub> durch Ae. mit I in Ae. versetzt, aus Bzl. + PAe. Krystalle, F. 88°; mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> tiefrote Färbung; bei Hochvakuumdest. tritt anscheinend Zers. ein, da das Destillat (Kp.<sub>0.1</sub> 175—190°) nicht völlig in HCl lösl. ist. — Bei der katalyt. Hydrierung von III wurde als Rohprod. ein Öl (Kp.<sub>0.1</sub> 240—250°) erhalten, das keine Enolfärbung mehr gab. Das reine Diol, bzw. feste Deriv. wurden nicht isoliert. — 2-(3'-Nitrophenyl)-cinchoninsäure, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 3-Nitrobenzalanilin (F. 68°) u. Brenztraubensäure in absol. A., aus Eisessig Krystalle, F. 257° (Dunkelwerden bei 245°); Äthylester, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, bräunliche Krystalle aus A. + W., F. 112—113° (J. Amer. chem. Soc. 70. 437—38. Jan. 1948. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.) 405.3395

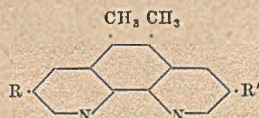
Francis H. Case, *Substituierte 1.10-Phenanthroline*. I. Mitt. *Die Synthese einiger Mono- und Polymethyl-1.10-phenanthroline*. Zwecks Erweiterung der Kenntnisse betreffs der Oxydationspotentiale von Ferrokomplexen substituierter 1.10-Phenanthroline wurde eine Anzahl Mono-, Di-, Tri u. Tetramethyl-1.10-phenanthroline synthetisiert. Die Darst. von 5.6-Dimethyl-1.10-phenanthrolin (VI) erfolgte auf folgende Weise: Das durch Nitrierung von 3.4-Dimethylanilin (II) gewonnene 6-Nitro-3.4-dimethylanilin (III) wurde nach SKRAUP in 8-Nitro-5.6-dimethylchinolin (IV) übergeführt u. die daraus durch Red. gewonnene Base (V) abermals nach SKRAUP zum Ring geschlossen unter Bldg. von VI. In analoger Weise wurde 8-Nitro-3.5.6-trimethylchinolin (VII) (aus III u. α-Methylacrolein-diacetat) red. u. das Aminochinolin mit Glycerin in 3.5.6-Trimethyl-1.10-phenanthrolin (IX) übergeführt. 4-Methyl-1.10-phenanthrolin u. eine Anzahl anderer Methyl- u. Polymethylphenanthroline wurden in ähnlicher Weise aus den geeigneten Aminochinolin u. Glycerin, α-Methylacroleindiacetat oder 1.3.3-Trimethoxybutan gewonnen. Das bisher unbekannte 2.9-Dimethylphenanthrolin wurde aus 8-Aminochinaldin u. Crotonaldehyddiacetat synthetisiert. Alle weiter unten beschriebenen Phenanthroline (mit Ausnahme des letztgenannten) geben einen positiven Ferrioin-Test. Auf Grund vorläufiger Verss. wurden die Oxydationspotentiale der Ferrokomplexe von 5.6-Dimethyl-, 4.7-Dimethyl- u. 3.5.6.8-Tetramethyl-1.10-phenanthrolin kleiner als eine Einheit gefunden; VI besitzt besondere Stabilität. 8-Nitro-3-methylchinolin wurde aus 2-Nitroanilin u. 8-Nitro-3.5.6-trimethylchinolin aus 2-Nitro-4.5-dimethylanilin u. α-Methylacroleindiacetat erhalten. Die Nitrochinoline wurden mit Hilfe von SnCl<sub>2</sub> zu den entsprechenden Aminochinolinen reduziert.



III



IV R = H

VII R = CH<sub>3</sub>

VI R = R' = H

VIII R = H; R' = CH<sub>3</sub>IX R = R' = CH<sub>3</sub>

Versuche: 6-Nitro-3.4-dimethylanilin (III), aus 3.4-Dimethylanilin u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + konz. HNO<sub>3</sub> bei 0°, Krystalle aus Bzl., F. 137—138°; Ausbeute 42,6%. — Die nachst. beschriebenen 8-Nitrochinoline wurden gewonnen durch Erhitzen der betreffenden Nitroaniline mit As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Glycerin oder α-Methylacroleindiacetat in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100—140°: 8-Nitro-3-methylchinolin, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 110—111°; Ausbeute 42,9%. — 8-Nitro-3.5.6-trimethylchinolin, Krystalle aus Bzl., F. 224—225°; Ausbeute 65,5%. — 8-Nitro-5.6-dimethylchinolin, Krystalle aus Bzl., F. 163—164°; Ausbeute 63,5%. — Für die Darst. der nachst. beschriebenen Phenanthroline wurden geeignete Aminochinoline

mit As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. überschüssigem Glycerin,  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat, 1.3.3-Trimethoxybutan oder Crotonaldehyddiacetat auf 100–140° erhitzt; zum Umkrystallisieren wurde Bzl. verwandt. *3-Methyl-1.10-phenanthrolin*, F. 158–159°; Ausbeute 6,1%. — *4-Methyl-1.10-phenanthrolin*, F. 144–145°; Ausbeute 14,9%. — *3.8-Dimethyl-1.10-phenanthrolin*, F. 212°; Ausbeute 8,8%. — *4.7-Dimethyl-1.10-phenanthrolin*, F. 194–195°; Ausbeute 7,0%. — *3.7-Dimethyl-1.10-phenanthrolin*, F. 136–137°; Ausbeute 2,3%. — *5.6-Dimethyl-1.10-phenanthrolin*, F. 265–266°; Ausbeute 9,3%. — *2.9-Dimethyl-1.10-phenanthrolin-Hemihydrat* (aus W.), F. 159–160°; Ausbeute 7,6%. — *3.5.6-Trimethyl-1.10-phenanthrolin*, F. 196–197°; Ausbeute 9,3%. — *3.5.6.8-Tetramethyl-1.10-phenanthrolin*, F. 260–261°; Ausbeute 22,2%. — *7-Chlor-3-methyl-1.10-phenanthrolin*, F. 178–179°; Ausbeute 3,5%. — *8-Amino-3-methylchinolin*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus der Nitroverb. beim Kochen mit SnCl<sub>2</sub> in A., Krystalle aus PAe., F. 70–71°, Kp.<sub>13</sub> 156–164°. — *8-Amino-3.5.6-trimethylchinolin*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, analog vorst. Verb., Krystalle aus PAe., F. 93–94°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3994–96. Dez. 1948. Chem. Dep. of Temple Univ.) 117.3430

Francis H. Case, *Substituierte 1.10-Phenanthroline*. II. Mitt. *Di- und Trimethylphenanthroline, die mit 5-Methyl-1.10-phenanthrolin verwandt sind*. (I. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der vorangehenden Mitt. über substituierte Phenanthroline, die in Form ihrer Ferrokomplexe zur Verwendung als Oxydations-Reduktions-Indicatoren geeignet sind, wurden alle möglichen Di- u. Trimethyl-1.10-phenanthroline synthetisiert, in denen eine CH<sub>3</sub>-Gruppe in 5- oder 6-Stellung u. eine der übrigen CH<sub>3</sub>-Gruppen in einem anderen Ring, aber nicht einem N-Atom benachbart, haftet. Die beschriebenen Chinoline u. Phenanthroline wurden aus substituierten Anilinen oder Aminochinolinen nach SKRAUP unter Verwendung von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Oxydationsmittel u. Glycerin,  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat u. Methylvinylketon als 2. Komponente dargestellt. Unter den genannten Bedingungen konnte *3.5-Dimethyl-1.10-phenanthrolin* aus 8-Amino-6-methylchinolin u.  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat erhalten werden. Die Umsetzung von  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat mit 3-Nitro-4-aminotoluol (I) ergab 8-Amino-3.6-dimethylchinolin, das mit Glycerin in 3.6-Dimethyl-1.10-phenanthrolin übergeführt wurde. I liefert mit Methylvinylketon nach SKRAUP 8-Amino-4.6-dimethylchinolin, aus dem folgende Verbb. gewonnen werden konnten: *3.5.7-Trimethyl-1.10-phenanthrolin* (mit  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat), *4.6-Dimethyl-1.10-phenanthrolin* (mit Glycerin) u. *4.5.7-Trimethyl-1.10-phenanthrolin* (mit Methylvinylketon). Aus 8-Amino-3.5-dimethylchinolin u.  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat gelangt man zu *3.5.8-Trimethyl-1.10-phenanthrolin*, das auch in sehr geringer Menge aus 8-Amino-3.6-dimethylchinolin erhältlich ist. Aus 8-Amino-4.5-dimethylchinolin konnte mit Glycerin *4.5-Dimethyl-1.10-phenanthrolin* u. mit  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat *3.6.7-Trimethyl-1.10-phenanthrolin* synthetisiert werden. Erwähnenswert ist, daß jedes der substituierten Phenanthroline auf 2 verschied. Wegen zugänglich ist. So ist z. B. 4.5-Dimethyl-1.10-phenanthrolin theoret. durch Umsetzung von 8-Amino-4.5-dimethylchinolin mit Glycerin oder aus 8-Amino-6-methylchinolin mit Methylvinylketon gewinnbar; im letzteren Falle war die Ausbeute = 0. Die Wahl der zur Anwendung gelangten Meth. hängt ab von der Eignung des Aminochinolins u. von der Tatsache, daß die besten Ausbeuten mit Glycerin als 2. Komponente erzielbar sind. Weniger gut geeignet ist  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat u. noch weniger Methylvinylketon. Alle in dieser Mitt. beschriebenen Phenanthroline geben eine positive Ferrioin-Reaktion.

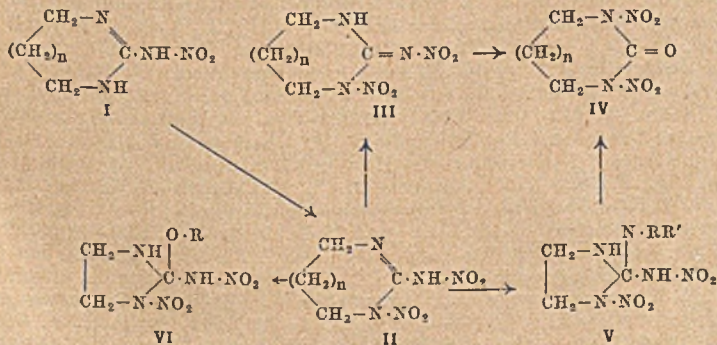
Versuche: *Methylvinylketon*, Kp.<sub>150</sub> 34–40°. — *8-Nitro-4.6-dimethylchinolin*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Zugabe von Methylvinylketon zu einer Mischung von 2-Nitro-4-methylanilin u. As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100–140°, Krystalle aus Bzl., F. 147–148°; Ausbeute 35,6%. — *8-Amino-4.6-dimethylchinolin*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. bei der Red. mit SnCl<sub>2</sub> in sd. A., Krystalle aus PAe., F. 85–86°, Kp.<sub>9</sub> 195–205°. — *8-Nitro-3.6-dimethylchinolin*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Nitro-4-methylanilin u.  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat, Krystalle aus Bzl., F. 163–164°; Ausbeute 34,2%. — *8-Amino-3.6-dimethylchinolin*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Red. mit SnCl<sub>2</sub>, Krystalle aus Bzl., + PAe., F. 107–108°. — *8-Nitro-3.5-dimethylchinolin*, F. 189–190°; Ausbeute 28,0%. — *8-Nitro-4.5-dimethylchinolin*, F. 139 bis 140°; Ausbeute 8,9%. — Die nachst. beschriebenen Di- u. Trimethyl-1.10-phenanthroline wurden erhalten durch Erhitzen von 1 Mol des geeigneten 8-Aminomethyl- oder 8-Aminodimethylchinolins mit 0,65 Mol As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4 Mol 96,8%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O ( $\frac{1}{3}$  des Vol. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u. 3,6 Mol Glycerin, 1,8 Mol  $\alpha$ -Methylacroleindiäacetat oder 1,8 Mol Methylvinylketon auf 100–140°; *3.5-Dimethyl-1.10-phenanthrolin*, Krystalle aus Bzl., F. 169 bis 170°; Ausbeute 4,2%. — *4.5-Dimethyl-1.10-phenanthrolin*, hygroskop. Krystalle aus Bzl., F. 151–152°; Ausbeute 24,0%. — *3.6-Dimethyl-1.10-phenanthrolin*, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 117–118°; Ausbeute 2,6%. — *4.6-Dimethyl-1.10-phenanthrolin*, Krystalle aus Bzl., F. 161–162°; Ausbeute 11,4%. — *3.5.7-Trimethyl-1.10-phenanthrolin*, Krystalle aus Bzl., F. 201–202°; Ausbeute 14,5%. — *3.5.8-Trimethyl-1.10-phenanthrolin*,



Krystalle aus Bzl., F. 185—186°; Ausbeute 8,7%. — 3.6.7-Trimethyl-1.10-phenanthrolin, Krystalle aus Bzl., F. 177—178°; Ausbeute 2,1%. — 4.5.7-Trimethyl-1.10-phenanthrolin, Krystalle aus Bzl., F. 184—185°; Ausbeute 1,3%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 821—23. März 1949.)

117.3430

A. F. McKay und George F. Wright, *Die Nitrierungsprodukte von 2-Nitramino- $\Delta^2$ -1.3-diazacycloalkenen*. Während Guanidin u. monosubstituierte Guanidine an der prim. NH<sub>2</sub>-Gruppe nitrierbar sind, gelang es bisher nicht, di- oder trisubstituierte Nitroguanidine darzustellen (vgl. DAVIS u. ELDERFIELD, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 731; MCKAY u. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 3028). In vorliegender Arbeit wurde der Widerstand von symm. Dibutylguanidin u. Triäthylguanidin bei der Nitrierung untersucht. Die Annahme von DAVIS u. ELDERFIELD (l. c.), daß für den Nitrierungsprozeß eine prim. NH<sub>2</sub>-Gruppe nötig sei, ist nicht länger haltbar, da Vff. fanden, daß es möglich ist, 2-Nitramino- $\Delta^2$ -imidazolin (I; n = 0) zu nitrieren. Die Rk. läßt sich gleich der Nitrierung von Guanidin in Mischsäure bei -10° erreichen oder durch Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf das salpetersaure Salz bewerkstelligen. Das Reaktionsprod., 1-Nitro-2-nitramino- $\Delta^2$ -imidazolin (II; n = 0), ist auch aus I (n = 0) mit 1 Äquivalent HNO<sub>3</sub> in Acetanhydrid darstellbar, wohingegen bei Anwendung eines Überschusses von HNO<sub>3</sub> in Acetanhydrid 1.3-Dinitroimidazolidon-(2) (IV; n = 0) gebildet wird. IV entsteht gleichfalls aus II mit überschüssiger HNO<sub>3</sub>. Es kann dabei angenommen werden, daß II sich zunächst in III umlagert, woraus durch Abspaltung von N<sub>2</sub>O u. gleichzeitiger Aufnahme einer NO<sub>2</sub>-Gruppe IV entsteht. Nicht so glatt verläuft die Nitrierung von 2-Nitramino- $\Delta^2$ -1.3-diazacyclohexen (I; n = 1) u. 2-Nitramino- $\Delta^2$ -1.3-diazacyclohepten (I; n = 2). Erstgenannte Verb. wird von Mischsäure bei -20° bis +20° überhaupt nicht angegriffen, während überschüssige HNO<sub>3</sub> aus beiden Verbb. die cycl. Harnstoffe, 1.3-Dinitro-1.3-diazacyclohexanon-(2) (IV; n = 1) u. 1.3-Dinitro-1.3-diazacycloheptanon-(2) (IV; n = 2) entstehen läßt. IV (n = 1) bildet sich auch durch Nitrierung von 1.3-Diazacyclohexanon-(2). Da nichtcycl. Alkylnitroguanidine keine Dinitroderiv. geben, ist möglicherweise die größere Stabilität der cycl. Harnstoffe aus 1-Nitro-2-nitramino- $\Delta^2$ -diazacyclohexen (II; n = 1) u. 1-Nitro-2-nitramino- $\Delta^2$ -1.3-diazacyclohepten (II; n = 2) der Grund dafür, daß sie isolierbar sind. Beim Kochen des Nitrierungsprod. von I (n = 0) mit W. werden 97% innerhalb von 5 Min. zerstört. Es ist daher nicht geeignet als Sprengstoff, obgleich seine Sprengwrkg. hoch ist u. seine Brisanz der des *Cyclonits* im Stahlplattenvers. gleichkommt. Es ist indessen 2,8 mal empfindlicher gegen Schlag u. 1,6 mal empfindlicher gegen Reibung als *Cyclonit* u. muß daher als eine gefährliche Substanz angesehen werden! II (n = 0) gibt positiven FRANCHIMONT-Test mit N-Dimethylanilin (FRANCHIMONT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 16, [1897.] 226), während I (n = 0) ebenso wie Nitroguanidin darauf nicht ansprechen, wohl aber gibt I mit  $\alpha$ -Naphthylamin den Farbttest. II ist im Gegensatz zu I nicht amphoter u. kann nach dem Lösen in kalter verd. wss. NaOH beim Ansäuern unverändert zurückgewonnen werden. Andererseits ist II nach dem Lösen in kalter wss. NH<sub>3</sub> durch Ansäuern nicht unverändert zurückzugewinnen. Zunächst bildet sich wahrscheinlich ein Ammoniumsalz, das sich beim Ansäuern in eine beständige Verb. verwandelt, die in wss. NaOH u. sehr starken Säuren lösl. ist. Es wird auf Grund der Analyse angenommen, daß Anlagerung an der Doppelbindung des Imidazolinringes (im Original steht: „an der Amidin-Bindung“) erfolgt unter Bldg. von 1-Nitro-2-amino-2-nitraminoimidazolidin (V; R = R' = H). Beim Lösen von II (n = 0) in wss. n-Propylamin erfolgt keine Anlagerung



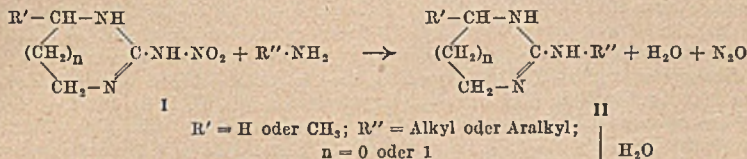
wie bei NH<sub>3</sub>, denn beim Ansäuern wird II regeneriert. Mit wasserfreiem n-Propylamin entsteht 1-Nitro-2-nitramino-2-n-propylaminoimidazolidin (V; R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = H), das sowohl in Säuren als auch in Basen lösl. ist u. zwecks Ausfällung zur optimalen Acidität

$p_H = 5$  gebracht werden muß. II ( $n = 0$ ) u. wasserfreies Di-n-butylamin bilden *1-Nitro-2-nitramino-2-dibutylaminoimidazolidin* (V;  $R=R' = C_4H_9$ ), das nach Lösen seines Dibutylammoniumsalzes in W. bei  $p_H = 1$  ausgefällt wird, das sich aber in 12% ig. HCl löst. A. u. Propanol-(1) liefern beim Kochen mit II *1-Nitro-2-nitramino-2-äthoxyimidazolidin* (VI;  $R = C_2H_5$ ) u. *1-Nitro-2-nitramino-2-propoxyimidazolidin* (VI;  $R = C_3H_7$ ); beide Verb. sind in Alkalilauge lösl. u. werden durch HCl aller Stärken bis zu 12% regeneriert. Neben VI ( $R = C_3H_7$ ) entstanden 10–15% I ( $n = 0$ ), das sich in 22% ig. Ausbeute auch beim Kochen von II ( $n = 0$ ) mit Isopropylalkohol bildet. Daraus geht hervor, daß durch Alkohololyse von II ( $n = 0$ )  $1NO_2$ -Gruppe eliminiert wird. Alle Additionsprodd. mit Alkoholen u. Aminen (V u. VI) haben 2 Charakteristika gemeinsam: 1. kann die Anwesenheit einer sek. Aminogruppe nicht durch Reagenzien wie Acetanhydrid, Benzoylchlorid, Phenylisocyanat,  $HNO_2$  oder  $HNO_3$  + Acetanhydrid nachgewiesen werden u. 2. gibt keine von ihnen einen FRANCHIMONT-Test, obwohl sie alle eine sek. Nitraminobindung enthalten. Man könnte geneigt sein; diese Passivität atomarer Behinderung zuzuschreiben, aber es wurden keine Anzeichen für die Existenz von geometr. Isomeren beobachtet, die eine Folge derartiger Behinderung hätte sein müssen.

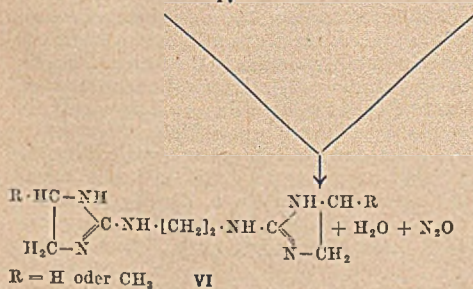
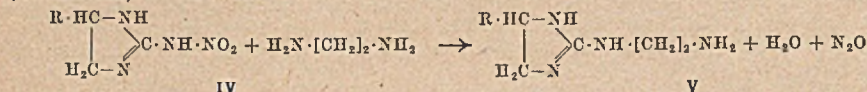
Versuche (alle FF. sind, wenn nicht anders angegeben, korr.): *symm. Di-n-butylguanidin*, aus Nitro-n-butylguanidin u. n-Butylamin nach der modifizierten Meth. von DAVIS u. ELDERFIELD (l. c.), E. 36,2°, Kp. 0,005 122–127°; Ausbeute 14,9%; Pikrat,  $C_{15}H_{24}O_7N_6$ , F. 123,5°; wird durch  $HNO_3$  in Acetanhydrid oder durch Mischsäure nicht nitriert. Ebenso verhält sich *symm. Triäthylguanidin*. — *1-Nitro-2-nitramino- $\Delta^2$ -imidazol*in (II;  $n = 0$ ),  $C_5H_5O_2N_5$ , aus 2-Nitramino- $\Delta^2$ -imidazol (I;  $n = 0$ ) bei der Nitrierung mit 99% ig.  $HNO_3$  + 96% ig.  $H_2SO_4$  bei –15° oder durch tropfenweises Eintragen von 99% ig.  $HNO_3$  in eine Lsg. von I ( $n = 0$ ) in Acetanhydrid + Essigsäure bei 25°, danach bei 40°, Krystalle aus Dioxan, F. 151–152° (Zers.); Ausbeute 63,1% bzw. 81,2%. Die Lsg. in heißem W. liefert beim Ansäuern II zurück; wird bei 21 Min. langem Kochen vollständig zerstört. — *1,3-Dinitroimidazol*id(2) (IV;  $n = 0$ ), aus I ( $n = 0$ ) u. 99% ig.  $HNO_3$  in Acetanhydrid bei 40° oder aus II ( $n = 0$ ) u. 99,3% ig.  $HNO_3$  in Acetanhydrid bei 45° oder aus *1-Nitro-2-amino-2-nitraminoimidazol*in (V;  $R=R' = H$ ) u. 99% ig.  $HNO_3$  in Acetanhydrid bei 0°, danach bei 50°, Krystalle aus Nitromethan, F. 216–217°; Ausbeute 86,4, 64,6 bzw. 26,5%. — *1,3-Dinitro-1,3-diazacyclohexan*-(2) (IV;  $n = 1$ ),  $C_4H_8O_5N_4$ , aus I ( $n = 1$ ) u. 99% ig.  $HNO_3$  in Acetanhydrid bei 25°, danach bei 40° oder aus *1,3-Diazacyclohexan*-(2) u. 99% ig.  $HNO_3$  bei 0° u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 50–55°, Krystalle aus 95% ig. A., F. 121–122° (unkorr.); Ausbeute 79,7 bzw. 86,8%. Vers. zur Nitrierung von I ( $n = 1$ ) mit Mischsäuren in verschied. Verhältnis bei –20° bis +20° scheiterten. — *1,3-Dinitro-1,3-diazacycloheptan*-(2) (IV;  $n = 2$ ),  $C_5H_8O_5N_4$ , aus 2-Nitramino- $\Delta^2$ -*1,3-diazacyclohepten* (I;  $n = 2$ ) u. 99% ig.  $HNO_3$  in Acetanhydrid bei 0°, später bei 60°, Krystalle aus 95% ig. A., F. 137,2–137,5° (unkorr.). — *1-Nitro-2-nitramino-2-äthoxyimidazol*in (VI;  $R = C_2H_5$ ),  $C_5H_{11}O_5N_5$ , bei 19std. Kochen von *1-Nitro-2-nitramino- $\Delta^2$ -imidazol*in (II;  $n = 0$ ) mit absol. A., Krystalle aus A., F. 133,6–134°; Ausbeute 33,5%. Gibt negativen FRANCHIMONT-Test mit Diäthylanilin. Liefert bei 15std. Aufbewahren mit 2 Äquivalenten Phenylisocyanat in Dioxan bei 25° 60% des Ausgangsmaterials zurück; bei 1std. Erhitzen des Gemisches auf 80–90° entstehen ölige Produkte. — *1-Nitro-2-amino-2-nitraminoimidazol*in (V;  $R=R' = H$ ),  $C_3H_8O_4N_6$ , aus II ( $n = 0$ ) u. wss.  $NH_3$  u. nachfolgendem Ansäuern bis  $p_H = 1$  mit verd. HCl, F. 184,8–185,3°; Ausbeute 83%. FRANCHIMONT-Test mit Diäthylanilin negativ. — *1-Nitro-2-nitramino-2-n-propoxyimidazol*in (VI;  $R = C_3H_7$ ),  $C_6H_{13}O_5N_5$ , Krystalle aus n-Propylalkohol, F. 124,5–125,5°. FRANCHIMONT-Test mit Diäthylanilin negativ. — *2-Nitramino- $\Delta^2$ -imidazol*in (I;  $n = 0$ ), entsteht in geringer Menge als Nebenprod. bei vorst. Rk. oder (in 28,6% ig. Ausbeute) aus II ( $n = 0$ ) beim Kochen mit Isopropylalkohol, Krystalle aus Dioxan, F. 221–222°. FRANCHIMONT-Test mit Diäthylanilin negativ. — *1-Nitro-2-nitramino-2-di-n-butylaminoimidazol*in (V;  $R=R' = C_4H_9$ ),  $C_{11}H_{24}O_4N_6$ , aus II ( $n = 0$ ) beim 2tägigen Aufbewahren mit Di-n-butylamin bei 25°, Krystalle aus Methanol + absol. Ac., F. 75,8–77,4°; Ausbeute 90,2%. FRANCHIMONT-Test mit Diäthylanilin negativ. — *1-Nitro-2-nitramino-2-propylaminoimidazol*in (V;  $R = C_3H_7$ ,  $R' = H$ ),  $C_8H_{14}O_4N_6$ , Krystalle aus Methanol, F. 124,8–125,7°; Ausbeute 79%. FRANCHIMONT-Test mit Diäthylanilin negativ. — Bei den Vers., das *Ag-Salz des Nitroguanidins* mit  $CH_3J$  in absol. A. in Rk. zu bringen, scheiterten; 49,4% Ausgangsmaterial wurden unverändert zurückgehalten. — *Dimethylnitramin*, aus Nitroguanidin beim Erhitzen mit überschüssigem Dimethylsulfat auf 73°, Nadeln, F. 56–57°; Ausbeute 7,2% (J. Amer. chem. Soc. 70. 3990–94. Dez. 1948. Toronto, Ontario, Univ., Chem. Labor.) 117.3505

A. F. Mc Kay, M. N. Buchanan und Gordon A. Grant, *Die Reaktion primärer Amine mit 2-Nitramino- $\Delta^2$ -1,3-diazacycloalkenen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die von MCKAY u. WRIGHT (C. 1948. II. 1074) beschriebenen 2-Nitramino- $\Delta^2$ -1,3-diazacycloalkene liefern beim Er-

hitzen mit prim. Aminen 2-Alkylaminoverbb. in Analogie zu der von DAVIS u. ELDERFIELD (vgl. vorst. Ref.) gefundenen Bldg. von symm. Dibutylguanidin aus N'-Nitro-N-butylguanidin u. Butylamin in Ggw. von Wasser. Andererseits entstehen aus N'-Nitro-N-methyl- u. N'-Nitro-N-äthylguanidin beim Erhitzen mit wss. Methylamin u. Äthylamin die entsprechenden Alkylharnstoffe. Bereits A. W. HOFMANN (Jahresber. Fortschr. Chem. 1861. 516) hatte gefunden, daß symm. Triäthylguanidinmonohydrat sich bei der Dest. in Äthylamin u. symm. Diäthylharnstoff zersetzt. Um daher die Bldg. cycl. Harnstoffe auszuschließen, wurden die 2-Nitramino-Δ<sup>2</sup>-1.3-diazacycloalkene (I) mit wasserfreien Aminen erhitzt; durch das bei der Rk. gebildete W. wird das entstandene Alkylaminodiazacyclo-



penten (II) teilweise hydrolysiert. Die 1.3-Diazacyclopentene (I; n = 0) zeigen geringere Tendenz zur Bldg. von cycl. Harnstoffderiv. als die 1.3-Diazacyclohexene (I; n = 1). Durch Anwendung eines großen Überschlusses des Amins (2–10 Moll.) wird die Hydrolyse zurückgedrängt. Während 2-Nitramino-1.3-diazacyclohexen-(2) (I; R' = H, n = 1) bei 8 Std. Kochen mit W. unverändert bleibt, liefert 4- (oder 6-) Methyl-2-benzylamino-1.3-diazacyclohexen-(2) in 58% ig. Ausbeute 4-Methyl-1.3-diazacyclohexanon-(2) (III; R' = CH<sub>3</sub>, n = 1). Wenn an Stelle der prim. Amine Diamine (z. B. Äthylendiamin) mit Nitraminodiazacycloalkenen umgesetzt werden, erhält man 2 Produkte. Aus 2-Nitramino-4- (oder 5-) methyl-1.3-diazacyclopenten-(2) (IV; R = CH<sub>3</sub>) wurden beim Erhitzen mit Äthylendiamin N-[4- (oder 5-) methyl-1.3-diazacyclopenten-(2)-yl-(2)-äthylendiamin (V; R = CH<sub>3</sub>) u. N,N'-Bis-[4- (oder 5-) methyl-1.3-diazacyclopenten-(2)-yl-(2)-äthylendiamin (VI; R = CH<sub>3</sub>) gebildet. 2-Nitramino-1.3-diazacyclopenten-(2) (IV; R = H) gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylendiamin nur N-[1.3-Diazacyclopenten-(2)-yl-(2)-äthylendiamin (V; R = H).



Versuche: Die nachst. beschriebenen 2-Alkylamino-Δ<sup>2</sup>-1.3-diazacyclopentene wurden dargestellt durch Erhitzen von 2-Nitramino-1.3-diazacyclopenten-(2) mit 1,1 bis 4 Moll. prim. Amin in sd. Xylol: 2-Butylamino-1.3-diazacyclopenten-(2), Kp.<sub>0,5</sub> 140°; Ausbeute 97,5%; Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 173–174°. — 2-Isobutylamino-1.3-diazacyclopenten-(2), Kp.<sub>0,5</sub> 144°; Ausbeute 96,0%; Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 181–182°. — 2-Amylamino-1.3-diazacyclopenten-(2), Kp.<sub>0,1</sub> 158°; Ausbeute 96%; Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 154 bis 155,5°. — N-α-Naphthyl-N'-[1.3-diazacyclopenten-(2)-yl-(2)-äthylendiamin, aus IV u. N-α-Naphthyläthylendiamin in heißem Xylol, Krystalle aus 95% ig. A., F. 175°; Ausbeute 80,6%; Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, tiefrote Nadeln aus W., F. 144,8–145,6°. — 2-β-Phenäthylamino-1.3-diazacyclopenten-(2), beim Erhitzen von 1 Mol IV u. 2 Mol β-Phenäthylamin, helles Öl, erstarrt beim Abkühlen, Kp.<sub>1,0</sub> 215°; Ausbeute 94,2%; Pikrat, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, Krystalle aus W., F. 186,4–186,9°. — 2-Benzylamino-1.3-diazacyclopenten-(2), farbloses Öl, erstarrt beim Abkühlen, Kp.<sub>1,0</sub> 195°; Ausbeute 97,0%; Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, Krystalle aus W., F. 150,5–151,5°. — 4- (oder 5-) Methyl-2-butylamino-1.3-diazacyclopenten-(2), Kp.<sub>1,0</sub> 175°; Ausbeute 94,7%; Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 136–137°. — 4- (oder 5-) Methyl-2-isobutylamino-1.3-diazacyclopenten-(2), Kp.<sub>0,69</sub> 133°; Ausbeute 99,0%; Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 137–138°. — 4- (oder 5-) Methyl-2-amylamino-1.3-diazacyclopenten-(2), Ausbeute 98,0%; Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 142–143°. — 2-Benzylamino-1.3-diazacyclohexen-(2) (II; R' = H, R'' = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n = 1), beim Erhitzen von 0,5 Mol 2-Nitramino-1.3-diazacyclohexen-(2) (I; R' = H, n = 1) mit 1,6 Mol Benzylamin, Kp.<sub>0,1</sub> 165–172°; Ausbeute

77,5%; *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, kryst. aus W. in Nadeln vom F. 147—148° u. F. 159—159,5°; beide Formen werden beim Umkrystallisieren aus W. teilweise in die andere Form umgewandelt. — *1.3-Diazacyclohexanon-(2)* (III; R' = H, n = 1), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Krystalle aus 95% ig. A., F. 265—266°; *Pikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, Krystalle aus W., F. 190—191°. — *1.3-Dinitro-1.3-diazacyclohexanon-(2)*, aus vorst. Harnstoff durch Nitrierung nach MCKAY u. WRIGHT (s. vorst. Ref.), F. 120—121°; Ausbeute 86,0%. — *2-β-Phenäthylamino-1.3-diazacyclohexen-(2)*, neben 11,2% III (R' = H, n = 1) aus I (R' = H, n = 1) u. β-Phenäthylamin beim Erhitzen; Ausbeute 76,6%; *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, Krystalle aus W., F. 198,5—199,5°. — *4-(oder 6-)Methyl-2-[γ-diäthylaminopropylamino]-1.3-diazacyclohexen-(2)* (II; R' = CH<sub>3</sub>, R'' = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, n = 1), aus 0,15 Mol 2-Nitramino-4-(oder 6-)methyl-1.3-diazacyclohexen-(2) (I; R' = CH<sub>3</sub>, n = 1) beim Erhitzen mit 0,40 Mol γ-Diäthylaminopropylamin zum Sieden neben 18,7% *4-Methyl-1.3-diazacyclohexanon-(2)* (III; R' = CH<sub>3</sub>, n = 1, F. 202—205°), zähes Öl, Kp.<sub>1,0</sub> 180°; Ausbeute 78,2%; *Dipikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>N<sub>10</sub>, Krystalle aus W., F. 141—142°. — *4-(oder 6-)Methyl-2-benzylamino-1.3-diazacyclohexen-(2)*, hellgelbes zähes Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 172—175°; Ausbeute 92,0%. Liefert bei 8std. Kochen mit 37% ig. A. 58% *4-Methyl-1.3-diazacyclohexanon-(2)* (Krystalle aus A. + Ae. u. nachfolgender Sublimation im Vakuum, F. 200 bis 204°); *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 128,7—129°. — *4-(oder 6-)Methyl-2-β-phenäthylamino-1.3-diazacyclohexen-(2)*, neben 18,46% III (R' = CH<sub>3</sub>, n = 1) analog vorst. Verb., zähes gelbes Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 180°; Ausbeute 76,0%; *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, Krystalle aus W., F. 175,5 bis 176,5°. — *4-(oder 6-)Methyl-2-β-oxyäthylamino-1.3-diazacyclohexen-(2)*, analog vorst. Verb., Kp.<sub>0,1</sub> 180°; Ausbeute 98,0%; *Pikrat*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, Krystalle aus W., F. 135,4 bis 136°. — *N-[1.3-Diazacyclopenten-(2)-yl-2]-äthylendiamin* (V; R = H), beim Eintragen von 0,05 Mol IV (R = H) in 0,5 Mol Äthylendiamin bei 80—90°, Krystalle, Kp.<sub>0,7</sub> 188 bis 191°; Ausbeute 78,1%; *Dipikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>14</sub>N<sub>10</sub>, Krystalle aus W., F. 199—200°. — *N-[4-(oder 5-)Methyl-1.3-diazacyclopenten-(2)-yl-2]-äthylendiamin* (V; R = CH<sub>3</sub>), durch portionsweises Eintragen von 0,278 Mol *2-Nitramino-4-(oder 5-)methyl-1.3-diazacyclopenten-(2)* (IV; R = CH<sub>3</sub>) in 3,33 Moll. Äthylendiamin bei 80—90°, Kp.<sub>0,05</sub> 184—187°; Ausbeute 71,9%; *Dipikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>14</sub>N<sub>10</sub>, Krystalle aus W., F. 200—201°. — *N,N'-Bis-[4-(oder 5-)methyl-1.3-diazacyclopenten-(2)-yl-2]-äthylendiamin*, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Krystalle, orangefarbene Fl., Kp.<sub>0,2</sub> 250—260°; Ausbeute 17,0%; *Dipikrat*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>N<sub>12</sub>, Krystalle aus W., F. 228—229°. — *4-(oder 6-)Methyl-2-nitramino-1.3-diazacyclohexen-(2)* (I; R' = CH<sub>3</sub>, n = 1) wird nach 10std. Kochen mit W. zu 88% unverändert zurückgewonnen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 766—70. März 1949. Kingston, Ontario, Queens Univ., Dep. of Chem. u. Montreal, Ayerst, McKenna and Harrison Ltd., Res. and Biol. Labor.) 117.3505

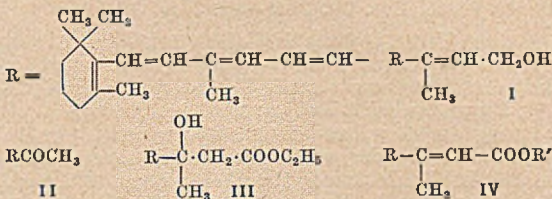
J. Baddiley, A. M. Michelson und A. R. Todd, *Synthese von Adenosintri-phosphorsäure*. Der bei der Synth. von Adenosindiphosphorsäure (vgl. J. chem. Soc. [London] 1947. 648) gewonnene rohe Ester von *Adenosin-5'-tribenzylpyrophosphorsäure* (I) enthielt beträchtliche Mengen von *Adenosin-5'-dibenzylpyrophosphorsäure* (II). Durch Behandlung mit N-Methylmorpholin u. Fällung mit AgNO<sub>3</sub> wurde I vollständig in das Ag-Salz von II verwandelt. Dieses reagierte mit Dibenzylphosphorsäurechlorid unter Bldg. eines gelben Harzes, das durch Hydrolyse in wss. Dioxan *Adenosin-5'-triphosphorsäure* (III) lieferte u. als Ba-Salz gefällt wurde. Das Rohprod. bestand zu ca. 40% aus III, neben *Adenosindiphosphorsäure* u. Pyrophosphorsäure. Reinigung mittels Acridin u. der Hg-Salze. Triacridinsalz, F. 209°. Das synthetisierte III zeigte dieselbe biol. Wirksamkeit wie natürliches III. (Nature [London] 161. 761—62. 15/5. 1948. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) 248.3550

Yves-René Naves, *Über die optisch inaktiven Oxalsäurementholester*. Veresterung von *dl-Menthol* mit *Oxalsäure* führt zu 2 opt.-inakt. Prodd. (α- u. β-*Oxalat*; vgl. NAVES u. KORPI, Helv. chim. Acta 30. [1947.] 1219 u. PRELOG u. MEYER, C. 1949. I. 67). Die Mischschmelzpunktskurve zeigt, daß Mischungen von *rac. Oxalsäurementholester* u. *meso-Oxalsäure-(+)-menthol(-)-mentholester* vorliegen. F. des Eutektikums 88—88,5° (Helv. chim. Acta 31. 1209. 2/8. 1948. Vernier-Genf, L. Givaudan & Cie., S. A. Laborr. de recherches.) 320.2172

Otto Schwarzkopf, H. J. Cahnmann, Arnold D. Lewis, John Swidinsky und H. M. Wüest, *Zur Synthese des Vitamins A*. I. Mitt. *Eine neue Methode zur direkten Darstellung von Vitamin A von hoher biologischer Wirksamkeit*. Gegenüber den Verff. von ISLER (C. 1948. I. 103) u. ARENS u. VAN DORP (C. 1948. I. 471) konnten Vff. die Synth. des *Vitamins A* (I) wesentlich verbessern. Sie kondensierten das Keton (II), C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O, mit Bromessigsäureäthylester u. Zn nicht direkt zum *Vitamin A-Säureester* IV, sondern isolierten den C<sub>20</sub>-Oxyester III mit 97% Ausbeute. Mittels p-Toluolsulfonsäure wurde III zu IV dehydratisiert. IV konnte dann durch LiAlH<sub>4</sub> zu I red. werden. Reiner Methylester IV lieferte ohne

Reinigung 95%ig. I mit 95% Ausbeute. Die Hochkonzentrate wurden durch UV-Spekt., CARR-PRICE-Rk. u. biol. Auswertung charakterisiert.

Versuche: Alle Verss. wurden bei künstlicher Beleuchtung u. unter N<sub>2</sub> ausgeführt. 3.7-Dimethyl-3-oxo-9-[1'.1'.3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-nonatrien-(4.6.8)-säureäthylester (III), C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, durch Einw. von Bromessigsäure-äthylester auf II in Bzl. in Ggw. von aktiviertem Zn u. einem Jodkry.



RCOCH<sub>3</sub> II  $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  III  $\text{R} - \text{C} = \text{CH} - \text{COOR}'$  IV

stall, Zers. nach 30 Min. Erhitzen mit 2 n Essigsäure, UV-Maximum 290  $\mu$ m, mol. Extinktionskoeff. (E) = 28050. — 3.7-Dimethyl-9-(1'.1'.3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2')-nonatrien-(2.4.6.8)-säureäthylester (IV; R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Ester in Bzl. durch 5 std. Kochen mit trockener p-Toluolsulfonsäure, rotes Öl, an schwach akt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert u. mit Bzl. eluiert, 58–60% Ausbeute, ein UV-Maximum nur bei 347  $\mu$ m, E = 44500. — Vitamin A (I), C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O, durch Einrühren einer auf – 65° gekühlten Lsg. von 0,42 Mol LiAlH<sub>4</sub> in Ae. in eine Lsg. von IV in Ae. unterhalb – 60°, nach 1 std. Stehen bei – 30° Zers. mit Essigester u. gesätt. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. bei 20°, orangerothes zähes Öl von 55–75% Reinheit, UV-Maximum 326–329  $\mu$ m, E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup> = 1195; Acetat, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, aus I in Ae. u. Pyridin u. Acetylchlorid bei höchstens 10°, nach 1 Stde. bei 5–10° mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verrührt, orangerotes Öl, UV-Maximum 328  $\mu$ m, E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup> = 1070. — Methylester (IV; R' = CH<sub>3</sub>), C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus I u. Diazomethan, zähes Öl, UV-Maximum 354–355  $\mu$ m, E = 43600 (Hexan); hieraus mit LiAlH<sub>4</sub> I, 95% Ausbeute, UV-Maximum 325  $\mu$ m, E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup> = 1646, entsprechend 95% Reinheit, F. 53–56°. Mischprobe mit Naturprod. unverändert. (Helv. chim. Acta 32, 443–52. 15/3. 1949. New York, Warner Inst. for Therapeutic Res.) 402.4000

Peter P. T. Sah, T. C. Daniels, K. K. Chen und E. C. Kleiderer, *Derivate des Bis-(4-aminophenyl)-sulfons*. I. Mitt. *Vitamin C-Derivate des Bis-(4-aminophenyl)-sulfons und verwandter Sulfadrogen*. Zur Herabsetzung der tox. Wrkg. unter weitgehender Erhaltung der biol. Eigg. des bisher als Droge nicht direkt benutzten *Bis-(4-aminophenyl)-sulfons* stellten Vff. das Vitamin C-Deriv., C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S, F. 163–165° (Zers.), Plättchen aus Methanol u. Chlf., her. Die Kondensation erfolgte in sd. Methanol, die Verb. wurde mit Chlf. ausgefällt unter Verwendung bes. gereinigter u. entfarbter Ausgangsubstanzen. Die Giftigkeit der Verb. betrug nur 1/30 der des angewandten Sulfons, während die biol. Wirksamkeit sehr hoch bleibt. — Hergestellt wurden weitere folgende Vitamin C-Deriv. (I), die aus Methanol + Chlf. kryst. erhalten wurden: I des *Sulfanilamids*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 153–154°, Plättchen. — I des *Sulfathiazols*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, F. 170–171° (Zers.), Plättchen. — I des *Sulfamerazins*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S, F. 215–220° (Zers.), Prismen aus einer Mischung von Methanol, Chlf. u. Aceton. — I des *Sulfaganinids*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S, Nadeln u. schmale Plättchen, F. 238–240° (Zers.). — I des *Sulfadiazins*, F. 238–240° (Zers.), Nadeln aus einer Mischung von Methanol, Chlf. u. Aceton. — I des *Sulfaacetamids*, F. 185 bis 186° (Zers.), dünne Plättchen. — I des *Sulfapyridins*, F. 188–189° (Zers.), gelbe Prismen. — I des *Sulfapyrazins*. — Vff. berichten weiter über die physiol. Eigg. der erhaltenen Verbb. u. regen die Unters. des Kondensationsprod. von *Formaldehyd* u. *Sulfathiazol* an im Hinblick auf die Wrkg. gegen die asiat. Cholera. Die Kondensation von Zuckersäuren, namentlich *d-Gluconsäure* u. *d-Galaktonsäure*, in der Lactonform mit Sulfon u. Sulfadrogen ergab schlechte Ausbeuten u. schwer zu reinigende Produkte. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 118–24. Febr. 1949. San Francisco Calif., Univ., Med. School and Coll. of Pharmacy u. Indianapolis, Indiana, Eli Lilly & Co.) 498.4000

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>1</sub>. Allgemeine Biologie und Biochemie.

John R. Hogness, Lloyd J. Roth, Edgar Leifer und Wright H. Langham, *Die direkte quantitative Bestimmung von <sup>14</sup>C in biologischem Material*. Es wird eine einfache Meth. entwickelt, bei der die zu untersuchende radioakt. biol. Fl. auf einen Kupferteller von 5 cm Durchmesser gebracht wird, anschließend wird getrocknet, eventuell kann dann nochmals neue zu untersuchende Fl. auf den Teller gegeben werden, bis genügend Substanz vorhanden ist, um die Radioaktivität zu bestimmen. Bei dieser Meth. ist es unbedingt erforderlich, zunächst eine Eichkurve aufzunehmen für jede biol. Fl., die untersucht werden soll, u. für das entsprechende Isotop. Wichtig ist es zu beachten, daß bei der Zählung der radioakt. Partikelchen eine Abhängigkeit von dem Material des Tellers

besteht, u. zwar nimmt die Rückstrahlung zu mit der Atomnummer des benutzten Materials. In der vorliegenden Arbeit wird oberflächlich oxydiertes Kupfer verwendet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3840—42. Nov. 1948.) 458.4102

Jean Verne, *Giftempfindlichkeit und Giftgewöhnung von in vitro kultivierten Zellen*. Vf. benutzt als Kriterien zur Beurteilung von Giftwrkg. auf Zellkulturen die Geschwindigkeit der Zellteilungen sowie Veränderungen im Cyto- u. Karyoplasma. Metalle wie Cu, Ag, Mg wirken auf 2 Weisen: 1.) Durch Auslg. eines oligodynam. Effektes, d. h. Verlangsamung des Gewebswachstums (vorwiegend physikal. Ursache). 2.) Durch Bldg. lösl. Salze mit zell- oder gewebeeigenen Substanzen, die dann schädigend wirken (chem. Ursache). Die Toxizität von Metallionen gegen verschied. Organgewebe ist recht unterschiedlich. So wird z. B. Nervengewebe bereits durch wesentlich geringere Giftkonz. geschädigt als Bindegewebe (Fibroblasten). Andererseits besteht kein Unterschied in der Giftresistenz morpholog. gleicher Gewebe, die aber von verschied. Tierarten stammen. Im allg. ist die Giftempfindlichkeit der Gewebe *in vitro* geringer als im Gesamtorganismus. Nur Nervengewebe verhält sich *in vitro* etwa wie *in vivo*. — Zn, Co u. Ni sowie Colchicin dagegen wirken auf Gewebe *in vitro* stärker tox. als auf Gewebe im intakten Körper. Atropin wirkt *in vivo* u. *in vitro* gleich. Leber- u. Nierenzellen *in vitro* gegen Cu- u. Pb-Salze noch empfindlicher als Nervenzellen. Fibroblasten sind von allen Geweben am resistentesten. Werden Zellkulturen in schwach konz. Lsg. von Kupfersalzen, Dinitrophenol, Atropin oder As-Verbb. gehalten, so kann man sie an das jeweilige Gift gewöhnen: Bereits nach 48 Stdn. steigt die Gifttoleranz erheblich an, so daß Konz. ohne Störungen ertragen werden, die an Kontrollkulturen sicheres Absterben bewirken. Nach einer Reihe von Teilungen verliert die Zelle diese Gifffestigkeit; die Gewöhnung ist eine erworbene Eig., die nicht vererbt wird. Werden Zellkulturen an Opiumalkaloide gewöhnt, so können „Abstinenzerscheinungen“ beobachtet werden: Die an das Alkaloid gewöhnten Zellen sterben ab, wenn man sie in alkaloidfreies Milieu bringt. (J. Physiol. [Paris] 40. Nr. 2. 1—21. 1948. Paris, Univ., Labor. de Biol. médicale.) 484.4150

E. A. Cooper and S. D. Nicholas, *Aids to Biochemistry*. 4th ed. London: Baillière, Tindall and Cox. 1948. (244 S.) 5 s.

G. Krieger, *Medizinische Bücherkunde und Bibliotheksbenutzung*. (Ein Grundriß für Studierende und Ärzte.) 2. Aufl. Leipzig: J. A. Barth. 1948. (63 S.) DM 3,90.

Walter Volgt, *Medizinische Bibliographie. Buch- u. Zeitschriften-Erscheinungen 1946—1948*. Hannover: Schmorl & von Seefeld. 1949. (68 S.) 8°. DM 4,—.

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

Nathan O. Kaplan und Fritz Lipmann, *Bestimmung und Verteilung von Coenzym A*. Coenzym A (I) ist nach LIPMANN u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 160. [1945.] 173; 167. [1947.] 869) ein Deriv. der *Pantothensäure*. Sein Nachw. gelingt dadurch, daß Taubenleberextrakt bei Autolyse seine Fähigkeit zur Acetylierung von Sulfanilamid verliert, sie aber durch I wiedererlangt. I wird erhalten durch rasches Kochen frisch zerkleinerter Leber von Tauben, Ratten oder Kaninchen mit 3 Voll. W.; hieraus erhält man ein Trockenpräp. durch Fällen mit der 10fachen Menge Aceton nach Einstellen auf pH 2 (mittels HCl). I kommt in allen lebenden Organismen vor. Die höchsten Werte fanden sich in Leber, in *Clostridium butylicum* u. in *Proteus morganii*. (J. biol. Chemistry 174. 37—44. Mai 1948. Boston, Harvard Med. School.) 256.4210

D. Mark Hegsted und Fritz Lipmann, *Der Gehalt an Pantothensäure von Coenzym A im Versuch mit Kücken*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei peritonealer Verabreichung von Coenzym A an Kücken ist die Wrkg. dem Geh. an freier Pantothensäure proportional. Bei oraler Verabreichung werden dagegen nur 61% der theoret. Aktivität gefunden. Reine Pantothensäure allein ist in beiden Verss. gleich wirksam. (J. biol. Chemistry 174. 89—92. Mai 1948. Boston, Harvard Med. School.) 256.4210

J. N. Hunt, *Vorkommen eines peptischen Antagonisten im Magensaft: seine Bedeutung bei der Bestimmung der proteolytischen Wirksamkeit des Magensaftes*. BUCHER, GROSSMAN u. IVY (Gastroenterologia [Basel] 5. [1945.] 501) beschrieben die Existenz eines Komplexes aus Pepsin + Pepsin-Hemmkörper im menschlichen Magensaft, der bei Verdünnung dissoziiert. Vf. konnte die Existenz dieses Komplexes nicht bestätigen. Es wird versucht, diese Verschiedenheit der Befunde zu erklären. (J. Physiology 107. 365—71. Juni 1948. London, S. E. 1, Guy's Hosp. Med. School.) 256.4210

Otto Schales, Anne M. Suthon, Regina M. Roux, Elizabeth Lloyd und Selma S. Schales, *Hemmung der enzymatischen Proteolyse*. I. Mitt. *Beobachtungen mit Carbonylgruppenreagenzien; Einfluß von Hydrazin auf peptische Proteolyse*. Untersucht wird die in der Literatur mehrfach u. mit widersprechenden Ergebnissen untersuchte Frage nach dem

Vork. solcher Gruppen in proteolyt. Enzymen, welche nicht Bestandteile der üblichen Aminosäuren sind. Zunächst wird der Einfl. von Carbonylgruppenreagenzien studiert. Die Spaltung von Hühnereiweiß durch *Trypsin*, *Pepsin* (I) u. *Papain* wird durch kleine Mengen von Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin oder Hydrazin gehemmt. I wird außerdem gehemmt durch Bisulfit, Dimedon sowie durch GIRARDS Reagens T, nicht aber durch Thioglykolsäure. — Bisulfit wirkt auf Trypsin u. Papain aktivierend. Daß Dimedon auf diese Enzyme ohne Einfl. war, kann auch auf Verwendung einer zu geringen Konz. beruhen. — Bei Einw. von I auf Hühnereiweiß besteht keine lineare Beziehung zwischen den Reaktionskonstanten erster Ordnung u. dem Logarithmus der Konz. von Hydrazin. Die Hemmung scheint nicht dem kompetitiven Typus anzugehören. — Hemmung von I durch Hydrazin erfolgt auch bei Einw. auf Rinderalbumin, Casein oder Carbobenzoxylglutaminyltyrosin. — Endgültige Schlüsse über den Mechanismus der Hemmung konnten noch nicht gezogen werden. (Arch. Biochemistry 19. 110—32. Okt. 1948. New Orleans, Tulane Univ., Dep. of Biochem.) 256.4210

M. Brenner und V. Kocher, *Über die Einwirkung von Pankreasfermenten auf dl-Methioninisopropylester*. WARBURG (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 48. [1906.] 205) hat gefunden, daß bei Einw. von Pankreasferment auf Äthyl- oder n-Propylester des dl-Leucins unter asymm. Verseifung l-Leucin sowie unveränderter d-Leucinester erhalten wird. In gleicher Weise erfolgt bei Einw. von käuflichen Pankreaspräp. auf den Isopropylester von dl-Methionin eine asymm. Verseifung unter Freisetzen von l-Methionin. Unter bestimmten Bedingungen (100 Teile Ester + 2 Teile Ferment + 5 Teile W.; 38°; 15—20 Stdn.) sind in dem in Ae. unlösl. Reaktionsprod. neben  $\frac{2}{3}$  freiem l-Methionin noch peptidartige Verb. nachweisbar. (Experientia [Basel] 4. 73. 15/2. 1948. Basel, Univ.) 256.4210

Hugo Gontarski, *Ein Vitamin C oxydierendes Ferment der Honigbiene*. Das Sekret der Pharynxdrüsen der Honigbiene, das als Futtersaft bei der Ernährung der Larven dient, enthält ein Enzym, welches kräftig die Ascorbinsäure (I) oxydiert. Dieses ist auch im natürlichen Honig enthalten u. ist wahrscheinlich ident. mit dem früher gefundenen, die Glucose oxydierenden Ferment. — Eine mit Vitamin versetzte Zuckerlsg. verliert kurze Zeit nach der Verfütterung ihren Geh. an Vitamin C. (Die Autoxydation der I in 50%ig. Lsg. von Saccharose ist unerheblich.) Natürlicher Bienenhonig kann infolgedessen keine I enthalten. — Es ist noch nicht geklärt, ob im Nektar etwa Inhibitoren enthalten sind, welche die Oxydation von I verhindern können. Unbekannt ist auch, ob die enzymat. Oxydation der I irreversibel ist. (Z. Naturforsch. 3b. 245—49. Juli/Aug. 1948. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für Bienenkunde.) 256.4210

George H. Warren, Edwin C. Williams, Harvey E. Alburn und Joseph Seifster, *Rous-Sarkom der Hühner als Quelle für Hyaluronsäure*. Hyaluronsäure (I) wurde nach der Meth. von HADIDIAN u. PRIDE (vgl. C. 1948. II. 329) aus 17 Tage alten ROUS-Sarkomen von Hühnern isoliert. Die Ausbeute war bei gleichem Reinigungsverf. die gleiche wie aus Nabelschnur, doch gab letztere ein reineres Produkt. Trotzdem ließen sich beide Präp. gut zur Best. von *Hyaluronidase* (II) verwenden, da der Unterschied in den Messungsergebnissen bei verschied. Konz. von II stets linear blieb. Vff. machen quantitative Angaben über die optimalen Konz. für II u. die beiden I-Präparate. (Arch. Biochemistry 20. 300—04. Febr. 1949. Philadelphia, Pa., Wyeth Inst. of Applied Biochem.) 273.4210

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

Käthe Voderberg, *Zum Nähr- und Wirkstoffbedarf von Coprinus lagopus*. *Coprinus lagopus* (I) gedeiht nicht in Mistdekokt-Agar, auch nicht in Glaswolle, Kieselgel oder ähnlichen Substanzen, wenn sie mit Mistdekokt getränkt sind. Dagegen findet man gutes Wachstum auf Stroh, Fließpapier, Sägespänen oder in den anfangs genannten Substraten nach Zusatz von Strohstaub. Der Pilz ist also eng an die Cellulosebestandteile seines natürlichen Nährbodens angepaßt u. vermag nicht auf einfachen Kohlenhydraten zu gedeihen. — Als N-Quelle können dienen: alle organ. u. anorgan. N-Verbb., bes. Pepton. Es wird auch vermutet, daß I mit Bakterien vergesellschaftet ist, von denen er organ. N-Verbb. gewinnen kann. — Aneurin stellt für sich allein nicht ein Vitamin für I dar. Die fördernde Wrkg. von Hefe auf das Wachstum ist auf andere Bestandteile der Hefe zurückzuführen. — Gegen *Sulfonamide* sind die Kulturen (im Gegensatz zu niederen Pilzen) ebenso empfindlich wie Bakterien. Daraus wird die Vermutung abgeleitet, daß man I nicht direkt, sondern die mit ihm vergesellschafteten Bakterien durch Zugabe der Sulfonamide schädigt. Zum gleichen Schluß führt die Unters. des verschiedenartigen Erhitzens der Nährböden. (Z. Naturforsch. 3b. 272—79. Juli/Aug. 1948. Greifswald, Univ., Botan. Inst.) 256.4310

**M. R. Pollock**, *Ungesättigte Fettsäuren im Wattebausch*. Im Verlaufe einer Unters. über Diphtheriebakterien (I) konnte festgestellt werden, daß das geringe Wachstum auf Nähr-Agar-Agar durch Zusatz von 0,2 Holzkohle zum Agar-Agar verhindert wird. Durch Hinzufügen von Ölsäure, Linol- oder Linolensäure im Überschuß ließ sich die wachstumshemmende Wrkg. der Holzkohle wieder aufheben. An Hand von Verss. wurde gezeigt, daß die Anwesenheit dieser Fettsäuren als Wachstumsfaktor von Bedeutung ist. Es scheint, daß für das Wachstum von I auf dem Bausch die in der Baumwolle enthaltene Fettmenge genügt. In den in den Laborr. gebräuchlichen Bauschen konnte mittels Methanolextraktion 0,12% PAe. lösl. Fett festgestellt werden. Diese Erscheinung wurde mit der Beobachtung in Zusammenhang gebracht, daß säurefrei gewaschene u. mit sterilisiertem Bausch aus Watte verschlossene Flaschen oder Reagensröhren auf der Innenwand eine Fetthaut zeigten. Diese trat nicht auf, wenn der Bausch vorher extrahiert wurde. Dementsprechend wurden auch beim Arbeiten mit I unter Verwendung von extrahierten Bauschen in Abwesenheit von Oleaten keine Bakterien an der Oberfläche der Faser festgestellt. Die Verss. fielen im Gegensatz hierzu bei Verwendung von gewöhnlichen Bauschen positiv aus. Dies Verh. gestattete, I als Test-Organismus für eine orientierende Feststellung der wachstumsfördernden Wrkg. der Fettextrakte aus Bauschen zu verwenden. Weitere Einzelheiten hierüber werden beschrieben. (Nature [London] 161. 853. 25/5. 1948.) 104.4320

**B. L. Issatschenko**, *Die Errungenschaften und Aufgaben der sowjetischen Mikrobiologie*. Bericht über die Arbeit der sowjet. Mikrobiologen seit 1918 auf dem Gebiete der Bodenbakterien. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 18. Nr. 5. 18—27. Mai 1948.) 424.4325

**Gerd Bendz**, *Ein antibiotischer Wirkstoff aus Marasmius graminum*. Vorläufige Mitt. über einen aus Kulturlsgg. von *Marasmius graminum* durch Wasserdampfdest. i. V. bei 25° erhaltlichen, gegen *Staph. aureus* wirksamen Stoff, der sich aus dem gelben Destillat mit Ae. oder CHCl<sub>3</sub> extrahieren läßt. Aus W. oder Ligroin rote Krystalle, F. 84,5°, schlecht lösl. in W., mit Alkali Violettfärbung. (Acta chem. scand. 2. 192. 1948. Upsala, Univ.) 107.4340

**Pierre Limasset, Francis Leviell und Maurice Sechet**, *Einfluß eines synthetischen Phytohormons auf die Entwicklung des Kartoffelvirus X und Y beim Tabak*. Mehrere Tabakvarietäten wurden mit Virus X u. Y infiziert u. vor, gleichzeitig mit u. nach dieser Behandlung mit Lsgg. von 2-Methyl-4-chlorphenoxy- u. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure 1:10000 besprüht. Es wird dadurch weder die Infektion verhindert noch das Virus zerstört, jedoch seine Vermehrung vollständig ausgeschlossen. Die Wrkg. ist in allen Fällen jedoch nur temporär u. am stärksten, wenn die Infektion u. die Hormonbehandlung gleichzeitig erfolgen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 643—45. 27/9. 1948.) 121.4374

**Erich Traub und Bernhard Schneider**, *Züchtung des Virus der Maul- und Klauenseuche im bebrüteten Hühnerei*. (Vgl. auch C. 1947. 996.) Nach Beschreibung der Verss. anderer Autoren, die bisher vergeblich versucht haben, das Maul- u. Klauenseuchevirus (MKS) auf Eiern zu züchten, werden die eigenen Arbeitsmethoden beschrieben (Durchführung der Passagen, Behandlung der Eier, Infektionsprüfungen an Meerschweinchen u. Rind, Titrationsvers.), die zu einer erfolgreichen Züchtung des MKS an Hühnereiern führten. Es wurden erst 4 Wechselpassagen Meerschweinchen/Ei, hierauf eine direkte Eipassage durchgeführt. Als Ausgangsmaterial diente hierbei ein Gemisch von 10 verschiedenen Stämmen des MKS. Die Übertragung von Ei zu Ei erfolgt von der Chorioallantois der durch 9 Tage bei 37,6° bebrüteten Hühnereier. Der Embryo stirbt nach 24—48 Std., worauf das MKS-Virus aus der Chorioallantois, dem Embryo u. der Ei-Fl. erhalten wird. Nach Filtration durch BERKELAND-Kerzen oder einer vorherigen Sterilitätsprobe konnte auch dieses Material weiter verimpft werden. Passagendauer von 48—72 Stunden. Die Vermehrung des MKS-Virus ist sehr regelmäßig: Der Titer betrug nach der 22. Eipassage 10<sup>-5</sup>. Serolog. Unterss. zeigen, daß von den 10 ursprünglich geimpften Stämmen nur der Standardstamm A sich weiterpflanzte. Doch konnte eine gewisse Veränderung des A-Stammes insofern festgestellt werden, als seine hochgradige Pathogenität für das Meerschweinchen nach der 22. Passage abgenommen u. das Virus selbst Veränderungen in serolog. Hinsicht erlitten hat. Hingegen hat die Infektiosität des Stammes gegenüber dem Rind nach 15 Passagen sogar noch zugenommen. (Z. Naturforsch. 3b. 178—87. Juni 1948. Insel Riems bei Greifswald, Forschungsanstalt für Tierseuchen.) 321.4374

**C. H. Carlisle und Katharina Dornberger**, *Einige Röntgenmessungen an Einkrystallen des Tomaten-„bushy-stunt“-Virus*. Es wurden mit einer 50 kW-Cu-Röntgenröhre Aufnahmen hergestellt an in sehr schönen isotropen Rhombendodekaedern kristallisierenden Einkrystallen von Tomaten-„bushy-stunt“-Virus, u. zwar in feuchtem u. trockenem Zustand bei feststehendem Krystall. Es wurde gefunden, daß die Krystalle ein raumzentriert-kub. Gitter bilden mit einer Würfelkantenlänge von 386 Å für den feuchten



Krystall u. 314 Å für den trockenen Krystall. Infolge der großen Elementarzelle sind viele Krystallograph. Ebenen in dem feststehenden Krystall in einer Lage, um die monochromat. Röntgenstrahlen zu reflektieren; man erhält deshalb einen Film, der konzentr. Ringe von diskreten Reflexionen zeigt, wenn der Röntgenstrahl parallel einer Krystallograph. Achse durch den Krystall hindurchgeht. Aus solchen Aufnahmen kann man für den feuchten Krystall gleichzeitig das BRAVAIS-Gitter u. die Zelldimensionen bestimmen, ohne den Krystall während der Aufnahme zu drehen. Dieser Ringeffekt tritt bei den trockenen Krystallen nicht auf; in der Nähe des Durchstoßpunktes auftretende Reflexionen deuten auf eine geringe Desorientierung von inneren krystallinen Gebieten hin, die durch das Trocknen entstanden ist. (Acta crystallogr. [London] 1. 194—96. Sept. 1948. London, Univ., Birkbeck-Coll., Res. Labor.) 110.4374

Chester North Frazier and Li Hung-Chlung, Racial Variations in Immunity to Syphilis. Chicago: Univ. of Chicago Press. 1948. (122 S.) \$ 2,50.

George Morris Lewis and Mary E. Hopper, An introduction to medical mycology. 3rd ed. Chicago: Year Bk. Publishers. 1948. (381 S.) \$ 8,50.

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

J. Erkama, *Über die Rolle von Kupfer und Mangan im Leben der höheren Pflanzen.* Untersucht wurde der Mn-, Cu- u. Fe-Geh. von 34 Wild- u. Kulturpflanzen. Cu zeigte eine enge, Mn eine sehr weite Schwankungsbereite (1:6 bzw. 1:440), oft bestand ein gewisser Antagonismus zwischen Cu u. Mn (*Sedum*, *Taraxacum*, *Rumex*, *Convallaria* waren reich an Cu, arm an Mn). Die Verteilung der Elemente in den einzelnen Organen war sehr unterschiedlich. — Bei Erbsen in Wasserkulturen zeigten Mn u. Cu in Einzelslg. Giftwrkg., in vollständiger Nährslg. waren sie als Spurenelemente notwendig. Die Beziehung zwischen Mn, Cu u. Fe zeigte sich bei den verschied. Formen der Chlorose, die auf Cu- bzw. Mn-Mangel oder auf Cu- bzw. Mn-Überschuß beruhen kann u. als Störung des Gleichgewichts im Ferro-Ferri-Redoxsyst. des Protoplasmas erklärt wird. — Viele Enzyme brauchen Cu (*Laccase*, *Tyrosinase*, *Ascorbinsäureoxydase*, *Cytochromoxydase*) oder Mn (*Dipeptidasen*, *Phosphatasen*, *Enolase*, *Carboxylyase* u. a.) als Aktivator. Dabei scheint die Bindung zwischen Cu u. der Eiweißkomponente des Fermentes fest zu sein, die des Mn dagegen locker, so daß es durch andere 2-wertige Ionen (Mg, Fe, Co) zu ersetzen ist. — Die Wrkg. von Cu u. Mn im Lebensprozeß der Pflanzen wird in der Eigenart ihrer Atome gesehen: verhältnismäßig kleine Ionen, wechselnde Valenz, große magnet. Susceptibilität u. Komplexbildungsvermögen; die Komplexverb. wirken leicht als Elektronenvermittler. (Suomalaisen Tiedekatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A, II. 25. 1—105. 1947. Ref. nach Z. Naturforsch. 3b. 381—85. Sept./Okt. 1948. Helsinki, Biochem. Inst.) 273.4410

A. J. Henry, *Das toxische Prinzip von Courbonia virgata: Seine Isolierung und Identifizierung als Tetramethylammoniumsalz.* Nach 2 Vergiftungsfällen mit Wurzeln von *Courbonia virgata* A. Brongst., zu den *Capparidaceen* gehörig, wurde die Pflanze näher untersucht. Wss. Extrakte erwiesen sich bei Kaninchen peroral als sehr toxisch. Reinigung des wss. Auszugs mit bas. Bleiacetat u. Zusatz von J<sub>2</sub>/KJ zur behandelten Lsg. ergab eine Fällung dunkelgrüner Krystalle, die freies Jod enthielten, das entfernt werden konnte, worauf ein farbloses, kryst. Salz hinterblieb, welches sehr giftig war. Aus dem Jodid konnte wieder ein Perjodid der Zus. BJ·J<sub>6</sub> dargestellt werden. Beim Alkalisieren der wss. *Tetramethylammonium* (I) Jodidlsg. wurde die Base nicht gefällt u. aus der alkal. Lsg. nicht durch die üblichen organ. Solventien extrahiert. Die Behandlung mit Silberoxyd lieferte eine stark alkal. Lsg. mit der elektr. Leitfähigkeit einer äquivalenten NaOH-Lösung. Die Verb. wurde als I-Jodid identifiziert, das erste Vork. eines I-Salzes im Pflanzenreich. Die letale Dosis von I-Jodid war 0,5—1,0 mg/25 g Maus bei subcutaner Verabreichung. In Lsg. von 1:1000 zeigte die Verb. keinerlei bakteriostat. Wirkung. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 3. 187—88. Sept. 1948. Khartum, Wellcome Labor., Sudan Med. Service.) 415.4420

Richard Pohl, *Tagesrhythmus im phototaktischen Verhalten der Euglena gracilis.* Vfl. konstruierte eine App., die die phototakt. Sensibilität der Alge *Euglena gracilis* selbsttätig während mehrerer Tage aufzeichnen konnte. Prinzip: Bei Ansammlung der Algen in einem auf ein Photoelement auffallenden Lichtstrahl wird die Belichtung der Photozelle verringert u. der Stromausschlag des Galvanometers zurückgehen. Die Größe des Rückganges wird auf einer rotierenden Trommel aufgezeichnet u. ist ein objektives Maß für die phototakt. Sensibilität der *Euglena*-Suspension. In den beschriebenen Vers. hängt die Größe der Phototaxis von 2 Faktoren ab: Beweglichkeit u. Lichtempfindlichkeit der Algen. Bei n. Tag-Nachtwechsel (12:12 Std.) zeigt sich ein ausgesprochener Rhythmus im phototakt. Verh. (Maxima um 10 u. 14<sup>b</sup>, Reaktionslosigkeit nachts). Durch Änderung

des äußeren Licht-Dunkelrhythmus wird der n. Verlauf der Sensibilität von *Euglena* stark gestört, kann sich jedoch bei Wiederherst. der n. Umweltbedingungen bald wieder einstellen. Die Störung des n. Tagesrhythmus der Phototaxis kann bis zu völliger Umkehr (Maximum nachts) führen, was auf einen endogenen Charakter dieses Rhythmus deutet, wie ihn BUNNING (Naturwiss. 33. [1946.] 271) für höhere Pflanzen nachwies. Vf. weist auf den wichtigen Zusammenhang zwischen Sensibilität u. Assimilationsgröße u. die eventuelle Steuerung des Tagesrhythmus durch Anhäufung der Assimilate bzw. durch auf- u. abbauende Prozesse im Plasma hin. (Z. Naturforsch. 3b. 367—74. Sept./Okt. 1948. Köln, Univ., Botan. Inst.) 273.4450

W. A. Brilliant, *Photosynthese als Lebensäußerung*. Weder der physiko-chem. Mechanismus noch die physiol. Bedeutung des Abbaues der  $\text{CO}_2$  u. der Synth. der organ. Stoffe im grünen Blatt auf Kosten der Sonnenstrahlenergie sind heute geklärt. Dementsprechend lassen sich diese Prozesse noch nicht in vitro reproduzieren. Die Reaktionskette der Photosynth. hat sich im Laufe der Phylogenie weitestgehend verändert. Das beweisen die Unterschiede des Mechanismus der Photosynth. bei verschied. Pflanzengruppen. Die physiol. weniger komplizierte Photosynth. der niederen Pflanzen erlaubt, diese bei streng genormten Bedingungen des Laboratoriumsvers. zu züchten, u. macht sie damit zu einem günstigen Untersuchungsobjekt. Die enge Verbundenheit der Photosynth. mit der Gesamtheit der physiol. Vorgänge der Pflanze wird hervorgehoben. Die Unters. der äußeren u. der an die Physiologie der Pflanze selbst gebundenen Faktoren der Photosynth. führte zur Trennung der hellen u. der dunklen Phase des Prozesses. Die Kenntnisse über die Abhängigkeit der Photosynth. von Hormonen, Enzymen u. Vitaminen sind ebenfalls noch sehr unzureichend. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 18. Nr. 5. 32—42. Mai 1948.) 424.4470

John W. Weigl und M. Calvin, *Ein Isotopeneffekt bei der Photosynthese*. Bei photokinet. Studien an Gerstensetzlingen wurde gefunden, daß  $^{12}\text{CO}_2$  schneller als  $^{14}\text{CO}_2$  verbraucht wird. Im Dunkeln wurde nun  $\text{CO}_2$ , das 2%  $^{14}\text{CO}_2$  enthielt, zugegeben u. diese spezif. Aktivität als Einheit genommen. Infolge des ausgetmeten  $\text{CO}_2$  nahm in der Dunkelperiode die spezif. Aktivität ab u. erreichte nach ca. 20 Min. Belichtung einen Höchstwert von 20%. Infolge der dann bemerkbaren Verdünnung durch die Ausatmung nahm die spezif. Aktivität wieder ab. Ein weiterer Vers. mit Algen, wobei die spezif. Aktivitäten in der Luftphase 99, in der Wasserphase 106 u. in der Alge 81 waren, beweisen die Tatsache des Isotopeneffektes. (J. chem. Physics 17. 210. Febr. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor. u. Dep. of Chem.) 286.4470

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

Gerhard Schubert, Werner Maurer und Wolfgang Riezler, *Indicatoruntersuchungen mit Radiokupfer bei der alimentären Rattenanämie*. Mit Hilfe der Meth. der Cu-Kostenlich radioakt. Indicatoren wurde die Absorption niedriger, radioakt. markierter Cu-Dosen bei experimentell-anäm. Ratten untersucht. Bei der alimentären Rattenanämie liegt der Radio-Cu-Geh. des Blutplasmas nur ca. halb so hoch wie bei den Kontrollen. Dieser Befund wird durch die erhöhte Bindungsfestigkeit der endogenen Cu-Ionen auf Grund einer herabgesetzten katalyt. Aktivität des Blutes gedeutet. In der Leber ist kein erhöhtes Austauschvermögen für Cu feststellbar, dagegen ist die Austauschrate im Knochenmark u. in der Niere erhöht. Der rasche Anstieg des Radio-Cu-Geh. im Knochenmark gibt in Verb. mit der nur langsam, aber stetig erfolgenden Aufnahme des Cu in den Blutzellen einen Hinweis darauf, daß der Einbau des Cu in das Hämoglobinmol. im Knochenmark, wo sich die Synth. vollzieht, erfolgt. Der niedrige Cu-Geh. der Milz spricht dafür, daß der Abbau der Hämoglobinmoll. verzögert ist. (Klin. Wschr. 26. 555—57. 15/9. 1948. Göttingen, Univ., Frauenklinik.) 458.4586

George E. Cartwright, Betty Tatting und Maxwell M. Wintrobe, *Niacinmangelanämie beim Schwein*. Während in eigenen früheren Verss. bei Schweinen mit einer proteinarmer Nahrung u. Mangel an Nicotinsäure schwere Anämie aufgetreten war, zeigten Hunde bei Verss. anderer Autoren bei Mangel an Nicotinsäure makrocyt. Anämie, die durch diesen Faktor nicht geheilt wurde, jedoch durch gereinigten Leberextrakt. Zur Klärung dieser widersprechenden Befunde durchgeführte weitere Verss. ergaben, daß bei proteinarmer Ernährung u. Mangel an Niacin eine normocyot. Anämie eintritt, die durch Zufuhr erhöhter Proteinmengen oder durch Niacin-Zulagen geheilt oder verhindert wird. Eine Veränderung des Erythrocyten-Porphyrins oder des Plasma-Eisens war dabei nicht feststellbar. Behandlung mit Leberextrakt hatte auch bei lang dauerndem Niacin-Mangel keine Wirkung. Das Wachstum war nur n., wenn Niacin u. gleichzeitig ausreichend Protein (> 10%) zugeführt wurde. Es muß demnach angenommen werden, daß Niacin ein notwendiger Faktor für n. Erythropoiese ist. Dieser kann durch reichliche Zufuhr von

Protein ersetzt werden, da das darin enthaltene Tryptophan im Organismus zur Synth. von Nicotinsäure verwertet werden kann. (Arch. Biochemistry 19. 109—18. Okt. 1948. Salt Lake City, Univ. of Utah, School Med., Dep. of Med.) 219.4587

**Kurt Hausmann**, *Untersuchungen über antiperniciöse Wirkstoffe*. Im Zusammenhang mit der Frage, welche Bestandteile des Leberextraktes seine antiperniciöse Wrkg. bedingen, werden verschied. Faktoren untersucht. Die durch Fällung mit  $MgSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  oder NaCl isolierbare Fraktion nach DAKIN-WEST, das *Anahämin* (I), bewirkt erst in einer Depotdosis von 200 mg maximale Reticuloocytenkrise, während andere Autoren mit wesentlich geringeren Mengen von I den gleichen Erfolg hatten. Der vom Vf. gewonnene *Leberstoff III* (II), der frei von I, *Folinsäure* (III) u. *Thymin* (IV) ist, hat bereits in Dosen von 40—80 mg täglich optimale Wirkung. Kohleadsorbate von II sind in gleicher Dosis wirksam wie I. Das Präcipitat von II mit REINICKE-Säure wirkt 3—4 mal schwächer als die Kohlefraktion. Die Wirksamkeitssteigerung von Extrakten aus mit Schweinemagen verdauter oder autolyzierter Leber erklärt Vf. durch eine Zunahme von II, nicht von I. Bei Kombination von I + II + III + IV addiert sich die Wrkg. quantitativ. Die mögliche Vertretbarkeit der einzelnen Leberfraktionen untereinander weist darauf hin, daß sie verschied. Stufen u. Teile eines panhämatopoët. Wirk- u. Baustoffsys., sind. (Klin. Wschr. 26. 504—05. 15/8. 1948. Hamburg, Allg. Krankenhaus St. Georg.) 484.4587

**H. N. Ray und S. Harbans**, *Die Wirkung von Pantothenensäure auf die Infektion von Trypanosoma evansi bei Ratten*. Nachdem von anderen Autoren festgestellt wurde, daß zwischen *Pantothenensäure* u. der Bldg. von Ablastin (Trypanosomen-Vermehrung hindernder Antikörper) bei Ratten ein Zusammenhang besteht, wurden Verss. bei dieser Tierart mit *Trypanosoma evansi* durchgeführt. Es wurde gefunden, daß Tiere mit stärkeren Zulagen an diesem Faktor (200 mg täglich 5 Tage vor der Infektion) nach verschied. starker Infektion teilweise mehrere Tage länger lebten als die Vergleichstiere ohne diese Zulagen. (Nature [London] 162. 849. 27/11. 1948. Mukteswar-Kumarn, Ind. Vet. Res. Inst., Subsect. of Protozool.) 219.4587

**A. Je. Braunstein**, *Wege der Umwandlung des l-Tryptophans im tierischen Organismus und die Rolle des Vitamins B<sub>6</sub> bei diesen Vorgängen*. Auf Grund bisher bekannter Tatsachen bringt Vf. ein die Beziehungen der Prodd. des *Tryptophan*(I)-Zerfalls zueinander wiedergebendes Schema. Danach wird das 1. Umwandlungsprod. von I, das *Kynurenin* (II) unter n. Bedingungen im tier. Organismus durch Kynurenase in Alanin (III) u. Anthranilsäure (IV), oder bei Vorliegen des noch nicht nachgewiesenen Oxykynurenins in III u. 3-Oxyanthranilsäure (V) gespalten. V entsteht auch direkt aus IV u. dürfte das Ausgangsmaterial sich bildender Nicotinsäure sein. Bei B<sub>6</sub>-Avitaminose jedoch scheidet der tier. Organismus bei Anreicherung von I oder II Xanthurensäure (VI) u. ungespaltenes II aus. Außer der Bldg. von VI durch Oxydation von Kynurenensäure dürfte VI nach Oxydation über Oxykynurenin oder 3-Oxy-2-aminobenzoylalanin erfolgen. Beide I-Umwandlungsprodd. sind jedoch noch nicht nachgewiesen worden. Was den Mechanismus der vom Vf. angenommenen enzymat. Aufspaltung von II in III u. IV betrifft, so besitzt diese Rk. in der organ. Chemie keine direkte Analogie, wohl aber finden sich einige ähnliche biol. Prozesse. Nach Vf. dürfte sich Phosphopyridoxal als akt. Komponente der Kynurenase mit der akt. Aldehydgruppe mit der NH<sub>2</sub>-Gruppe des II zu einer bas. Zwischenverb. kondensieren, die im Gleichgewicht mit einer tautomeren Form, einer substituierten 2-Imino-4-ketosäure steht. Die in dieser Verb. akt. Methylengruppe muß entsprechend  $\alpha$ -Diketonen u. 2,4-Diketonsäuren leicht hydrolyt. zu IV u. einer Base spaltbar sein. Letztere wird nicht hydrolysiert, sondern geht in eine tautomere Form mit einem H am  $\beta$ -C über, um dann in III u. die unveränderte Aldehydform der Kynurenase (ein Pyridoxalprotein) überzugehen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 65. 715—18. 11/4. 1949. Inst. für biol. u. med. Chemie der Akad. der med. Wiss. der UdSSR.) 146.4587

**N. A. Barnicot**, *Lokale Wirkung von Calciferol und Vitamin A auf den Knochen*. Vf. hatte festgestellt, daß bei Anhaftung der Nebenschilddrüse an herausgenommene kleine Knochenstückchen von jungen Mäusen u. Einpflanzung dieser Präpp. in die cerebrale Hemisphäre eines anderen dieser Tiere nach 10—14 Tagen eine starke osteoklast. Resorption des Knochens in unmittelbarer Nähe der Drüse eingetreten war. In gleicher Weise wurden Präpp. mit kleinen Mengen der genannten Verbh. hergestellt u. eingepflanzt. Bei Verwendung von *Calciferol* war nach 10—14 Tagen eine Erosion oder Resorption der Knochen an der Stelle eingetreten, an der die Kristalle des Calciferols angebracht waren. Bei Verwendung von Cholesterin war keine derartige Wrkg. feststellbar. Von 6 mit kryst. *Vitamin-A-Acetat* hergestellten Präpp. zeigten alle nach 14 Tagen starke örtliche Knochenresorption. 4 davon eine ausgedehnte Perforation. Neben der Knochenresorption

fanden sich auch Erscheinungen von Knochenneubildung. Carotin zeigte keine derartige Wirkung. Bei Verwendung eines Östradiolpräp. trat keine Wrkg. im Sinne einer Förderung der Knochenneubldg. ein. Die Bedeutung dieser Befunde in Hinsicht auf die physiol. Wrkg. dieser Stoffe im Organismus wird kurz erörtert. (Nature [London] 162, 848—49. 27/11. 1948. London, Univ. Coll., Dep. of Anthropol.) 219.4587

P. D. Ulitina und B. A. Kudrjaschow, *Untersuchung der biologischen Aktivität der Analogen des Vitamins K*. Unter Ratteneinheit des Vitamins K (I) verstehen Vff. die Minimalkonz. eines Stoffes, die notwendig ist, um nach Injektion den %-Geh. des Prothrombins im Blut gelbsüchtiger Ratten nach 18—24 Stdn. von 5—25% auf 85—100% zu erhöhen. Aus den tabellar. gebrachten Resultaten ist ersichtlich, daß von 2-Methyl-1.4-naphthochinon (II) u. dem Bisulfitkomplex des 2-Methyl-1.4-naphthochinons (III) jeweils 10  $\gamma$  1 Ratteneinheit entsprechen; 2-methyl-1.4-naphthochinon-3-sulfosaures Kalium (IV) ist viel weniger akt. als II u. III, entsprechend 100  $\gamma$ . Die I-Präp. wirken verhältnismäßig schnell (schon 7—8 Stdn. nach Injektion), wonach das Maximum bis 24 Stdn. anhält. Als tox. Dosis wurde festgestellt: bei II 20 mg auf 200 g Rattengewicht, bei III 60 mg u. bei IV 10 mg. Von den untersuchten Präp. kommt vor allem III prakt. Bedeutung zu, es ist gut lösl. in W., zeigt hohe I-Aktivität u. ist weniger tox. als II u. IV. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63, 465—68. 1/12. 1948. Moskau, Lomonosow-Univ., Inst. für Zool.) 146.4587

Fritz Bramstedt, *Über die Verdauungsphysiologie der Aphiden*. Eine Meth. zur Isolierung des Magen-Darm-Syst. bei Blattläusen sowie der colorimetr. pH-Messung bei derartigen Organen wird beschrieben, ebenso ein Verf. zur Feststellung der Protein- u. Stärkespaltung durch diese Organe. Der Speichel der Blattläuse erwies sich als sauer (pH-Wert ca. 5); er enthält eine Amylase u. eine proteinspaltende Komponente. Das Sekret des Magens (pH-Wert = 4,6—5,0) wirkt kathept. u. trypt., spaltet Stärke u. enthält eine Dipeptidase. Im Magen wurden die natürlichen Aktivatoren Glutathion, Ascorbinsäure u. Lactoflavin nachgewiesen (Angaben über die Nachweisverf. werden gemacht). Der Mitteldarm scheint Resorptionsorgan zu sein (keine Fermenterzeugung, pH-Wert = 7,5 bis 8,3, Spaltung von Peptonen). Die sogenannte Filterkammer ist funktionell dem Magen ähnlich (Fermentbldg. mit stärkerer Proteinspaltung als im Magen, Stärkespaltung wahrscheinlich, viel Glutathion, wenig Ascorbinsäure, reichlich Lactoflavin). Eine Filterfunktion wurde nicht beobachtet. Die Filterkammer wird als Organ zur Koppelung u. Regulation von Protein- u. Kohlenhydratstoffwechsel angesehen. Der B<sub>2</sub>-Geh. eines Exemplars von *Drepanosiphon platanoides* wurde zu 0,025  $\gamma$  (25 mg/kg) bestimmt. Im gesamten Magen-Darm-Syst., außer dem Enddarm, wurde eine Benzinperoxydase nachgewiesen. (Z. Naturforsch. 3b, 14—24. Jan./Febr. 1948. Hamburg, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) 219.4594

J. R. Corboz, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel am Zwerchfell der Ratte*. In vitro durchgeführte Verss. am Zwerchfell der weißen Ratte (Meth. von GEMMILL, C. 1941. II. 1034) haben gezeigt, daß bei pH 6,2, 37° u. 2std. Einw. unter niedriger O<sub>2</sub>-Spannung keine Glykogen-Synth., sondern durchweg Glykogen-Abbau stattgefunden hat. Dieser Abbau läßt sich durch Insulinzusatz vermindern, was allerdings durch erhöhten Glucoseverbrauch kompensiert wird. Bei der alloxandiabet. Ratte ist der Glykogen-Abbau trotz niedrigerem Anfangsgch. fast ebenso hoch wie beim Normaltier. Der Glucoseverbrauch ist im Vgl. zur Norm erheblich gesteigert. Der Geh. an anorgan. Phosphat in der Inkubationsfl. nimmt in allen Fällen zu, u. zwar im Verhältnis zu dessen Freisetzung aus dem Kohlenhydratstoffwechsel. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7, 75—78. März 1949. Fribourg, Univ., Physiol. Inst.) 457.4596

Hermann M. Rauen, *Über den Intermediärstoffwechsel der Fettsäuren*. Mit zahlreicher Literatur belegter Übersichtsbericht über die Forschungsergebnisse der letzten Jahre auf dem Gebiet der Fettchemie u. des Intermediärstoffwechsels der Fettsäuren. Es werden bes. abgehandelt: Konst. u. Zus. der natürlichen Fette, Resorption (Lipolyse, physikal.-chem. Vorgänge bei der Resorption, Phosphorylierung, Organ- u. Depotfett, Fettaldehyde), biol. Abbau der Fettsäuren (Deuterofettsäuren,  $\beta$ - u.  $\omega$ -Abbau, enzymat. Dehydrierung, lipolyt. Fermentsysteme, Rolle der Ketoverb., der Essigsäure, Kondensationsvorgänge). Einen breiten Raum nimmt die Darst. der biol. Zusammenhänge zwischen Fett einerseits sowie Protein (Aminosäuren) u. Kohlenhydrat andererseits ein, wobei die zentrale Stellung der Essigsäure bzw. eines hypothet. Essigsäurederiv. hervorgehoben wird. Angaben über die Synth. des Cholesterins im Tierkörper. (Z. Naturforsch. 3b, 222—30. Juni 1948. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für vegetative Physiol.) 294.4596

Arthur Loewy und L. Willard Freeman, *Der physiologische Ikterus des Neugeborenen*. Bei Neugeborenen sind Zahl der Erythrocyten u. Hämoglobingeh. größer als beim Er-

wachsenen, sinken aber rasch ab. Das *Serumbilirubin* (I) steigt von ca. 1,36 mg-% im Blut der Nabelschnur auf 5,41 mg-% 5 Tage nach der Geburt bei n. Ernährung. Da die Rolle des *Fettes* bei der Zerstörung roter Blutkörperchen in n. Tieren, beim Menschen u. manchen Anämiekranken bekannt ist, da ferner die Placenta als Schranke für den Übergang von Fett aus dem mütterlichen Blut in den Fötalkreislauf angesehen wird, haben Vff. die Abhängigkeit der I-Konz. vom Fettgeh. der Nahrung untersucht. Die Kinder erhielten 3,6, 1,8, 0,03 u. 5,5% Fett; der I-Geh. betrug am 5. Tag: 5,41 (1,45), 4,21 (1,27), 3,09 (1,709) mg-%. Die eingeklammerten %-Zahlen geben den Geh. des Nabelschnurblutes wieder. Die Gruppe mit 5,5% Fett konnte nicht ausgewertet werden, da diese Diät unvollständig aufgenommen wurde. Die physiol. Hyperbilirubinämie kann nicht vollständig auf die Wrkg. der Fettsäuren zurückgeführt werden; letztere tragen aber sicherlich zu ca. 50% zur gesteigerten Hämolyse des Neugeborenen bei. (Amer. J. Physiol. 152. 205—09. 1/1. 1948. Chicago, Univ., Dep. of Physiol.) 415.4596

Helen M. Muir und A. Neubürger, *Untersuchungen der Porphyrinbildung bei Kaninchen mit Hilfe von <sup>15</sup>N*. Die Verss. beweisen die Annahme von SHERIN u. RITTENBERG (J. biol. Chemistry 166. [1946.] 621), daß der Glycin-Stickstoff zur Synth. der 4 Pyrrolringe im Porphyrin nötig ist. Zur Durchführung der Verss. wurden die Tiere 4 Tage lang mit 300 mg Glycin (30 Atom-% <sup>15</sup>N) pro kg gefüttert, nach 2 Wochen getötet u. der <sup>15</sup>N-Geh. bestimmt. (Biochemic. J. 43. Proc. LX. 1948. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) 458.4596

Konrad Dobriner, Seymour Lieberman und C. P. Rhoads, *Untersuchungen über den Steroid-Stoffwechsel*. I. Mitt. *Methoden zur Isolierung und quantitativen Bestimmung der neutralen Steroide im menschlichen Harn*. Vff. untersuchten die Steroide im Harn gesunder u. kranker Personen. Die ätherlösl. Bestandteile des hydrolysierten Urins werden in saure, phenol. u. neutrale Anteile zerlegt; die Neutralfraktion (A) wurde weiter aufgetrennt in die Ketonfraktion (B), davon digitonin-fällbar = „β-Ketonfraktion“ (D), nicht fällbar = „α-Ketonfraktion“ (C); aus den Nichtketonen (E) wurden die Alkohole (F) abgetrennt, der Rest sind Nichtketon-Nichtalkohole (G). In Fraktion A—D wurde der Ketosteroidgeh. colorimetr. nach ZIMMERMANN bestimmt u. in mg-Äquivalent *Androsteron* angegeben, in Fraktion F die alkoh. Gruppen durch Titration der Phthalsäurehalbester bestimmt. — Die Harnextrakte wurden über mehrere Wochen oder Monate gesammelt. Die durchschnittliche tägliche Ausscheidung ist für verschied. Fälle tabellar. angegeben. Fraktion C u. D wurden durch fraktionierte Chromatographie weiter aufgetrennt u. daraus verschied. kryst. Verbb. isoliert (vgl. nachst. Referat).

Versuche: 3—10-Tagesharn wird auf pH 1 angesäuert, mit halbkonz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf den Geh. von 5 Vol.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingestellt, 1/2 Stde. gekocht u. 24 Stdn. kontinuierlich mit Ae. extrahiert. Die konz. Ätherlsg. wird mit 10%ig. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. mit 2n NaOH gewaschen, eingedampft u. der Rückstand (Fraktion A) über längere Zeit (13—249 Tage) gesammelt. Die gesamte Fraktion A wird dann nach GIRARD (C. 1937. I. 575) in Ketone (B) u. Nichtketone (E) getrennt. B wird mit Digitonin nach BUTLER u. MARRIAN (C. 1939. II. 442) in „α-Ketone“ (C) u. „β-Ketone“ (D) zerlegt. — Zur Trennung in Alkohole u. Nichtalkohole wird Fraktion E mit der gleichen Gewichtsmenge frischgeschmolzenen Phthalsäureanhydrids in der 10fachen Menge Pyridin 3 Stdn. auf 130° erhitzt, in Eiswasser gegossen u. mit Essigester ausgeschüttelt, die Essigesterlsg. mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen, 6 mal mit 2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. extrahiert, mit W. nachgewaschen u. eingedampft: „Nichtalkohol“-Fraktion G. Die alkal. Auszüge werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kongosauer gemacht, mit Essigester ausgeschüttelt, die Essigesterlsg. mehrmals mit W. gewaschen u. eingedampft; der Rückstand in Bzl. + A. 5:1 gelöst u. mit 15 Teilen 10%ig. Na-Methylatlsg. 10 Min. gekocht, mit W. versetzt u. mit Essigester ausgeschüttelt; die Essigesterlsg. wird mit 2n NaOH u. W. gewaschen u. eingedampft: Fraktion F. In Fraktion F werden die alkoh. Gruppen wie folgt bestimmt: 5—30 mg werden mit 1 cm<sup>3</sup> einer 3%ig. Lsg. von Phthalsäureanhydrid in Pyridin 3 Stdn. auf 130° erhitzt, dann mit 5 cm<sup>3</sup> W. versetzt u. 10 Min. bei Zimmertemp. stehengelassen, mit A. u. W. in ein Becherglas überspült u. mit n/50 NaOH elektrometr. titriert. Zum Vgl. wird 1 cm<sup>3</sup> der Phthalsäureanhydridlsg. unter gleichen Bedingungen zers. u. titriert. — Die Fraktionen C u. D werden durch wiederholte fraktionierte Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Mg-Silicat + Celit (1:1) weiter aufgetrennt, wobei wie bei der Krystallisation nach dem Dreieckschema jeweils ähnlich adsorbierte Fraktionen vereinigt u. erneut chromatographiert werden. Die Fraktionen der ersten Chromatographie werden jede für sich einer erneuten GIRARD-Trennung unterworfen. Ausführliche Beschreibung der isolierten Verbb. vgl. nachst. Referat.) (J. biol. Chemistry 172. 241—61. Jan. 1948. New York, Sloan-Kettering-Inst. for Cancer Res.) 358.4596

Seymour Lieberman, Konrad Dobriner, B. R. Hill, Louis F. Fieser und C. P. Rhoads, *Untersuchungen über den Steroid-Stoffwechsel*. II. Mitt. *Identifizierung und Charakterisie-*

zung der aus dem Harn gesunder und kranker Personen isolierten Ketosteroide (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben nach der im vorst. Ref. beschriebenen Meth. aus Harn gesunder u. kranker Personen insgesamt 42 verschied. einheitliche Verbb. isoliert; davon wurden 26 identifiziert, 16 sind wahrscheinlich bisher unbekannt Verbindungen. 12 Verbb. wurden bereits von anderen Autoren aus Harn isoliert. — Die einzelnen Verbb. werden, nach  $3\alpha$ - u.  $3\beta$ -Oxy-Ketosteroiden getrennt, in der Reihenfolge aufgeführt, in der sie bei der Chromatographie eluiert werden (vgl. Versuche). Die chromatograph. Trennung von Diastereomeren, z. B. *Androsteron*, *Ätiocholanol-3 $\alpha$ -on-17*, gelingt glatt; weit schwieriger ist die Trennung von gesätt. u. ungesätt. Steroiden, wie *Dehydroisoandrosteron* u. *Isoandrosteron*. Gemäß ihrer Konst. werden die Steroide in folgender, streng reproduzierbarer Reihenfolge eluiert: a) von  $Al_2O_3$  1. Monoketone; 2. Monoketone mit einer Acetoxygruppe; 3. Diketone: Allopregnanderivv., Pregnanderivv., Androsteranderivv., Ätiocholanoderivv.; 4. Monooxymonoketone: Allopregnanderivv., Pregnanderivv., Androsteranderivv., Ätiocholanoderivv.; b) von Mg-Silicat 1. Dioxymonoketone der  $C_{19}$ -Reihe, 2. Monooxydiketone der  $C_{19}$ -Reihe, 3. Dioxymonoketone der  $C_{21}$ -Reihe. Verbb. der Allo-Reihe werden also vor den entsprechenden Verbb. der n. Reihe eluiert. Einige der isolierten Verbb. werden als Kunstprodd. angesehen, die bei der Aufarbeitung entstehen, bes. die  $\Delta^2$  (oder 3)- u. die  $\Delta^9$  (oder 11)-ungesätt. Verbb., die durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen entstanden sein dürften, u. die Acetoxyverbb., die durch Acetylierung im Anschluß an die GIRARD-Trennung entstehen. — Die strukturelle Verwandtschaft der Harnsteroiden mit den bekannten Steroidhormonen wird ausführlich diskutiert. Es ist auffällig, daß von den 4 möglichen  $C_3$ — $C_5$ -Isomeren nur 3 ausgeschieden sind, in der  $C_{19}$ -Reihe u. in der  $C_{21}$ -Reihe fehlt die  $3\beta,5n$ -Verbindung. Beide  $C_5$ -Diastereomere der 3.17-Diketone u. 3.20-Diketone wurden im Harn aufgefunden. Die Nebennierenrindenhormone werden wahrscheinlich zu  $C_{19}$ -Verbb. abgebaut, nur in patholog. Fällen werden  $C_{21}$ -Steroide mit einer tert. OH-Gruppe an  $C_{17}$  ausgeschieden; Verbb. mit einer prim. OH-Gruppe an  $C_{21}$  wurden nicht isoliert. Die gesätt. Diketone der  $C_{19}$ - u.  $C_{21}$ -Reihe werden als Zwischenprodd. angesprochen. In einigen Fällen wurden auch geringe Mengen  $\alpha, \beta$ -ungesätt. 3-Oxyverbb. ausgeschieden.

Versuche: A.  $\alpha$ -Ketosteroide (nicht mit Digitonin fällbar). *KW-stoff*  $C_{29}H_{50}$ , aus verschied. Harnen von  $Al_2O_3$  mit Ligroin eluierbar, leicht lösl. in Ae., Ligroin u. Essigester, schwer lösl. in  $CH_3OH$ , aus Aceton wachartige Platten, F. 53—55°. — *Verb. A 1*, F. 248—252°, in Spuren isoliert aus Harn eines Brustkrebs- u. eines Prostata-Carcinom-Falles, von  $Al_2O_3$  mit Ligroin eluiert, kryst. aus  $CH_3OH$ .  $\Delta^{3,5}$ . *Androstadienon-17*,  $C_{19}H_{30}O$ , aus n. Harn u. bei Nebennierenstörungen, F. u. Misch-F. 78—84°, UV-Absorptionsmaximum bei 240  $\mu$ ; *Semicarbazon*, F. 295—296°, UV-Absorptionsmaximum bei 240  $\mu$ ; *Oxim*, F. u. Misch-F. 152—157°. —  $\Delta^2$  (oder 3)-*Androstenon-17*,  $C_{19}H_{30}O$ , aus n. Harn u. bei Nebennierendyscrasie, von  $Al_2O_3$  mit Bzl. eluiert, Kryst. aus  $CH_3OH$ , F. u. Misch-F. 109 bis 111°, andere Präpp. 115—119°, in diesen ist vielleicht ein anderes Isomeres beigemischt;  $[\alpha]_D^{25} = +148^\circ$  (in A.); *Oxim*,  $C_{19}H_{29}ON$ , aus  $CH_3OH$ , F. 156—158°, F.-Depression mit dem Oxim vorst. Verb.; *Semicarbazon*,  $C_{20}H_{30}ON_2$ , F. 290—291,5°, keine UV-Absorption. — *3-Chlor- $\Delta^5$ -androstenon-17*,  $C_{19}H_{27}OCl$ , Fall eines Mannes mit Feminismus wegen Nebennierenhyperplasie, von  $Al_2O_3$  mit Ligroin + Bzl. 1:4 eluiert, aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. u. Misch-F. 155—157°;  $[\alpha]_D^{25} = +17,6^\circ \pm 6^\circ$  (in Chloroform). — *Verb. A 5*, F. 135—136°, aus Schwangerenharn in Mengen von ca. 3 mg isoliert, von  $Al_2O_3$  mit Ligroin + Bzl. 3:1 eluiert, aus verd.  $CH_3OH$  kristallisiert. — *Ätiocholanol-3 $\alpha$ -on-17-acetat*,  $C_{21}H_{32}O_3$ , aus n. Männerharn, von  $Al_2O_3$  mit Bzl. + Ligroin 1:3 eluiert u. aus Ligroin kryst., F. u. Misch-F. 91—92°; liefert ein *Semicarbazon*, F. u. Misch-F. 254—255,5°, u. bei Verseifung *Ätiocholanol-3-on-17*, F. u. Misch-F. 143—144,5°,  $[\alpha]_D^{23} = +115 \pm 5^\circ$  (in Äthylalkohol). — *Verb. A 7*,  $C_{21}H_{32}O_3$ , F. 117—118°, aus n. Harn isoliert, von  $Al_2O_3$  mit Bzl. + Ligroin 1:1 eluiert (zusammen mit nachst. Verb.), durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin gereinigt; Ausbeute 30 mg aus 154-Tagesharn, F.-Depression mit  $\Delta^2$ -*Androstenon-17*, Rk. auf Doppelbindungen mit Tetränitromethan negativ,  $[\alpha]_D^{30} = +108 \pm 5^\circ$  (in A.), enthält nach Infrarotspekt. eine Acetoxygruppe; *Oxim*,  $C_{21}H_{33}O_3N$ , Krystalle aus verd.  $CH_3OH$ , F. 172—177°. —  $\Delta^{11}$ (?)-*Androstenol-3 $\alpha$ -on-17-acetat*,  $C_{21}H_{30}O_3$ , aus n. Harn u. im Falle eines männlichen Kastraten mit Nebennierenhyperplasie, zusammen mit vorst. Verb., Krystalle aus Ae. + Ligroin, F. u. Misch-F. 179—180°,  $[\alpha]_D^{20} = 115^\circ \pm 2^\circ$  (in A.); gibt mit Tetränitromethan Gelbfärbung, liefert beim Verseifen  $\Delta^{11}$ (?)-*Androstenol-3 $\alpha$ -on-17*, F. u. Misch-F. 176—176,5°,  $[\alpha]_D^{28} = +122^\circ \pm 3^\circ$  (in A.); daraus mit Benzoylchlorid in Pyridin  $\Delta^{11}$ -*Androstenol-3 $\alpha$ -on-17-benzoat*, F. u. Misch-F. 163—164°. — *Androsteronacetat*,  $C_{21}H_{32}O_3$ , aus n. Harn, eluiert mit Ligroin + Bzl. 1:1 von  $Al_2O_3$ , F. 161—166°, liefert bei Verseifung *Androsteron*,  $C_{19}H_{30}O_2$ , F. u. Misch-F. 183—185°,  $[\alpha]_D^{16,5} = +98,4^\circ \pm 1^\circ$  (in Äthylalkohol). — *Allopregnandion-3.20*,  $C_{21}H_{32}O_2$ , aus Schwangerenharn, von  $Al_2O_3$  mit Bzl. eluiert, Krystalle aus Aceton + W., F. u. Misch-F. 190

bis 200°; *Bis-dinitrophenylhydraxon*,  $C_{33}H_{40}O_8N_8$ , F. u. Misch-F. 207—211°. — *Pregnan-dion-3.20*,  $C_{21}H_{32}O_2$ , bei einem Fall weiblicher Nebennierenhyperplasie, von  $Al_2O_3$  mit Bzl. eluiert u. aus Ligroin kryst., F. u. Misch-F. 120—122°; *Bis-dinitrophenylhydraxon*,  $C_{33}H_{40}O_8N_8$ , F. u. Misch-F. 251—253°. — *Androstandion-3.17*,  $C_{19}H_{26}O_2$ , aus n. männlichem u. weiblichem Urin, von  $Al_2O_3$  mit Ligroin + Bzl. 1:3 eluiert u. aus Ae. + Ligroin oder wss. Aceton kryst., seidige Nadeln, F. u. Misch-F. 132—134°,  $[\alpha]_D^{31} = +112,5 \pm 2,5^0$  (in A.); *Bis-dinitrophenylhydraxon*,  $C_{33}H_{36}O_8N_8$ , kryst. aus Chlf. +  $CH_3OH$ , F. u. Misch-F. 253—256°. — *Ätiocolandion*,  $C_{19}H_{26}O_2$ , in Spuren im Urin n. Männer u. Frauen, bei 3 Frauen mit Hypertension u. 1 Frau mit CUSHINGS Krankheit, von  $Al_2O_3$  mit Bzl. eluiert u. aus Ligroin kryst., F. u. Misch-F. 130—131°,  $[\alpha]_D^{26} = +112 \pm 7^0$  (in A.); *Bis-dinitrophenylhydraxon*, F. u. Misch-F. 263—264°. —  $\Delta^4$ -*Androstendion-3.17*,  $C_{19}H_{26}O_2$ , aus Harn eines Mannes mit Nebennierenhyperplasie, von  $Al_2O_3$  mit Bzl. eluiert, aus Ligroin kryst., F. u. Misch-F. 170—171,5°.  $[\alpha]_D^{23} = +196 \pm 4^0$  (in A.), Absorptionsmaximum bei 239  $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,20$  (in A.). — *Verb. A 15*, F. 132—134°, aus Harn eines Kastraten mit Nebennierenhyperplasie, von  $Al_2O_3$  mit Bzl. eluiert, F.-Depression mit *Verb. A 5*. — *Verb. A 16*, F. 117—121°, ca. 6 mg aus viel Schwangerenmischharn, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + Bzl. eluiert u. aus Ligroin kryst., F.-Depression mit *Verb. A 7*, *Verb. A 19* u. *Pregnan-dion-3.20*. — *Allopregnanol-3 $\alpha$ -on-20*,  $C_{21}H_{34}O_2$ , aus Schwangerenarn, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + Bzl. 1:9 eluiert u. aus verd.  $CH_3OH$  kryst., F. 174—175°,  $[\alpha]_D^{27} = +95,7 \pm 2^0$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +96,6 \pm 1^0$  (in A.); *Acetat*,  $C_{23}H_{36}O_3$ , kryst. aus Ligroin, F. 140—142°; die freie Verb. geht bei Oxidation mit  $CrO_3$  in *Allopregnanol* über, F. u. Misch-F. 201—203°,  $[\alpha]_D^{24} = +117 \pm 4^0$  (in A.). — *Pregnanol-3 $\alpha$ -on-20*,  $C_{21}H_{34}O_2$ , aus Schwangerenarn, bei einem Kastraten mit Nebennierenhyperplasie u. 2 Frauen mit Adrenogenitalsyndrom, jeweils in einer Ausbeute von ca. 40 mg/24 Tagen, mit Bzl. + Ae. 9:1 unmittelbar nach vorst. Verb. eluiert, aus Bzl. lange Nadeln, F. u. Misch-F. 148,5—149,5°,  $[\alpha]_D^{26} = +107 \pm 2^0$  (in A.); *Acetat*, F. u. Misch-F. 94—97°. — *Verb. A 19*, F. 120—125°, 15 mg aus Schwangerenmischharn, von  $Al_2O_3$  zusammen mit nachst. Verb. mit Bzl. + Ae. 9:1 eluiert, durch fraktionierte Krystallisation gereinigt; F.-Depression mit *Pregnan-dion-3.20* u. *Verb. A 16*. — *Androsteron*,  $C_{19}H_{30}O_2$ , aus allen Harnen mit Ausnahme einiger Fälle von Krebs u. CUSHINGS Syndrom, mit Bzl. + Ae. 9:1 eluiert u. aus wss.  $CH_3OH$  oder aus Aceton-Ligroin kryst., F. u. Misch-F. 184—185°,  $[\alpha]_D^{27} = +97,7 \pm 2^0$  (in A.); *Acetat*, F. u. Misch-F. 160—162°,  $[\alpha]_D^{28} = +87,4 \pm 3^0$  (in A.); *Benzoat*, F. 179—180°,  $[\alpha]_D^{28} = +3,4^0 \pm 5^0$ . —  $\Delta^9$ -*Androstenol-3 $\alpha$ -on-17*,  $C_{19}H_{28}O_2$ , aus n. Männerharn, von  $Al_2O_3$  mit Bzl. + Ae. 4:1 eluiert, aus Ligroin lange Nadeln, F. u. Misch-F. 187—187,5°,  $[\alpha]_D^{23} = +136 \pm 5^0$  (in A.). — *17-Isopregnanol-3 $\alpha$ -on-20*,  $C_{21}H_{34}O_2$ , aus Schwangerenarn, mit Ae. + Bzl. von  $Al_2O_3$  eluiert u. aus Ae. + Ligroin kryst., F. u. Misch-F. 143—145°,  $[\alpha]_D^{28} = -38,9^0$  (in A.); *Acetat*, F. u. Misch-F. 154—157°. —  $\Delta^9$ -*Ätiocolenol-3 $\alpha$ -on-17*,  $C_{19}H_{28}O_2$ , aus Harn Krebskranker, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + Bzl. 3:7 eluiert u. aus Aceton kryst., F. u. Misch-F. 169—170°,  $[\alpha]_D^{22} = +151 \pm 4,5^0$  (in Aceton). — *Ätiocolanol-3 $\alpha$ -on-17*,  $C_{19}H_{30}O_2$ , aus fast allen Harnen, nach *Androsteron* mit Ae. + Bzl. 1:4 eluiert u. aus Bzl. + Ligroin kryst., F. u. Misch-F. 143—144°, zweiter F. bei 150°,  $[\alpha]_D^{24} = +111 \pm 3^0$  (in A.); *Acetat*, F. u. Misch-F. 92—93,5°; *Benzoat*, kryst. aus  $CH_3OH$ , F. 164 bis 164,5°,  $[\alpha]_D = +111 \pm 3^0$ ; *Ozim*, kryst. aus Essigester, F. 220—225°,  $[\alpha]_D^{22} = +66,2 \pm 7^0$  (in A.); *Dinitrophenylhydraxon*, F. 225—226°. — *Verb. A 25*,  $C_{21}H_{34}O_2$ , bei Nebennierenhyperplasie, von  $Al_2O_3$  mit Aceton + Ae. 1:9 eluiert, aus Bzl. + Ligroin kryst., seidige Nadeln vom F. 185—186°, F.-Depression mit *Verb. A 28* u. mit  $\Delta^{11}$  (*Androstenol-3 $\alpha$ -on-17*). — *Verb. A 26*,  $C_{21}H_{32}O_3$ , F. 174—175°, bei einem Mädchen mit adre-nogenitalem Syndrom, zurückgehend auf Nebennierenhyperplasie in Mengen von 10 mg, mit Ae. + Bzl. 1:1 eluiert u. aus Ae. + Ligroin kryst., F.-Depression mit *Verb. A 8* u. *Verb. A 35*. — *Androstandiol-3 $\alpha$ -11 $\beta$ -on-17*,  $C_{19}H_{30}O_3$ , aus Harn eines männlichen Kastraten mit Nebennierenhyperplasie u. bei CUSHINGS Syndrom, von  $Al_2O_3$  mit Aceton + Ae. 1:4, von Mg-Silicat + Celit mit Ae. + Bzl. 3:7 eluiert, kryst. aus Aceton + Ligroin bzw. aus Bzl. + Ligroin, kleine Nadeln vom F. u. Misch-F. 199—200°,  $[\alpha]_D^{22} = +98,4 \pm 3^0$ ; *Acetat*, kryst. aus Aceton + Ligroin, F. u. Misch-F. 240—242°. — *Ätiocolanol-3 $\alpha$ -dion-11.17*,  $C_{19}H_{28}O_3$ , aus den meisten Harnen, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + 0,5%  $CH_3OH$ , von Mg-Silicat + Celit mit Ae. + Bzl. 1:3 eluiert, kryst. aus Ae. + Ligroin, in langen Nadeln, F. u. Misch-F. 188—189°,  $[\alpha]_D^{27} = +95,8 \pm 3^0$  (in A.), liefert mit  $CrO_3$  in Eisessig *Ätiocolan-trion-3.11.17*,  $C_{19}H_{26}O_3$ , F. 132—133°,  $[\alpha]_D^{18} = +148 \pm 1^0$  (in A.); *Acetat*, F. u. Misch-F. 163—164°,  $[\alpha]_D^{18} = +145,4 \pm 2^0$  (in A.). — *Verb. A 29*, F. 235—237°, aus Schwangerenarn u. bei einem Fall von Mammacarcinom, von  $Al_2O_3$  mit Aceton + Ae. oder  $CH_3OH$  + Ae. eluiert; gibt mit *Verb. A 33* u. *Verb. A 34* F.-Depression. — *Pregnan-diol-3 $\alpha$ -17 $\alpha$ -on-20*,  $C_{21}H_{34}O_3$ , im Harn bei Nebennierenrindenhypertrophie u. Nebennieren-tumor (vgl. LIEBERMAN u. DOBRNER, J. biol. Chemistry 161.[1945.] 269), dort falsche Drehungsangabe. Richtig ist:  $[\alpha]_D^{23} = +64,5 \pm 4^0$  (in A.). — *Allopregnan-diol-3 $\alpha$ -6-on-20*,

$C_{21}H_{34}O_3$ , aus Schwangerenharn, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + 2%  $CH_3OH$  eluiert, aus Bzl. oder Aceton Nadeln, F. 195—196°,  $[\alpha]_D^{26} = +105 \pm 1^0$  (in A.); *Diacetat*,  $C_{25}H_{38}O_5$ , aus Ligroin Nadeln, F. 155—156°,  $[\alpha]_D^{24} = +92,3 \pm 2^0$  (in A.); *Monoxim*,  $C_{21}H_{35}O_3N$ , kryst. aus  $CH_3OH$ , F. 288—291°; *Monodinitrophenylhydrazon*,  $C_{27}H_{38}O_6N_4$ , F. 235°. Das Dioxiketone bleibt beim Kochen mit HCl-Eisessig u. beim Stehenlassen mit Perjodsäure in  $CH_3OH$  unverändert, liefert aber mit NaOJ Jodoform u. mit  $CrO_3$  das *Allopregnatrion-3.6.20*,  $C_{21}H_{30}O_3$ , kryst. aus Essigester + Ligroin, F. u. Misch-F. 235—237°,  $[\alpha]_D^{25} = +47,2 \pm 9^0$  (in A.); *Tris-dinitrophenylhydrazon*, F. u. Misch-F. 270—275°. — *Verb. A 32*,  $C_{21}H_{34}O_3$ , aus den Mutterlaugen der vorst. Verb., aus Aceton Nadeln, F. 192—194°; aus Bzl. + Aceton Nadelrosetten vom F. 95—105°,  $[\alpha]_D^{24} = +66,3 \pm 3^0$  (in A.); *Diacetat*,  $C_{25}H_{38}O_5$ , kryst. aus Aceton + Ae., F. 128—129°; *Dinitrophenylhydrazon*, F. 234—238°. — *Verb. A 33*, F. 230—233°, aus Harn eines männlichen Kastraten mit Nebennierenrindenhyperplasie u. bei Prostatacarcinom, von  $Al_2O_3$  mit Aceton + Ae. 1 : 3 eluiert, aus Aceton Nadeln. — *Verb. A 34*, F. 238—241°, aus Harn eines Kastraten mit Nebennierenrindenhyperplasie, von  $Al_2O_3$  mit Aceton + Ae. 1 : 4 eluiert, mit vorst. Verb. F.-Depression. — *Verb. A 35*, F. 172 bis 176°, aus dem Harn eines männlichen Kastraten mit Nebennierenrindenhyperplasie u. einer Frau mit Nebennierenhyperplasie, von  $Al_2O_3$  mit Aceton eluiert, aus Aceton Nadeln; F.-Depression mit *Verb. A 26*. — B.  $\beta$ -Ketosteroide (mit Digitonin fällbar): *A<sup>2</sup> (oder 3)-Allopregnenon-20*,  $C_{21}H_{32}O$ , aus Schwangerenharn u. bei Nebennierenrindentumor, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + Bzl. 1 : 10 eluiert, kryst. aus wss.  $CH_3OH$ , Nadeln vom F. u. Misch-F. 127—129°,  $[\alpha]_D^{25} = +132 \pm 4^0$  (in A.), gibt mit Tetranitromethan Gelbfärbung, mit Semicarbazid ein *Semicarbazid*, F. 260° (Zers.), u. fällt mit Digitonin; zum Vgl. dargestellt aus *Allopregnanol-3 $\alpha$ -on-20* durch Einw. von Chlorsulfonsäure in Pyridin + Chlf., Eindampfen, Aufnehmen in Ae. u. Filtrieren; Nd. in  $CH_3OH$  lösen, mit methanol. KOH neutralisieren, K-Salz (F. 207—210°) bei 250° u.  $10^{-5}$  mm zers., das Sublimat aus  $CH_3OH$  umkrystallisieren. — *Allopregnanol-3 $\beta$ -on-20*,  $C_{21}H_{34}O_2$ , aus Schwangerenharn, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + Bzl. 1 : 9 eluiert, aus wss.  $CH_3OH$  Platten, F. u. Misch-F. 194—195°,  $[\alpha]_D^{27} = +91,2^0$  (in A.); *Acetat*, F. u. Misch-F. 144—146°. — *Isoandrosteron*,  $C_{19}H_{30}O_2$ , aus n. Harn, bei Schwangerschaft, Mammacarcinom, beim männlichen Kastraten nach Testosterongaben, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + Bzl. 1 : 2 eluiert, kryst. aus wss.  $CH_3OH$ , F. u. Misch-F. 175—176°,  $[\alpha]_D^{24} = +82,0 \pm 9,8^0$  (in  $CH_3OH$ ); *Benzoat*, F. u. Misch-F. 210 bis 211°. — *Dehydroisoandrosteron*,  $C_{19}H_{30}O_2$ , aus fast allen Harnen, mit Ae. + Bzl. 1 : 3 von  $Al_2O_3$  eluiert u. aus Bzl. + Ligroin oder wss.  $CH_3OH$  kryst., dimorph, F. u. Misch-F. 137—138° u. 145—146°,  $[\alpha]_D^{25} = +10,4^0$  (in A.); *Acetat*, F. u. Misch-F. 166—166,5°; *Benzoat*, F. u. Misch-F. 256—257°. — *Verb. B 5*, F. 272—275°, in Spuren aus Schwangerenharn u. bei Nebennierenrindentumor, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + 1%  $CH_3OH$ , von Mg-Silicat + Celit mit Ae. + Bzl. 1 : 5 eluiert, aus Aceton Nadeln. — *Verb. B 6*,  $C_{21}H_{30}O_3$ , F. 238—240°, aus Harn bei verschied. Fällen von Nebennierenstörungen, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + 2%  $CH_3OH$ , von Mg-Silicat + Celit mit Ae. + Bzl. 1 : 5 eluiert, wird bei Chromatographie an  $Al_2O_3$  verändert u. wahrscheinlich in größerer Menge ausgeschieden, aber nicht isoliert, kryst. aus verd. A., Aceton + Ligroin oder Bzl. + Ligroin, UV-Absorptionsmaximum bei 237,3  $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,07$ ; *Acetat*, F. 175—176°, zeigt gleichfalls starke Absorption bei 234  $\mu$ . — *Verb. B 7*,  $C_{21}H_{34}O_3$ , aus Schwangerenharn, von  $Al_2O_3$  mit Ae. + 2%  $CH_3OH$  eluiert, aus wss. Methanol lange Nadeln, F. 209—210°,  $[\alpha]_D^{25} = +98,8 \pm 2^0$  (in A.); *Diacetat*,  $C_{25}H_{38}O_5$ , F. 102,5—103,5°; *Monoxim*,  $C_{21}H_{35}O_3N$ , F. 275° (Zers.); liefert mit  $CrO_3$  eine Verb. vom F. 236—237°, die verschied. ist vom *Allopregnatrion-3.6.20*, welches aus dem isomeren  $\alpha$ -Ketoesteroid entsteht. (J. biol. Chemistry 172. 263—95. Jan. 1948. New York, Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res., u. Cambridge, Harvard Univ., Dep. of Chem.)

356.4596

Konrad Dobriner, Seymour Lieberman, C. P. Rhoads, R. Norman Jones, V. Z. Williams und R. Bowling Barnes, *Untersuchungen über den Steroidstoffwechsel*. III. Mitt. *Die Anwendung der Infrarot-Spektrometrie auf die Fraktionierung der Ketosteroide im Harn*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die Infrarot-Absorptionsspektren zwischen 4000 u. 900  $cm^{-1}$  verschied. reiner Steroide u. roher bzw. chromatograph. gereinigter Harnextrakte (vgl. vorst. Ref.) gemessen. Die Meth. zur Ermittlung der Spektren wird beschrieben. — Während die Absorption zwischen 4000 u. 1200  $cm^{-1}$  charakterist. ist für die funktionellen Gruppen, zeigen sich im Gebiet zwischen 1200 u. 900  $cm^{-1}$  große Unterschiede in den Spektren auch nahe verwandter Verb., z. B. *Androsteron* — *Isoandrosteron* — *Ätiocholanol-3 $\alpha$ -on-17* — *Ätiocholanol-3 $\beta$ -on-17* (Kurven vgl. das Original). Diese Spektren können zur Identifizierung von kryst. oder öligen, aus Harn isolierten Steroiden dienen. Jede der 42 aus Harn isolierten Verb. (vgl. vorst. Ref.) hat eine charakterist. Absorption zwischen 1200 u. 900  $cm^{-1}$ . (J. biol. Chemistry 172. 297—311. Jan. 1948. New York, Sloan-Kettering-Inst. for Cancer Res.; Ottawa, National Res. Council; Stamford, Res. Labor. of Amer. Cyanamid Co.)

356.4596



R. Norman Jones, V. Z. Williams, M. J. Whalen und Konrad Dobriner, *Untersuchungen über den Steroid-Stoffwechsel*. IV. Mitt. *Die Charakterisierung von Carbonyl- und anderen funktionellen Gruppen in Steroiden durch Infrarot-Spektrometrie*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben von über 130 Steroiden die Infrarot-Absorptionsspektren zwischen 4000 u. 1200 cm<sup>-1</sup> gemessen u. geben eine Zuordnung bestimmter Banden zu den funktionellen Gruppen; die auftretenden Absorptionsmaxima werden bestimmten Molekülschwingungen zugeschrieben. Die Gruppen >C=O, CH<sub>3</sub>CO-O-, -OH u.  $\begin{matrix} >C=C < \\ & H \end{matrix}$  geben sich durch charakterist. Absorptionsmaxima zu erkennen, deren Lage bei der >C=O-Gruppe auch von der Stellung am Steringerüst abhängig ist. — Lage der Absorptionsmaxima der Carbonylgruppe: 3-Oxo-Steroide ohne konjugierte Doppelbindung (11 Verbb.) 1717 bis 1719 cm<sup>-1</sup>; 20-Oxo-Steroide ohne konjugierte Doppelbindung (21 Verbb.) 1706 bis 1710 cm<sup>-1</sup>; 17-Oxo-Steroide ohne konjugierte bzw. β,γ-ständige Doppelbindung (14 Verbb.) 1742—1745 cm<sup>-1</sup>; Δ<sup>4</sup>-3-Oxo-Steroide (17 Verbb.) 1674—1677 cm<sup>-1</sup>; Δ<sup>16</sup>-20-Oxo-Steroide (5 Verbb.) 1666—1669 cm<sup>-1</sup>; Δ<sup>14</sup>-17-Oxo-Steroide (2 synthet. Equileninderivv.) 1754 cm<sup>-1</sup>; Δ<sup>15</sup>-17-Oxo-Steroide (2 synthet. Equileninderivv.) 1716 cm<sup>-1</sup>; über 11-Oxo- u. 12-Oxo-Steroide wird später berichtet; 3,17-Dioxo-Steroide 1719 u. 1745 cm<sup>-1</sup>; 3,20-Dioxo-Steroide 1719 u. 1710 cm<sup>-1</sup> (Grenze des Auflösungsvermögens); Carbonylgruppe der Acetoxygruppe an C<sub>3</sub>, C<sub>17</sub> u. C<sub>20</sub> (47 Verbb.) 1739—1742 cm<sup>-1</sup>; desgl. Gallensäuremethyl-ester, Propionate usw., diese Bande ist nicht unterscheidbar von der der 17-Oxo-Verbb.; Acetate besitzen aber außerdem eine charakterist. Bande bei ca. 1240 cm<sup>-1</sup>, die bei Ketonen nicht auftritt; bei 21-Acetoxy-20-Oxo-Steroiden ist sie um 10—12 cm<sup>-1</sup> nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Bei Phenol- u. Enolacetaten (Östron- u. Equileninderivv., Δ<sup>3,5</sup>-Androstadiendioldiacetat) ist die >CO-Acetatbande von 1742 nach höheren Frequenzen verschoben, bei 21-Acetoxy-20-oxo-Steroiden liegen die Carbonylmaxima bei 1732 u. 1756—1758 cm<sup>-1</sup> (statt bei 1710 u. 1742 cm<sup>-1</sup>), während bei 17-Oxy- u. 21-Oxy-20-oxo-Verbb. die n. 20-Ketonbande bei 1710 cm<sup>-1</sup> auftritt. Die ungesätt. Ketone zeigen außer der erwähnten Absorption noch eine Bande bei 1615 cm<sup>-1</sup> (Δ<sup>4</sup>-3-Oxo-Verbb.) bzw. 1588 cm<sup>-1</sup> (Δ<sup>16</sup>-20-Oxo-Steroide). Zwischen 3300 u. 3475 cm<sup>-1</sup> tritt noch eine schwache Oberschwingung der Ketonbanden in Erscheinung. — Nichtkonjugierte Doppelbindungen im Steroidgerüst oder in der Seitenkette geben sich durch eine schwache Bande bzw. einen Buckel bei ca. 3000 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die auf Schwingungen der =C-H-Gruppierung zurückgeführt wird (in 14 von 19 Fällen beobachtet, in den anderen wahrscheinlich wegen zu geringer Löslichkeit der Verbb. nicht meßbar) u. die bei ditert. Doppelbindungen nicht auftritt. — Die Lage der Absorptionsbande der H-O-Bindung der Oxy-Steroide ist stark abhängig von den Versuchsbedingungen. Kristalline Filme zeigen Absorption zwischen 3200 u. 3500 cm<sup>-1</sup>, CS<sub>2</sub>- u. CCl<sub>4</sub>-Lsgg. eine Bande bei 3575 bis 3610 cm<sup>-1</sup>. Eine Zuordnung bestimmter Frequenzen zur Stellung der OH-Gruppe ist nicht möglich. — Ster. u. a. konstitutionelle Einflüsse zeigen sich auch in dem hier nicht untersuchten Frequenzgebiet von 1200—900 cm<sup>-1</sup>. Die Meßgenauigkeit beträgt ± 3 cm, die Konz. 1% oder weniger. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2024—34. Juni 1948. Ottawa, National Res. Council of Canada; New York, Sloan-Kettering-Inst. for Cancer Res. u. Stamford, Res. Labor. of Amer. Cyanamid Co.) 356.4596

G. Habelmann, *Noxine in Experiment und Klinik*. Leipzig: Georg Thieme. 1948. (213 S. m. 91 Abb.) DM 21.—  
 Armin v. Tschermak-Seysenegg, *Leitfaden der Physiologie*. Berlin, München: Urban & Schwarzenberg. 1949. (VIII + 312 S. m. 191 Abb.) Gr.-8°. DM 12.—

Ilse Ugl, *Wasserstoffzahl und Säuregehalt des Schweißes bei chirurgischen Kranken*. (33 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschr.) Freiburg, Med. F., Diss. v. 1/6. 1948.

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

Rudolf Pfannenschmidt, *Ist der Gebrauch von Arsen noch weiter ratsam?* Da zur Devitalisation der Pulpa meist As-haltige Präpp. in Gebrauch sind, weist Vf. auf die Gefahren hin, die bei Verwend. von As für den Gesamtorganismus u. auch für die nähere Umgebung des Zahnes bestehen (die Wirkungstiefe reicht über das Foramen apicale u. das periapicale Gewebe hinaus). Da die Wirkungstiefe von As-freien Präpp. nicht feststeht, hält Vf. die Entfernung der Pulpa unter Anästhesie für zweckmäßig. (Zahnärztl. Welt 4. 115—17. 10/3. 1949. Friedewald [Krs. Hersfeld.] 505.4606

W. Morton Grant, *Beobachtungen über Blutacetol nach Verabreichung von Acetol, Methanol und Formaldehyd an Kaninchen*. Da Formaldehyd mit Brenztraubensäure in vivo analog Acetaldehyd u. Propionaldehyd unter Bldg. von Acetol (I) (Acetylcannabinol) reagiert u. so auch möglicherweise I bei einer Methanolvergiftung im Organismus entsteht, so wurden die Verss. an Kaninchen durch intravenöse Injektion einer wohl dosierten Menge von 40—100 mg I/kg ausgeführt. Die Best. des injizierten I wurde colorimetr. in Blutproben vorgenommen. Die Blutfiltrate werden nach Enteiweißung mit FOLIN-WU-Reagens

bis zum Auftreten der Blaufärbung versetzt, die mit 0,01 n  $\text{KMnO}_4$  oxydiert wird. Man braucht pro mg I 4,4  $\text{cm}^3$  der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung. Das injizierte I hatte in dem Blutstrom eine Halbwertszeit von 30 Min., u. das Verschwinden wurde experimentell in einer Exponential-Zeitkurve festgehalten. Bei subletalen Dosen von Methanol oder Formaldehyd wurden nicht mehr als 1—2% in I umgewandelt. Durch die Verss. wurde erkannt, daß die Bldg. von I aus Methanol oder Formaldehyd beim Kaninchen nicht in einer solchen Menge auftritt, daß man von einer tox. Erscheinung sprechen kann. (J. biol. Chemistry 174. 93—98. Mai 1948. Boston, Harvard Med. School, Howe Labor. of Ophthalmol.)

160.4608

**Constantin Toumanoff und Jean Durand**, *Die Einwirkung von Pilocarpinnitrat auf die Leukocyten und die Eosinophilie bei Seefischen*. Vff. hatten bereits früher die Blutzellen verschied. Knochenfische beschrieben. Im Blut von 16 Arten von *Balistes stellatus* konnten keine eosinophilen Leukocyten nachgewiesen werden. Substanzen, die eine Vermehrung der Eosinophilen hervorrufen, sind *Pilocarpin* (I) u. *Sekretin* (PAPPENHEIM). Vff. untersuchen die Wrkg. von I auf die Leukocyten von Fischen u. verwenden eine 1%ig. I-Nitratlösung. Die Verss. wurden an *Diplopteron bifasciatum* (II) u. an *Plectrothynchus lineatus* (III), welche eine Injektion gut überstehen u. gut im Aquarium leben, vorgenommen. Die angewandte Dosis war 0,5  $\text{cm}^3$  I-Nitrat. Bei II konnten weder Eosinophile noch Spindelzellen festgestellt werden. Die leukocytaire Umwandlung durch I kann nicht mit den bekannten Erscheinungen bei I-Injektionen verglichen werden. Die Leukocyten, die 95% darstellen, herrschen im Blut von II vor. Bei III wirkt sich eine Injektion von I dahingehend aus, daß man von einer Thrombocytose sprechen muß. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 226. 433—34. 2/2. 1948.)

160.4608

**F. M. Berger und R. P. Schwartz**, *Die Toxizität und die Muskelwirkung von d-Tubocurarin in Kombination mit  $\beta$ -Erythroidin, Myanesin und Evipal*. d-Tubocurarin (I) u.  $\beta$ -Erythroidin (zusammen verabreicht) zeigen bei weißen Mäusen Potenzierung der Wrkg. u. der Toxizität, die therapeut. Breite verkleinert sich dabei. Die Kombination von I u. Myanesin gibt Potenzierung der Toxizität, aber nur unvollständige Addition in der Wirkung. I u. Evipal zeigen in bezug auf Wrkg. u. letale Dosen partielle Addition. (J. pharmacol. exp. Therapeut. 93. 362—67. Juli 1948. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, School of Med. and Dentistry, Dep. of Pediatrics and Dep. of Surgery.)

441.4608

**John F. Suchy und Charles F. Poe**, *Die Wirkung von Vitamin-A-Mangel auf die Toxizität von Strychnin*. An großem Tiermaterial wurde die Toxizität von Strychnin untersucht. Weibliche Tiere sind strychninempfindlicher.  $\text{DL}_{50} \text{♀} = 2,27 \text{ mg/kg}$ ;  $\text{DL}_{50} \text{♂} = 1,20 \text{ mg/kg}$ . Vitamin-A-Mangel hat keinen Einfl. auf die Toxizität. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 153—55. Juni 1948. Boulder, Color., Univ., Div. of Sanit. Chem.)

441.4608

**O. Garth Fitzhugh, Arthur A. Nelson und Oma L. Holland**, *Die chronische Toxizität von Chloroquine bei oraler Verabreichung*. Die Pharmakologie u. Toxikologie der neuen Antimalariamittel Chloroquine (SN — 7618) (I) u. Quinacrine (II) wurden durch langfristige (2 Jahre) Verss. über die Giftigkeit von I u. II an Ratten ergänzt. Die Tiere erhielten 0; 100; 200; 400; 800 u. 1000 mg-% I in einem Standardfutter. Die Mortalität stieg von 200 mg-% ab progressiv an, die Versuchsgruppen mit 800 u. 1000 mg-% starben nach einem Versuchsjahr zu 100%. Wachstumshemmung war deutlich bei 400 mg-%. Leukocytose, bes. Neutrophilie, wurde von 400 mg/kg an aufwärts gesehen. Zunahme von Hämoglobinwerten u. Erythrocyten von 800 mg-% an aufwärts. Histolog. fand man von 800 mg-% an Nekrosen an der quergestreiften Muskulatur u. am Herzen, Leberfibrose u. zentrale Degeneration. Allg. ist die Toxizität von I geringer als die von II. (J. pharmacol. exp. Therapeut. 93. 147—52. Juni 1948. Washington, D. C., Federal Security Agency, Food and Drug Administration, Div. of Pharmacol.)

441.4616

**Mark Nickerson und George M. Nomaguchi**, *Der Angriffspunkt adrenergischer Blockade durch Dibenamin*. Die Wrkg. wird so gedeutet, daß Dibenamin (*N,N*-Dibenzyl- $\beta$ -chloroäthylamin) (I) die Hemmung zwischen dem Eindringen von Sympathicomimetica u. darauf erfolgender Kontraktur ausübt. I verändert den Kontraktionsmechanismus glatter Muskelzellen selbst nicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 40—51. Mai 1948. Salt Lake City, Utah, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.)

441.4623

**Jeanne Lévy**, *Die Spasmolytica*. Übersicht über zahlreiche spasmolyt. wirkende Substanzen unter dem Gesichtspunkt „chem. Konst. — spasmolyt. Wirkung“. Die Beurteilung der Wirkungen erfolgt nach 2 Richtungen. 1. Atropinähnlichkeit, 2. Papaverinähnlichkeit. Zum Teil werden Nebenwirkungen beschrieben, wie lokalanästhet., analget., antisept. u. anticonvulsive Wirkungen. Folgende Substanzgruppen werden besprochen: Benzylalkohol u. eine Reihe von Derivv., von denen der 3,5-Dijodo-2-cybenzylalkohol

am stärksten spasmolyt. wirkt. — *Valeriansäureester u. Benzylester.* Die Gruppe der Aminoester enthält am meisten spasmolyt. wirkende Verbindungen. Die hierunter beschriebenen Substanzen werden von mehreren Grundformulierungen abgeleitet. 1. *Monosubstituierte Säuren:*  $x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{R}'$  ( $x = \text{H, Alkyl, Aryl, Arylalkyl}$  oder hydrocycl. Rest). Nur solche Ester, die in ihrem Mol. ein Aryl-, Alkyl- oder hydrocycl. Radikal enthalten, wirken spasmolytisch. Prakt. Bedeutung hat keine Substanz dieser Gruppe erlangt. — 2. *Disubstituierte Säuren:*  $xy \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 (\text{CH}_2)_n \text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{R}'$  ( $x$  u.  $y$  wechselweise Alkyl-, Aryl-, hydro- u. heterocycl. Reste). Diese Gruppe umfaßt viele spasmolyt. Verbindungen. Enthält der Ester nur Alkylradikale, wirkt er nicht spasmolytisch. Einige therapeut. bekannte Spasmolytica, wie *Syntropan, Trasentin, Pavatin u. Propivan*, gehören zu dieser Gruppe. — 3. *Trisubstituierte Säuren:*  $xyz \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 (\text{CH}_2)_n \text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{R}'$ . Es können sein: a)  $xyz = \text{Alkyl}$  oder *Aryl*; b)  $z = \text{OH}$  oder  $\text{OCOCH}_3$ ,  $xy = \text{Alkyl, Aryl, hydro-}$  oder *heterocycl. Rest*; c)  $zy = \text{cycl.}$ ,  $x = \text{Alkyl}$  oder *Aryl*. Wenn  $xyz$  Alkyle sind, wirkt die Substanz wenig spasmolyt., stärker dagegen nach Einführung aromat. Substituenten. Ist  $z = \text{OH}$ , nehmen parasympathicol. u. lokalanästhet. Eigg. zu. — Ferner werden aufgeführt: *Aminoäther* sowie eine große Anzahl *prim., sek. u. tert. Amine*, von denen u. a. *Octin* therapeut. bekannt ist. Durch verschiedenartigste Substitutionen am *Isochinolin* gelangt man zu einer großen Gruppe papaverinverwandter Substanzen, wie z. B. *Eupaverin, Perparin, Oktaverin*. — *Vf.* gibt eine Übersicht über wichtige Methoden der quantitativen Auswertung von Spasmolyticis an isolierten Organen sowie in situ. Zur Differenzierung zwischen papaverinähnlicher u. atropinähnlicher Wrkg. wird die Aufhebung oder Lsg. des durch  $\text{BaCl}_2$  oder durch Acetylcholin hervorgerufenen Spasmus glattmuskuliger Organe gewählt. — Ausgiebige Literaturangaben über das gesamte Gebiet. (*J. Physiol. [Paris] 40. Nr. 2. 23—61. 1948. Paris, Univ., Labor. de Chimiothérapie et de Pharmacodynamie.*) 484.4623

**John B. Stanbury, Die Blockierung sympathischer Ganglien durch Magnesiumionen.** *Magnesiumionen* erzeugen eine kurzfristige Blockade in der Übertragung nervöser Impulse durch sympath. Ganglien (*Ggl. stellatum*). Mg verhindert die erregende Wrkg. von Acetylcholin u. Kaliumionen auf das *Ggl. cervicale sup.* Mg verlangsamt die Herzaktion durch Hemmung des Accelerans u. durch direkte Herzwirkung. Die Blutdrucksenkung durch Mg ist komplexer Natur; Blockade autonomer Endplatten, verminderte Herzleistung u. Gefäßerweiterung werden dafür verantwortlich gemacht. Ein zentraler Angriffspunkt scheint nicht vorhanden (vgl. *ACHESON u. Mitarbeiter, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. [1946.] 220. 273.*) (*J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 52—62. Mai 1948. Harvard Med. School, Dep. of Pharmacol.*) 441.4623

**Gerhard Schubert, Werner Maurer und Wolfgang Riezler, Tierexperimentelle Indicatoruntersuchungen mit Radiokupfer bei der Tuberkulose.** In Verss. mit 92 Meerschweinchen, davon 17 Tiere mit proliferativ-cirrhot. Lungentbc., wird die Verteilung von injiziertem radioakt. Cu im Organismus verfolgt. Normales Lungengewebe reichert sich verhältnismäßig schnell mit Cu an, Lungenober- u. -unterlappen in gleichem Verhältnis. Die tuberkulöse Lunge lagert sehr viel rascher u. intensiver Cu ab u. enthält nach 24 Stdn. 4—5 mal soviel wie die normale. Nach Vorbehandlung der Versuchstiere mit Cu oder Fe kommt es zu erhöhter Ablagerung von Cu in der Lunge, so daß keine „Absättigung“ bzw. antagonist. Beeinflussung vorliegen kann. Auch gezielte Cu-Ablagerung in einem tuberkulösen Kniegelenkempyem ließ sich nachweisen. Nach den Ergebnissen dürfte die Cu-Therapie bei Tbc. berechtigt erscheinen, zumal bei besonderen Fällen durch Applikation von Cu eine selektiv auf den Krankheitsherd gerichtete Strahlenwrkg. erzielt werden kann. (*Klin. Wschr. 26. 493—96. 15/8. 1948. Göttingen, Univ., Frauenklinik.*) 484.4626

**Fritz Hartmann, Die Wirkung des Methionin bei Leberinsuffizienz.** Aus den Unterss. des *Vf.* geht hervor, daß *Methionin (I)* nur unter der Voraussetzung der zur Entgiftung unfähig gewordenen Leber wirksam werden kann. Die widersprechenden Ergebnisse der angloamerikan. Literatur bei *Cirrhose* u. *Hepatitis* erklären sich aus der Nichtbeachtung dieser Indikation. Erfahrungen in der I-Behandlung des *Coma hepaticum* liegen bisher nicht vor. Die Ergebnisse der Verss. des *Vf.* rechtfertigen es, die Anwendung von I für Zustände von Leberinsuffizienz, die mit Versagen der Entgiftungsfunktion u. *Coma hepaticum* einhergehen, zu empfehlen. Bei Erkrankungen, die an sich zum Ausgang in Heilung neigen, wie die *Hepatitis*, gelingt es so, die Kranken, die im *Coma hepaticum* sterben würden, über die Krise hinwegzubringen. Es wurden pro Tag I u. 2,5 g I in einem Traubenzucker-Kochsalzdauertropfeinlauf gegeben. (*Klin. Wschr. 27. 32—33. 1/1. 1949. Göttingen, Univ., Med. Klinik.*) 160.4628

**Georges Bickel, Betrachtungen über die Behandlung von Symptomgruppen einer Überempfindlichkeit gegen Kälte.** Das Symptom der Überempfindlichkeit gegen Kälte tritt

bes. bei allergieempfindlichen Patienten auf u. scheint aller Wahrscheinlichkeit nach histaminartigen Ursprungs zu sein. In der Literatur ist seit 1936 wenig darüber veröffentlicht worden. Als Gegenmittel wurden Injektionen von *Benadryl* u. von 100 mg *Antistin* intravenös angewandt. Es werden 5 Fälle aus den Kriegsjahren 1940–42 beschrieben, die mit obiger Therapie erfolgreich behandelt wurden. Am zweckmäßigsten erscheint eine kombinierte Therapie, wobei im ersten Teil der Behandlung eine mehr symptomatische Therapie mit synthet. Antihistaminikörpern einzusetzen hätte. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1260–61. 24/12. 1948. Genf, Univ., Clinique thérapeut.) 160.4628

A. Massimo Michelazzi, *Cardiopathologia, Elementi di semeiotica, diagnostica e terapia delle malattie cardiovasali* (Herzpathologie, Elemente der Symptomatik, Diagnostik und Therapie der Herz- und Gefäßkrankheiten). Turin: Rosenberg & Sellier. 1947. (XV + 469 S. m. 85 Abb.) Lire 1500.

Anna Margarete Neumann, *Infektion und Desinfektion der Tuberkulose nach dem derzeitigen Stand der Forschung*. (90 S.) 4<sup>o</sup>. (Maschinenschr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 17/1. 1949.

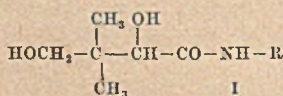
Gotfried Rehde, *Akute Dermatitis nach Arbeiten mit Aurantia*. (13 gez. Bl.) 4<sup>o</sup>. (Maschinenschr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 17/7. 1948.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

\* **Southon Laboratories Ltd., Antisepticum.** Ein prakt. geruch- u. farbloses kryst. Pulver für antisept. Zwecke wird aus *Jod* (I), *Harnstoff* (II) u. *Formaldehyd* (III) erhalten, indem man 77,6 (Teile) II schm., bei einer Temp. unter 140° nach u. nach eine 20–40%ig. Lsg. von III zugibt u. zum Schluß mit einem Male 2,4 I, wobei die Temp. unter 160° gehalten werden muß. Das Endprod. enthält nur noch etwas II in freiem Zustande. Es konnte darin nachgewiesen werden: *Dimethylentriharnstoff*, *Methylendiharnstoff*, *Harnstoff* u. *Jodammonium*. (E. P. 600 194, ausg. 2/4. 1948.) 805.4806

**Merck & Co., Inc., Rahway, übert. von: Eugene E. Howe, Linden, und Max Tishler, Rahway, N. J., V. St. A., Herstellung von therapeutischen Aminosäurelösungen** für parenterale, rectale u. orale Anwendung aus den sauren, bas. u. enzymat. Proteinhydrolysaten. Das wss. Proteinhydrolysat wird mit Butanol extrahiert u. aus dem Extrakt wird ein Aminosäuregemisch gewonnen, welches keine Dicarbonsäuren enthält. Man hydrolysiert z. B. techn. Casein. Dabei gewinnt man ein Aminosäuregemisch von Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Valin, Methionin, Threonin. Die verbleibende, mit Butanol extrahierte wss. Lsg. wird mit einem Adsorptionsmittel behandelt, welches die bas. Aminosäuren adsorbiert. Danach werden die adsorbierten Aminosäuren mit einer Mineralsäure aufgenommen. Man erhält dabei natürliche, im wesentlichen bas. Aminosäuren, wie Arginin, Histidin u. Lysin. — Zur Gewinnung der gewünschten Aminosäurenmischung vereinigt man die isolierten Fraktionen, von denen die eine z. B. 14,3 (%) Isoleucin, 32 Leucin, 10,3 Methionin, 16 Phenylalanin, 3,12 Threonin u. 11,1 Valin enthält. Die bas. Fraktion enthält 33 (%) Arginin, 15 Histidin u. 49 Lysin. Beide Fraktionen werden vereinigt u. dazu die erforderlichen Mengen Tryptophan u. andere kryst. Aminosäuren, welche in den beiden Fraktionen in nicht ausreichender Menge enthalten sind, gegeben. (A. P. 2 457 820 vom 27/12. 1945, ausg. 4/1. 1949.) 808.4806

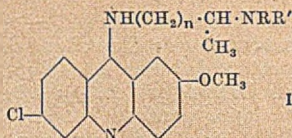
**Research Corp., New York, N. Y., übert. von: William Shive, Austin, Tex., und Esmond Emerson Snell, Madison, Wis., V. St. A., N-Substituierte Pantoylamide.** Durch Kondensation von  $\alpha,\gamma$ -Dioxy- $\beta,\beta$ -dimethylbutyrolacton (Ia) oder einem geeigneten Deriv. dieser Verb. mit einem Amin der Zus.  $RNH_2$ , worin R Alkylgruppen mit 3–7 C-Atomen darstellt, erhält man Pantoylalkylamide der Zus. I, das *Bakterienwachstum hemmende Verb.* oder *Antivitamin für Pantothenäure*. — Versetzt man 1,31 (Teile) dl-Ia mit 0,72 n-Propylamin (II), so erwärmt sich das Gemisch. Man erhitzt unter gelegentlichem Rühren



2 Stdn. bei 110° u. erhitzt dann 2 Stdn. unter vermindertem Druck, um nicht umgesetztes II zu entfernen. Durch Umkrystallisieren aus Ae. erhält man *dl-N-Pantoyl-n-propylamid*, lose Prismen, F. 45–47°. In ähnlicher Weise erhält man aus dl-Ia u. den entsprechenden Aminen: *dl-N-Pantoylisoamylamid*, Krystalle aus absol. A., F. 76,0 bis 78,0°; *dl-N-Pantoylisobutylamid*, Krystalle aus Ae., F. 65–67°; *dl-N-Pantoylisopropylamid*, F. 50,5–52,5°; *dl-N-Pantoylsek-butylamid* (ein Teil des schwach viscosen Prod. läßt man erst mehrere Tage unter starker Kühlung in PAc. gelöst stehen, gibt dann die erhaltenen Krystalle zu einer äther. Lsg. des Prod. u. kryst. die daraus erhaltenen Krystalle erneut aus PAc. um) F. 53–56°; *dl-N-Pantoyl-n-butylamid*, F. 51,6–53,4°; *dl-N-Pantoyl-n-amylamid*, F. 43,5–45°. (A. P. 2 446 615 vom 25/5. 1946, ausg. 10/8. 1948.) 813.4806

\* **Eli Lilly & Co., 2-Methoxy-6-chlor-9-[ $\omega$ -methyl- $\omega$ -(disubstituierte Amin)-polymethylenamino]-acridine** der allg. Formel I besitzen Antimalariawirkung. Hierin stellen

R u. R' gesätt., nichttert. KW-stoffgruppen mit 1—7 C-Atomen dar u. n = 1 oder 2. Sie werden durch Kondensation von Diaminen der allg. Formel  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NRR}'$  mit 2-Methoxy-6,9-dichloracridin in Ggw. eines Phenols u. Extraktion mit Ae. aus dem alkalk. gemachten Reaktionsgemisch gewonnen. Die dazu nötigen



Diamine werden durch Red. der folgenden Nitrile dargestellt:  $\beta$ -Diäthylaminobutyronitril, Kp.<sub>27-29</sub> 80—92°,  $\alpha$ -Diäthylaminopropionitril, Kp.<sub>29</sub> 67—69°,  $\beta$ -(Methylpropylamino)-butyronitril u.  $\beta$ -(Isobutylcyclopentylamino)-propionitril. Daraus werden als Zwischenprod. die folgenden Amine gewonnen: 3-Methyl-3-diäthylaminopropylamin, Kp.<sub>33</sub> 81—84°; 2-Methyl-2-diäthylaminoäthylamin, Kp.<sub>32</sub> 80—85°; 3-Methyl-3-(methylpropylamino)-propylamin; 3-Methyl-3-(sek.-butylisoamylamino)-propylamin u. 2-Methyl-2-(isobutylcyclopentylamino)-äthylamin. Daraus werden folgende 9-Deriv. von 2-Methoxy-6-chloracridinen (I) gewonnen: 9-(3-Methyl-3-diäthylaminopropylamino)-I-2 HCl, F. 234—236°; 9-(2-Methyl-2-diäthylaminoäthylamino)-I-2 HCl, F. 230—232°; 9-[3-Methyl-3-(methylpropylamino)-propylamino]-I-2 HCl, F. 209—212°; 9-[3-(sek. Butylisoamylamino)-propylamino]-I; 9-[2-Methyl-2-(isobutylcyclopentylamino)-äthylamino]-I. Mit Hilfe von weiteren  $\beta$ -(disubstituierten Amino)-butyronitrilen u.  $\alpha$ -(disubstituierten Amino)-propionitrilen lassen sich noch zahlreiche andere 9-substituierte I herstellen. (E. P. 602 351, ausg. 25/5. 1948.) 805.4806

\* Eli Lilly & Co., Herstellung substituierter Chinoline mit Antimalariawirkung. 10 g 6-Methoxy-4-chlorchinolin u. 10 g  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N} : (\text{CH}_2)_5$  werden 10 Stdn. in 50 cm<sup>3</sup> p-Cymol am Rückfluß gekocht, das Reaktionsprod. mit verd. HCl angesäuert, mit Ae. extrahiert u. die wäss. Schicht mit NaOH alkal. gemacht, wobei sich 6-Methoxy-4-[3-(1-Piperidyl)-propylamino]-chinolin I, F. 134—135°, abscheidet. I gibt mit trockenem HCl-Gas in Ae. I · 2 HCl. Ferner gibt I nach 5std. Kochen mit 40%ig. HBr, Verdünnung mit W. u. Einstellung des p<sub>H</sub>-Wertes auf 8,0 6-Oxy-4-[3-(1-piperidyl)-propylamino]-chinolin, F. 164—166°. Auf analoge Weise werden 6-Methoxy-, 6-Äthoxy- u. 6-Oxychinolinderiv. aus folgenden Aminen (II) dargestellt: 2-(1-Piperidyl)-äthyl-II, 2-(2-Methyl-1-piperidyl)-äthyl-II, 3-(2-Methyl-1-piperidyl)-propyl-II, 2-(3-Methyl-1-piperidyl)-äthyl-II, 3-(3-Methyl-1-piperidyl)-propyl-II, 2-(4-Methyl-1-piperidyl)-äthyl-II, 3-(4-Methyl-1-piperidyl)-propyl-II, 2-(2,3-Dimethyl-1-piperidyl)-äthyl-II, 3-(2,3-Dimethyl-1-piperidyl)-propyl-II, 2-(2,4-Dimethyl-1-piperidyl)-äthyl-II, 3-(2,4-Dimethyl-1-piperidyl)-propyl-II, 2-(2,6-Dimethyl-1-piperidyl)-äthyl-II u. 3-(2,6-Dimethyl-1-piperidyl)-propyl-II. (E. P. 600 827, ausg. 20/4. 1948.) 805.4806

\* I. R. Geigy Akt.-Ges., übert. von: Rosling M. Hughes, Acylaminocarbonsäureamide können nach folgenden 7 Methoden gewonnen werden: 1.  $\text{R}'\text{NHC}(\text{R})\text{CON}(\text{CH}_3)_2 + \text{R}''\text{COCl} \rightarrow \text{R}'\text{CONR}'\text{CHRCON}(\text{CH}_3)_2$  (I); 2.  $\text{R}'\text{CONR}'\text{CHRCO} + (\text{CH}_3)_2\text{NH} \rightarrow \text{I}$ ; 3.  $\text{R}'\text{CONR}'\text{CHRCOONa} + (\text{CH}_3)_2\text{NCOCl} \rightarrow \text{I}$ ; 4.  $\text{R}'\text{CONR}'\text{CHRCOOC}_2\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NH} \rightarrow \text{I}$ ; 5.  $\text{RCHBrCON}(\text{CH}_3)_2 + \text{R}'\text{NNaCOR}'' \rightarrow \text{I}$ ; 6.  $\text{R}'\text{CONNaCHRCON}(\text{CH}_3)_2 + \text{R}'\text{X} \rightarrow \text{I}$ ; 7.  $\text{R}'\text{CONR}'\text{CHRCONa}_2 + 2\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{K} \rightarrow \text{I}$ . Nach diesen Verf. wurden z. B. dargestellt: I mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$  u.  $\text{R}'' = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ , Kp.<sub>0,1</sub> 123—125° nach Meth. 1; I mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{sek. C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ , Kp.<sub>0,5</sub> 144—146° nach Meth. 1; I mit  $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ , Kp.<sub>0,45</sub> 124—126° nach Meth. 1; I mit  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$  u.  $\text{R}'' = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ , Kp.<sub>0,03</sub> 132—134° nach Meth. 1, 2, 4, 7; I mit  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ , Kp.<sub>0,21</sub> 129° nach Meth. 1; I mit  $\text{R} = \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$ , Kp.<sub>0,2</sub> 119—120° nach Meth. 1 u. 3; I mit  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ , Kp.<sub>0,25</sub> 128—130° nach Meth. 1, 2, 3, 5, 6;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{sek. C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ , Kp.<sub>0,01</sub> 117 bis 118° nach Meth. 1; I mit  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{sek. C}_4\text{H}_9$ , Kp.<sub>0,21</sub> 129—131° nach Meth. 1; I mit  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{sek. C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ , Kp.<sub>0,01</sub> 126—127° nach Meth. 1; I mit  $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ , Kp.<sub>0,05</sub> 122—124° nach Meth. 1; I mit  $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ , Kp.<sub>0,2</sub> 115—117° nach Meth. 1; I mit  $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ , Kp.<sub>0,1</sub> 113—115° nach Meth. 1; I mit  $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ , Kp.<sub>0,1</sub> 130—132° nach Meth. 1. Die Verb. sind in W. u. organ. Fl. lösl. u. besitzen analept. Wirkung. (E. P. 600 893, ausg. 21/4. 1948.) 805.4806

## G. Analyse. Laboratorium.

D. D. Tunnicliff, Ein Gasthermometer zur automatischen Kontrolle bei tiefer Temperatur. Zur autom. Temperaturkontrolle für die isotherme Dest. von Gasen bei tiefen Temp. bis —180° wird ein Gasthermometer beschrieben. Das mit He gefüllte Thermometergefäß ist in einem Kupferblock untergebracht, der das Destillationsrohr umgibt. Ein konstanter Wärmeverlust von seiten des Kupferblockes u. des Destillationsrohres an die fl. Luft wird durch intermittierendes Erwärmen ausgeglichen, das durch ein Relais gesteuert wird.

das seinerseits durch die Stellung des Hg-Meniscus im Manometer betätigt wird. Durch entsprechende Einstellung des Hg im Manometer läßt sich das Regelthermometer so einrichten, daß man die Temp. auf jedem gewünschten Punkt konstant halten kann, wobei die Genauigkeit ca.  $\pm 0,3$  beträgt. Es wird die Konstruktion u. die Bedienung des Kontrollapp. genauer beschrieben. (Analytic. Chem. 20. 962—64. Okt. 1948. Emeryville, Calif.) 116.5016

W. A. Kljatschko, *Vom Einfluß der Körnerform einer filtrierenden Schicht auf die Geschwindigkeit des Filtrationsstromes*. Unter der Annahme, daß die Filtration wie durch ein Capillarenbündel erfolgt, wobei die Dauerdifferenz für alle (Capillar)-Röhrchen am Anfang u. Ende des Röhrchens gleich ist, ferner daß alle Poren des Mediums mit Fl. gefüllt sind u. die ganze Fl. sich in Bewegung befindet, und die Bewegung laminar erfolgt, wird eine Gleichung für den Koeff. P der Körnerform in Verbindung mit Versuchsergebnissen an Kugeln, abgerundeten u. scharfkantigen Quarz- u. Marmorkörnern abgeleitet. (Доклады Академии Наук СССР [C. R. Acad. Sci. URSS] [N. S.] 60. 1329—32. 11/6. 1948. Allunions wiss. Forsch.-Inst. „Wodgeo“.) 261.5024

Irving A. Breger, *Molekulardestillationsapparat für den Halbmikromaßstab*. Es wird ein Gerät für die Kurzwegdest. beschrieben, das nach dem Prinzip des herabfließenden Flüssigkeitsfilmes arbeitet, wodurch ein dauerndes Erhitzen des Destillationsgutes vermieden wird; ein einfaches Umkippen durch Drehen des Destillationsrohres an einer Vakuumschliffverb. erlaubt, die Probe ohne Benutzung einer besonderen Pumpe wiederholt der Kurzwegdest. zu unterwerfen. Anwendung zur Unters. eines durch Deutonenbeschuß von Cyclohexancarbonsäure erhaltenen Öles, das als Dicyclohexylketon identifiziert werden konnte. (Analytic. Chem. 20. 980—82. Okt. 1948. Cambridge, Mass., Inst. Technol.) 116.5038

R. C. Evans, P. B. Hirsch und J. N. Kellar, *Ein Röntgenstrahlenmonochromator mit austretendem parallelem Strahl*. Genaue Beschreibung des Apparates. (Acta crystallogr. [London] 1. 124—29. Juli 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallogr. Labor.) 110.5052

M. A. Portnow und W. P. Powelkina, *Die systematische Analyse der Kationen nach der polarographischen Methode*. II. Mitt. Bedingungen zur Bestimmung der Elemente der Untergruppe des Arsens. (I. vgl. PORTNOW u. KOSLOWA, C. 1949. I. 328.) Vff. finden, daß die polarograph. Best. von Sb, Sn u. As bei deren gleichzeitiger Anwesenheit aus einer Lsg. von 1 (Teil) 5n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 A. + 3—4 Tropfen 1%ig. Gelatine befriedigende Ergebnisse liefert. — Einzelergebnisse: Sn. Die Wellenhöhe ist in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alkal. (2 Wellen) u. weinsaurer Lsg. nicht stabil, A. senkt stark die Wellenhöhe, H<sub>2</sub> hält die Höhe konstant, an der Luft fällt die Welle für Sn<sup>++</sup> allmählich. — Sb. Die Ergebnisse von SUCHY (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 143. [1931.] 213) u. COZZI (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. 1934. 442) werden bestätigt. Sb<sup>+++</sup> wird in oxalsaurer Lsg. (E<sub>k</sub> ~ 0,4 Volt), 10—20% alkal. (—0,2 Volt) u. neutraler (—0,6 Volt) Lsg. reduziert. — As wird aus alkal. Lsg. nicht red.; aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. ergeben sich 3 Wellen, Best. hat nach der 1. u. 2. zu erfolgen (die 3. ist instabil); aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-A.-Lsg. auch 3 Wellen (—0,64, —0,88, —1,15 Volt), Best. nach der 1. Welle (die beiden anderen sind instabil). — Sb, Sn, As. A. wird zugesetzt, um Pb im Nd. zu haben, da es stört. In Ggw. von Sn muß sofort polarographiert werden, um Oxydation zu vermeiden. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 85—91. März/April 1948. Staatl. Inst. der angewandten Chemie.) 261.5054

L. T. Hallett, *Elektronenmikroskopgesellschaft von Amerika*. Mehr oder weniger kurze Ref. der wichtigsten auf der jährlichen Zusammenkunft der Electron Microscope Society of America am Franklin-Inst. in Philadelphia am 11., 12. u. 13/12. 1947 vorgetragenen Arbeiten. (Analytic. Chem. 20. 90—94. Jan. 1948.) 101.5056

Paul Thrane Cappelens, *Qualitative Halbmikroanalyse*. Beschreibung des Analysenganges u. der verwendeten Apparaturen mit Abbildungen. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 9. 23—25. Febr. 1949.) 185.5056

M. Milbourn, *Faktoren, die die Genauigkeit bei spektrographischen Analysen beeinflussen*. Besprechung solcher Fehlerquellen der spektrochem. Analyse, die durch Standardisierung der einzelnen Arbeitsgänge nicht auszuschalten sind. Sie betreffen Zus. u. Form der Proben, ihre Vorbereitung für die Entladung, die Anregung, die wechselseitige Beeinflussung von Anregungsquelle u. Elektroden, den Spektrographen u. die Aufzeichnung u. Auswertung der Spektren. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 267—77. Sept. 1948. Witton, Birmingham, Imperial Chemical Ind. Ltd., Metals Div., Res. Dep.) 407.5063

H. Kaiser, *Die Berechnung der Nachweisempfindlichkeit*. Es wird eine Meßvorschrift angegeben, mit deren Hilfe die „Nachweisgrenze“ (I) einer Linie als Schwärzungsdifferenz  $(L + U) - U$  ( $L$  = Linie,  $U$  = Untergrund) gek. wird. Sie beträgt das  $3 \cdot \sqrt{2}$ fache der —

infolge Körnigkeit der Emulsion oder Verschiedenartigkeit der Spektren — auftretenden mittleren Schwärzungsschwankung  $\sigma_s$ . Aus einer Eichkurve kann die zugehörige Konz. mit Hilfe sicher bestimmter Werte extrapoliert werden. Die von der Konz. abhängige „Bestimmungsgrenze“ (II), die Grenze des sicheren Nachw. eines Elements, ist bei derjenigen Konz. erreicht, bei der die durch  $\sigma_s$  bedingte Streuung des Verf. 10% vom angegebenen Geh. ausmacht. Zur Nachprüfung der theoret. Überlegungen wurden I u. II für Zn in Rein-Al-Proben für den FEUSSNER-Funken u. die PFELLSTICKER-Entladung als Lichtquellen ermittelt. Es wird vermutet, daß durch die Arbeit das Verf. der Zählung der letzten Linien, für das genaue Einhalten der Versuchsbedingungen erforderlich ist, vervollkommen werden kann. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 40—67. 1948.)

407.5063

**H. Kaiser**, *Die systematischen Fehler bei der photographisch-photometrischen Auswertung von Spektraufnahmen*. Entw. einer Gleichung für systemat. Fehler bei der Schwärzungsmessung, deren Auswertung durch die Krümmung der photograph. Kennlinien, Empfindlichkeitsunterschiede der Platten u. falsche Eichwerte beeinflusst wird. In die Eichung des Analysenverf. können bestimmte Fehler übernommen werden, wodurch die Auswertung zu vereinfachen ist. Da bei Linien mit großem Wellenlängenabstand 2 Kennlinien benutzt werden müssen, wird gezeigt, wie das OWENSSche Auswertgerät hierbei die Rechnung ersetzen kann. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 278—96. Sept. 1948.)

407.5063

**H. Kaiser**, *Der Einfluß des Untergrunds auf die Gestalt spektrochemischer Eichkurven*. Im Bereich schwacher Lichtintensitäten wirkt der Untergrund (I) auf den Verlauf der Eichkurve so ein, daß sich hier eine starke Krümmung ergibt. Es wird eine Gleichung abgeleitet, die unter Berücksichtigung der I-Intensität die „wahre Eichgerade“ im  $\Delta Y$ -log  $k$ -Diagramm ergibt sowie eine andere Gleichung, die in begrenzten Konzentrationsbereichen nicht zu starker Krümmung eine „Ersatzgerade“ (II) berechnen läßt. Beide Geraden sind ineinander umrechenbar. Die systemat. Fehler, die sich bei Anwendung von II ergeben, sind in eine Formel gebracht, die eine graph. Darst. ergibt, aus der zu entnehmen ist, ob eine I-Korrektur bei Einhaltung einer bestimmten Fehlergrenze nötig ist. Durch Mn-Best. in Al werden die Theorien experimentell belegt. Der Einfl. eines falschen Filterwertes auf die I-Korrektur wird erläutert. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 297—319. Sept. 1948.)

407.5063

**J. R. Edisbury**, *Verfeinerungen bei der quantitativen Absorptionsspektrometrie*. Zur Verringerung der Fehler bei Auswertung von Absorptionsspektren werden die einzelnen Arbeitsgänge u. ihre Hilfsmittel einer krit. Betrachtung unterzogen. Durch Verwendung opt. Schwärzungsskalen u. durch genaue Nullpunktseinstellung werden z. B. beim HILGER-„Spekter“-Photometer bei gleichzeitiger Einsparung von Arbeitszeit Fehlerquellen erheblich verringert. Bei regelmäßiger Eichung der Instrumente durch ein u. denselben Beobachter lassen sich subjektive Meßfehler fast ganz ausschalten. Kleinere prakt. Verbesserungen an den Instrumenten werden näher beschrieben. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 420—32. Sept. 1948. Port Sunlight, Lever Brothers & Unilever Ltd.)

407.5063

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**Louis Meites und Thelma Meites**, *Entfernung von Sauerstoff aus strömenden Gasen*. Zur Entfernung eines geringen Geh. an  $O_2$  aus strömenden Gasen wird die Benutzung einer durch amalgamiertes Zn red. Vanadylsulfatlsg. in verd.  $H_2SO_4$  empfohlen u. die Wirksamkeit dieses Verf. durch polarograph. Unters. nachgewiesen. (Analytic. Chem. 20. 984—85. Okt. 1948. Princeton, N. J., Univ.)

116.5100

**Yvonne Dorta-Schaepi und W. D. Treadwell**, *Über eine colorimetrische Bestimmung von hochverdünntem Ozon in Sauerstoff*. Für die Best. von Ozon in Sauerstoff bei Konz. von  $1-5 \cdot 10^{-6}$  Vol.-% wurde die Meth. der Ausbleichung von Indigodisulfosäure u. zur Eichung des Wirkungswertes die Meth. der Oxydation von KJ in neutraler Lsg. gewählt. Es wird die Erzeugung von mit  $O_2$  verd. Ozon in einem einfachen Ozonisator (Funkenentladung) mit Verdünnungsanlage beschrieben, sowie eine geeignete Absorptionsröhre u. ein Absorptions- u. Titrationsapparat. Während die Best. des  $O_3$  im Ozonisator durch Rücktitrieren von vorgelegtem Thiosulfat erfolgte, wurde in den verdünnteren Lsgg.  $0,5 \cdot 10^{-4}$  mol. Indigolsg., mit Phosphat auf pH 6,85 gepuffert, vorgelegt u. die Ausbleichung colorimetr. verfolgt. (Helv. chim. Acta 32. 356—64. 15/3. 1949. Zürich, TH)

116.5100

**Leonard Pepkowitz**, *Volumetrische Bestimmung von Mikromengen an säurelöslichem Schwefel*. Das Verf. beruht auf dem Übertreiben (ohne zu kochen) des durch Salzsäure freigemachten  $H_2S$  in eine vorgelegte Lsg. von Calciumhypochlorit (ca. 0,01 n). Anschließend wird das verbrauchte Hypochlorit in üblicher Weise jodometr. bestimmt. Die Vers. ergaben, daß die zugrunde liegenden Rkk. nicht streng stöchiometr. verlaufen u. es ist

daher eine Einstellung mit bestimmten Sulfitmengen erforderlich. (Analytic. Chem. 20. 968—70. Okt. 1948. Los Alamos, Calif., Univ.) 116.5100

**J. H. Karchmer** und **J. W. Dunahof**, *Schnellbestimmung von Sulfiden, Thiosulfaten und Sulfiten*. Nach Erörterung der in den alkal. Ablaugen von Mineralölraffinerien zu erwartenden S-Verbb. wird eine schnelle maßanalyt. Meth. zur Best. von Na-Sulfid, -Thiosulfat u. -Sulfit beschrieben. Behandlung eines aliquoten Teiles der Probe mit einem Gemisch von Zinkacetat u. Natriumcarbonat führt zur Fällung der Sulfide, die dann jodometr. in üblicher Weise bestimmt werden. Ein Teil des Filtrats vom ZnS-Nd. wird mit Formaldehyd zur Inaktivierung des Filtrats behandelt; der Thiosulfatgeh. ergibt sich aus der Ggw. von Formaldehyd ausgeführten Titration, u. der Geh. an Sulfit als Differenz. Für Lsgg., die außerdem Mercaptide enthalten, wird ein modifiziertes Verf. angegeben. Das Verf. ist auf alkal. Ablaugen mit einem Sulfidgeh. zwischen 0,01—15% anwendbar u. läßt sich mit einer Genauigkeit von ca. 3% durchführen, wobei man zur Best. der drei Ionenarten ca. 20—30 Min. benötigt. (Analytic. Chem. 20. 915—19. Okt. 1948. Baytown, Texas, Humble Oil and Refining Co.) 116.5100

**A. Gatterer**, *Zur Spektrochemie der Metalloide F, Cl, Br, J, S, Se*. Der spektrale Nachw. u. die quantitative Best. der Halogene erfolgte bisher nach einer Meth., die den Nieder Spannungsfunkten von PFELSTICKER benutzte. Es wird eine neue Bestimmungsmeth. für die 6 Metalloide beschrieben, die sich der starken Linien der einfach ionisierten Atome im Bereich 7000—2500 Å bedient. Die Anregung erfolgt durch Verdampfung der in einer elektrodenlosen Röhre im Hochvakuum (unter 0,001 mm Hg) eingeschlossenen Probe im hochfrequenten Magnetfeld einer Spule von ca. 10 Windungen. Verunreinigungen durch Elektrodenbestandteile entfallen hierbei, die lichtstarke Anregung vergrößert die Nachweisempfindlichkeit u. ermöglicht auch den Nachw. von F. Empfindlichkeit bis 0,01%, quantitative Best. bis ca. 0,01%, Genauigkeit ca.  $\pm 10\%$ . Weitere Vorteile: geringer Materialbedarf, Verwendung der Probe in chem. unveränderter Form (Pulver), reinliches Arbeiten u. keine gegenseitige Beeinträchtigung der Metalloide bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 214—32. Mai 1948. Vatikan. Sternwarte, Astrophysikal. Labor. [Orig.: dtsh.]) 407.5100

**W. G. Gross**, **L. K. Wood** und **J. S. McHargue**, *Spektrophotometrische Bestimmung von Jod*. Man gibt zur Probe (1—5 g) 10—30 cm<sup>3</sup> gesätt. CrO<sub>3</sub>-Lsg. u. nach Aufhören der lebhaften Rk. für jeden cm<sup>3</sup> CrO<sub>3</sub>-Lsg. vorsichtig 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Abzug!). Man erhitzt dann rasch auf 220° u. hält diese Temp. 5 Min. zur vollständigen Zerstörung des CrO<sub>3</sub>. Nach Abkühlen auf 100° gibt man 50 cm<sup>3</sup> W. hinzu u. dest. den Kolbeninhalt in ein vorgelegtes 50 cm<sup>3</sup>-Becherglas mit 1 cm<sup>3</sup> 1n NaOH. Der Inhalt des Becherglases wird zum Sieden erhitzt u. zugleich werden 10—15 cm<sup>3</sup> phosphorige Säure (30%ig) tropfenweise in das Destillationsgefäß zufließen gelassen. Man fängt ca. 40 cm<sup>3</sup> Destillat auf, dampft auf ca. 15 cm<sup>3</sup> ein, setzt zu der sd. Fl. 1—2 Tropfen gesätt. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. u. hält weitere 5 Min. im Sieden, darauf wird mit 1 cm<sup>3</sup> 1,4n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. nach 2 Min. die Lsg. durch langsame, tropfenweise Zugabe von 1,5 mol. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. entfärbt. Nach weiteren 5 Min. Kochen werden 4—5 Tropfen einer 5 mol. Harnstofflsg. zur Zerstörung überschüssigen Nitrats hinzugefügt u. unter Umrühren u. Abspülen weitere 5 Min. im Sieden erhalten. Dann wird auf Raumtemp. abgekühlt, in einen 50 cm<sup>3</sup>-Meßkolben gebracht, 3 cm<sup>3</sup> KJ u. 4 cm<sup>3</sup> Stärkelsg. hinzugesetzt u. durchgemischt. Man mißt nach 30—45 Min. die Farbe im Spektrophotometer bei 575 m $\mu$  unter Benutzung einer Leer-Lsg., die in der Vergleichsküvette 4 cm<sup>3</sup> 0,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 cm<sup>3</sup> KJ-Lsg. u. 4 cm<sup>3</sup> Stärkelsg. in 50 cm<sup>3</sup> enthält. (Analytic. Chem. 20. 900—01. Okt. 1948. Lexington, Univ.) 116.5100

**Wolfgang Leithe**, *Die oxydimetrische Mikronitratbestimmung neben Nitril, sowie in Wässern und Bodenextrakten*. Für die Anwendung des vom VI. angegebenen Verf. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. [1946.] 48) auf die Unters. von Wässern u. Böden werden Vorschriften angegeben. Die die Best. störenden Nitrite werden mit Harnstoff zers., dessen Überschub in Ggw. von genügend NaCl unschädlich ist. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 310—15. 21/4. 1948. Linz, Labor. der Österreich. Stickstoffwerke A.-G.) 397.5100

**A. B. Dranowski**, *Elektrometrische Bestimmung der Acidität in Mineralsalzlösungen*. Das vorgeschlagene Schema lautet: Pt/Mineralsalz + Säure/Mineralsalz/Pt. Die Prüflsg. (säurehaltig) befindet sich in einem Gefäß, im anderen die wss. Lsg. des reinen Salzes, dazwischen ein mit Elektrolyt gefülltes Röhrchen. Die säurehaltige Lsg. wird so lange mit Alkalilsg. versetzt, bis das zwischen den beiden Elektroden befindliche empfindliche Hochohmgalvanometer keinen Strom mehr anzeigt. Bedingung ist, daß die Vergleichslsg. keine geringere Salzkonz. besitzt (höher darf sie sein), sonst entstehen starke Verzerrungen, die dennoch in Fe<sup>+++</sup>-Lsgg. auftreten. Bei anderen Kationen (Al, Cr, Mn, Zn, Fe<sup>++</sup>, Ni, Co, Cu) waren die Ergebnisse befriedigend, der Fehler betrug  $\sim 0,5\%$  bei der Aciditätsbest. in



Chloriden u. Sulfaten, nur bei Nitraten war er etwas höher. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 43—45. Jan. 1948. Odessa, Inst. für Konserven-Ind.) 261.5100

**P. Jordan**, *Zur Schnellmikromethode der photometrischen Bestimmung des Kaliums*. Zur Mikrobest. von K in Mengen von 0,02—0,3 mg dient das modifizierte Verf. nach WRANGELL u. BEUTELSPACHER: Fällung mit Natriumkobaltnitrit, Zers. des Nd. mit NaOH u. photometr. Best. der Nitritionen als Nitrosoindol. Infolge der Anwendung einer konzentrierteren Fällungsreagenslg. besitzt der Nd. immer die gleiche Zus.  $2 \text{Co}(\text{NO}_2)_6 \text{KNa}_2 + \text{Co}(\text{NO}_2)_0 \cdot \text{K}_2\text{Na}$ . Die photometr. Eichkurven gehen nicht durch den Koordinatenursprung u. sind nur im Extinktionsbereich bis  $\epsilon$  ca. 1 geradlinig. (Helv. chim. Acta 31. 1483—87. 15/10. 1948. Lausanne, Centre Anticancereux Romand.) 116.5100

**P. Urech, P. Müller und R. Sulzberger**, *Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen mittels Hochvakuum*. Aus jeder Mg-haltigen Al-Legierung, die außer Mg keine anderen flüchtigen Metalle (wie Zn) enthält, kann das Mg nach Hochvakuumdest. bei  $800^\circ$  u.  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mm Hg je nach Größe der genauer beschriebenen App. u. des Einsatzes (in Form von 4—6 mm dicken Stäbchen) innerhalb 30 Min. bis  $1\frac{1}{2}$  Std. durch Gewichts-differenz ermittelt werden. Dabei beträgt die Streuung der Analysenwerte bei Al-Legierungen mit 0,2—10% Mg nur 0,01—0,02%. Zur Ausführung von Serienanalysen dient ein Mehrfachtiegel für 19 Proben. (Helv. chim. Acta 32. 371—77. 15/3. 1949. Neuchâten, Zentrallabor. Chippes, Physikal. Betriebslabor. ATAG.) 116.5100

**B. Je. Resnik und G. P. Fedorowa**, *Die Bestimmung des Magnesiums in Dolomiten nach dem Verfahren der phototurbidimetrischen Titration*. Nachdem eine nephelometr. Mg-Best. sich nicht verwirklichen ließ, wurde eine phototurbidimetr. ausgearbeitet: 0,5 g Dolomit wird in  $15-20 \text{ cm}^3$  HCl (1,19) +  $0,1-1,0 \text{ cm}^3$  HNO<sub>3</sub> gelöst, trocken gedampft, in HCl gelöst, filtriert, mit NH<sub>3</sub> die Sesquioxide zweimal gefällt; im Filtrat wird Ca mit  $15 \text{ cm}^3$  schwach ammoniakal. 10%-ig. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Lsg. langsam (nach VILLEY, 1 Tropfen/Sek.) gefällt,  $15-20$  Min. gekocht, durch SCHOTT-Trichter Nr. 3 oder 4 filtriert, vom Filtrat ein aliquoter Teil ( $5-10 \text{ cm}^3/250 \text{ cm}^3$ ) in die phototurbidimetr. Küvette entnommen,  $5 \text{ cm}^3$  NH<sub>3</sub> (1:9) u.  $\frac{1}{2}$  der berechneten Menge Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> zugesetzt, die opt. D. der Suspension bestimmt u. alle 2 Min.  $0,1 \text{ cm}^3$  titrierte Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> zugesetzt, bis Absorptionskonstanz, maximale Absorption, erreicht ist. — Ergebnisse 0,2—0,3% absol. bei 10 bis 20% MgO; Dauer: Ca 40—50, Mg 20 Minuten. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 92—95. März/April 1948. Dnjepropetrowsk, Staatl. Univ., Lehrstuhl für analyt. Chem.) 261.5100

**W. P. Schwedow, E. O. Goldstein und N. I. Sseletkova**, *Quantitative Bleibestimmung in Gegenwart von Kationen der zweiten analytischen Gruppe*. Die Trennung des Pb von Ba, Sr, Ca, Mg wird durch Abscheidung des Pb als Oxybromid u. Oxyjodid bewirkt. Die Prüflsgg. werden mit einer Mischung gleicher Voll.  $2n \text{ NH}_4\text{Br}$  oder  $\text{NH}_4\text{J}$  u.  $1n \text{ NH}_3$  (wichtig ist das Verhältnis Br oder J : OH = 2 : 1) bei Zimmertemp. gefällt, nach 1 Std. Stehen filtriert, mit der Fällungslsg. (1:10) gewaschen. Der Nd. (PbOHBr oder PbOHJ) wurde in sd. NH<sub>3</sub>-Acetat gelöst, die verd. Lsg. mit  $10 \text{ cm}^3$  konz. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gefällt u. 5 Min. gekocht. Das erhaltene PbCrO<sub>4</sub>, mit verd. Essigsäure gewaschen u. getrocknet (110°). — Im Filtrat vom Oxybromid oder -jodid wurde kein Pb gefunden. Die Trennung des Pb von Ba, Sr, Ca, Mg war beim Verh. 1:1, 1:5 u. 1:10 sowie bei 1:1:1:1:1 (alle genannten Töne) befriedigend, der Fehler betrug nicht über 0,0007 g (Oxybromid) u. 0,0010 g (Oxyjodid), der maximale relative Fehler entsprechend 0,37 u. 0,54%. Die Vollständigkeit der Pb-Fällung wurde mit H<sub>2</sub>S u. radiometr. (Zusatz von ThB) nachgewiesen. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 109—12. März/April 1948. Leningrad, Staatl. Univ., Lehrstuhl für Radio- u. analyt. Chem.) 261.5100

**Louis Silverman**, *Präzisionsbestimmung von Blei in sehr reinem Kupfer*. Die Best. geringer Pb-Mengen (ca. 0,02%) im Elektrolytkupfer kann entweder elektrolyt. oder nach dem Dithizonverf. erfolgen. Im ersteren Fall wird der Einfl. der HNO<sub>3</sub>- u. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konz., des Rührens, der Temp., der Spannung u. a. Faktoren besprochen. Im zweiten Fall wird auf den Einfl. störender Begleitelemente, die größtenteils durch Komplexbldg. mit Weinsäure u. ammoniakal. NaCN-Lsg. eliminiert werden können, hingewiesen. Es wird ferner die Prüfung der Reagenzien auf Reinheit, bes. durch Blindproben mit reinstem Kupfernitrat, beschrieben. (Analytic. Chem. 20. 908—09. Okt. 1948. Los Angeles, Calif.) 116.5100

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**E. Dannenberg**, *Rapidanalyse für klinische Zwecke*. Vf. hat eine neue Technik ausgearbeitet, die sowohl für Einzelbestimmungen als auch für Massenunters. sehr geeignet sind, u. verwendet dabei nur so viel Reagens, als für eine Analyse nötig ist, u. gebraucht dabei nur haltbare u. billige Materialien, die überall leicht zu ersetzen sind. Wenn die

Analyse in einer bestimmten Reihenfolge ausgeführt wird, dann kann auch die Reinigung der Röhren fast vollständig vermieden werden. Es wird die Best. von Eiweiß, Galle, Glucose u. Aceton im Harn u. die Best. der D. kleiner Flüssigkeitsmengen beschrieben (vgl. Original). Das Grundprinzip der Rapidanalyse, konz. Reagenzien in minimaler Menge anzuwenden, gestattet, die Voll. so zu reduzieren, daß alles in sogenannten Mikro- oder Taschenlaborr. untergebracht werden kann. Wichtig ist, daß keine gefährlichen Substanzen wie  $\text{HNO}_3$  (konz.) u. a. gebraucht werden. (Schweiz. med. Wschr. 79. 82—84. 29/1. 1949. Santiago del Estero, Argentinien.) 160.5727

Georg Walther, *Über Modifikationen der Hayemschen Lösung und ihre Verwendbarkeit für Serumflockungsreaktionen*. Der Ersatz von Sublimat in der HAYEMschen Lsg. durch  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{CuCl}_2$  liefert Reagenzien, die für die Anstellung von Serumflockungsreaktionen in gleicher Weise geeignet sind wie die HAYEMsche Lsg. selbst. Die mit den neuen Modifikationen erhaltenen Ergebnisse unterscheiden sich prakt. nicht von denjenigen mit der Originalmethode. Für alle 3 Lsgg. ist der Satz gültig, daß eine beginnende Serumflockung nach Zusatz von weniger als  $0,2\text{--}0,3\text{ cm}^3$  meist gleichbedeutend mit einer positiven TAKATA-Rk. ist.  $\text{FeCl}_2$ -Lsgg. sind als Ersatz für Sublimat wenig geeignet, die Chloride von Sr, Ba, Ca, Mg, Cd, Sn, Pb, Al u. K sind völlig unbrauchbar. (Klin. Wschr. 27. 22—24. 1/1. 1949. Westerstede, Oldenburg.) 160.5727

J. C. Gage, F. L. Rose und Mary Scott, *Die Bestimmung von Suramin im Plasma*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. II. 237 ref. Arbeit. (Biochemie. J. 42. 574—77. 1948. Manchester, Hexagon House, Imperial Chemical Industries Ltd.) 160.5727

S. E. Dicker, *Die Bestimmung des Plasmaproteins bei Ratten nach der Kupfersulfatmethode*. VI. vergleicht die Eiweißwerte des Plasmas, die durch Berechnung aus dem spezif. Gewicht (Meth. I) nach der Formel  $P = K(S - A)$ , wo  $K$  u.  $A$  Konstante mit den Werten 343 u. 1,007 darstellen, gewonnen werden, u. die Werte, die nach der KJEJ-DAHL-Meth. (Meth. II) gefunden wurden. Durch Umrechnung ergibt sich für die obige Gleichung ein besserer Wert  $P = 364$  ( $S = 1,000$ ). So wurden z. B. bei n. Ratten in  $g/100\text{ cm}^3$  Plasmaprotein gefunden: Nach I:  $7,31 \pm 0,08$ ; nach II:  $7,34 \pm 0,07$ . Bei Ratten mit experimenteller Hypoproteinämie waren die Werte: Nach I:  $6,70 \pm 0,15$ ; nach II:  $6,74 \pm 0,13$ . (J. Physiology 107. 11P—12P. 15/3. 1948. Bristol, Univ., Dep. of Pharmacol.) 160.5727

Claus J. Winkelstroeter, *Ein Beitrag zur Technik der Abderhaldenschen Abwehsermentreaktion*. VI. änderte die Titrationsmeth. nach MALL u. WINKLER dahingehend ab, daß er eine Pufferlsg. von  $\text{pH} = 7,7$  ( $5\text{ cm}^3$   $n/2\text{ K}_2\text{HPO}_4 + 1\text{ cm}^3$   $n\text{-KOH} + 4\text{ cm}^3$  W. oder Veronal oder Digitoninpuffer) in gleicher Weise zum 0- oder 16 Stdn.-Wert zusetzt. Vorher wird festgestellt, wieviel einer  $n\text{-HCl}$ -Lsg. von der (immer konstanten Menge) Pufferlsg. gebunden werden kann. Diese Menge an  $n\text{-HCl}$  wird dann vor der Titration zugegeben, so daß tatsächlich alle Aminosäuren zur Titration gelangen. Eine weitere Verbesserung konnte dadurch erzielt werden, daß statt wss.  $\text{NaOH}$ -Lsg. eine alkoh. Lsg. genommen wurde. Die Aminosäuren der aliphat. Reihe erfordern ähnlich den Ammoniumsalzen sehr hohe Alkohol-Konz. zur völligen Ausschaltung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe u. Absättigung mit Alkalihydroxyd. (Klin. Wschr. 27. 31—32. 1/1. 1949. Karlsruhe/B., Städt. Krankenanstalten, I. Med. Klinik.) 160.5729

O. E. Hepler, *Manual of Clinical Laboratory Methods*. 4th ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications. 1949. (387 S.) 45 s.

—, *Symposium on Spectroscopic Light Sources*. Philadelphia: American Soc. for Testing Materials. 1948. (80 S.) § 2, —.

## H. Angewandte Chemie.

### II. Feuerschutz. Rettungswesen.

H. J. Backer, *Der Druck auf die Türen bei Feuersbrünsten*. Bei einem  $1\frac{1}{2}$  Min. andauernden Brand von 1 Liter Ae. in einem Labor. gelang es erst, die nach innen gehende Tür zu öffnen, nachdem der infolge des Brandes entstandene Druck durch ein eingeschlagenes Fenster entweichen konnte. Da die Verbrennung von Ae. gemäß der Gleichung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 6\text{O}_2 = 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$  eine Zunahme von 3 Gasmoll. zur Folge hat u. 1 Liter Ae. 10 g-Moll. gleich ist, entsteht bei der Verbrennung eine Gasmenge, die  $10 \cdot 3 \cdot 22,4 = 670$  Liter/at ( $0^\circ$ ) entspricht. In dem  $180\text{ m}^3$  fassenden abgeschlossenen Labor. bewirkt diese Gasmenge einen Druckanstieg von  $\frac{1}{270}$  at, wodurch der auf der  $2,3\text{ m}^2$  großen Tür ruhende atmosphär. Druck von  $2,3 \cdot 1,03 \cdot 10^4 = 2,4 \cdot 10^4\text{ kg um } \frac{1}{270}$ , entsprechend 900 kg, erhöht wird. Hierzu tritt die durch die Wärmeentw. verursachte Druckerhöhung. Die Verbrennungswärme des Ae. beträgt 650 Cal. je g-Mol. oder 600 Cal. nach

Abzug der Kondensationswärme des W.; 1 Liter Ae. entwickelt 6000 Cal. Die Luft in dem Raum wiegt 234 kg; da ihre spezif. Wärme 0,3 beträgt, sind für eine Temperatursteigerung von 1° erforderlich:  $234 \cdot 0,3 = 70$  Cal. Die Verbrennungswärme von 1 Liter Ae. kann die Temp. also um 86° erhöhen, was einen Überdruck von 0,3 at hervorruft, entsprechend einem zusätzlichen Druck von 7000 kg auf die Tür. Zur Öffnung der Tür hätte also an dem Griff mit einer Kraft von 3500 kg gezogen werden müssen. Obgleich diese Berechnung viele Unsicherheiten enthält (keine Berücksichtigung des Druckausgleichs durch Abzugventilator, Ritzen, Ausguß usw.; Annahme einer gleichmäßigen Druckfortpflanzung in dem Raum), erkennt man, daß alle Verss., die Tür zu öffnen, scheitern mußten, selbst, wenn nur  $\frac{1}{3}$  des berechneten Druckanstieges eingetreten wäre. In einem Raum, in dem mit brennbaren Stoffen gearbeitet wird u. dessen Fenster u. Türen sich nach innen öffnen, muß — unabhängig von anderen Sicherheitsmaßnahmen — ein bequem nach außen aufstoßbares Fenster oder eine nach außen aufklappbare Notluke vorhanden sein. (Chem. Weekbl. 44. 49—50. 24/1. 1948.) 397.5910

—, *Die Frage des Ammonitrits.* Das in Texas-City explodierte  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (vgl. Ind. chimique 35. [1948.] 6. 89. 122) ist in einem Rüstungswerk hergestellt worden, dessen Erzeugung an diesem Salz weder vor noch nach der Katastrophe irgendwelche Abweichungen von der n. Zus., Körnung, Stabilität u. Entzündbarkeit aufwies, so daß die Beschaffenheit des Salzes nicht für die Katastrophe verantwortlich gemacht werden kann. Auch die Säcke scheinen einwandfrei gewesen zu sein; Verss. haben gezeigt, daß die Säcke u. das  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sich bei den in den Güterwagen oder im Schiffsraum herrschenden Temp. nicht selbst entzündet haben können. Es ist möglich, daß im Schiffsraum anwesende Stoffe, wie Holz, Öl, Fe, Papier oder Asphalt in Verb. mit verteiltem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  eine Selbstentzündung des  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bewirkt haben. Jedoch ist dazu eine Temp. von 150° erforderlich. Bei 200—260° erfolgt die Umsetzung:  $4 \text{NH}_4\text{NO}_3 = 2 \text{NH}_3 + 3 \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{N}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Die Rk. ist endotherm. Bei 269° findet eine exotherme Explosion der gasförmigen Zersetzungstoffe statt. Zweifellos bewirkt das Wachs der Umhüllung die Bldg. eines explosiven Gases bei viel niedrigeren Temperaturen. Man stellt sich den Verlauf der Explosion des gesackten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  folgendermaßen vor: Der zufälligen Entzündung der Verpackung oder des Holzfußbodens folgt eine langsame Verbrennung mit dem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Die Verbrennungswärme schmolz anderes  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , das sich mit dem Wachs der Umhüllung, dem Sackpapier u. dem Holz unter Bldg. von  $\text{CO}$  u.  $\text{N}_2\text{O}$  umsetzte. Diese Mischung, die schwerer als Luft ist, verlagert sich im Schiffsraum; der Gasdruck im Raum stieg; die Mischung  $\text{CO-N}_2\text{O}$  erreichte die untere Konzentrationsgrenze der Entzündbarkeit oder wurde auf den Entzündungspunkt erhitzt, worauf die Explosion erfolgte. (Ind. chimique 35. 225—27. Dez. 1948.) 397.5910

Helmuth Freytag, Raumexplosionen durch elektrische Anlagen. Weinheim, Bergstr.: Verlag Chemie. 1949. (204 S. m. 7 Fig. u. zahlr. Tab.) DM 7,—.

## V. Anorganische Industrie.

Harshaw Chemical Co., Elyria, O., übert. von: Harry C. Kremers, Cleveland Heights, und Erwin E. Johnson, Cleveland, O., V. St. A., *Herstellung von wässriger Flußsäure.* Gasförmiger, mit  $\text{SO}_2$  verunreinigter HF wird im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 5 mit Luft gemischt u. von unten in einen mit Koks gefüllten Reaktionsturm eingeleitet, in dem von oben W. von 20—50° herabrieselt. Bei dieser Temp. wird nur wenig  $\text{SO}_2$  durch W. absorbiert, jedoch der gesamte HF;  $\text{SO}_2$  verläßt den Reaktionsturm zusammen mit der Luft. — 1 Abb. der Apparat. (A. P. 2 459 438 vom 23/8. 1945, ausg. 18/1. 1949.) 805.6095

Davison Chemical Corp., übert. von: Leslie T. Hartlove, Baltimore, Md., V. St. A., *Herstellung von Gelen.* Nachdem das Gel in einem Behälter zu einer gallertartigen M. erstarrt ist, die ihn vollständig ausfüllt, wird ein Glasrohr hineingesteckt, das bis zum Boden reicht, u. Luft eingeblasen. Diese streicht dann auf dem Boden u. an den Wänden entlang u. löst das Gel restlos davon ab, so daß es beim Umkippen des Behälters herausfällt, ohne einen anhaftenden Rückstand zu hinterlassen, der ausgewaschen oder ausgekratzt werden muß. Das Verf. ist bes. für die Herst. von Silicagel geeignet. — 2 Abbildungen. (A. P. 2 455 764 vom 22/1. 1943, ausg. 7/12. 1948.) 805.6107

Godfrey L. Cabot, Inc., Boston, Mass., übert. von: William Loving, Pampa, Tex., V. St. A., *Herstellung von Ruß* durch unvollständige Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Gasen in innigem Gemisch mit Luft. Die Luft u. die Gase werden getrennt, durch zahlreiche schmale Öffnungen in Form von getrennten parallelen Reihenschichten in gleicher Richtung eingeleitet, wobei die Gasgeschwindigkeit ca. doppelt so groß ist wie die Luftgeschwindigkeit. Dabei wird eine turbulente Mischung zwischen Gas u. Luft erzielt, welche derart geregelt ist, daß nur eine unvollständige Verbrennung unter starker Rußbldg. eintritt. — 3 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 462 026 vom 8/1. 1943, ausg. 15/2. 1949.) 808.6109

Phillips Petroleum Co., übert. von: Joseph H. Simons, State College, Pa., V. St. A., *Rußgewinnung ohne Verbrennung*. Eine gasförmige, nichtaromat. Verb. wird in Ggw. eines Sauerstoffüberträgers (I) u. von HF als Katalysator mit einem O<sub>2</sub>-haltigen Gas in einer Reaktionskammer, die sich auf einer Schüttelmaschine befindet, auf Temp. um 200° erhitzt, wobei zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auch Druck bis zu 1000 lbs/sq.in. angewandt werden kann. Als I kommen feinverteiltes Ag, AgF, ferner die Oxyde von Fe, Cr, Mn, W, Mo, U, V, As u. Se in Frage. Das Mengenverhältnis von C-Verb.: HF soll 3:1 bis 1:6 betragen, Änderungen haben nur Einfl. auf die Korngröße des abgeschiedenen C. Man erhitzt z. B. 17 (Teile) Cyclohexan, 60 HF, 30 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. O<sub>2</sub> von 600 lbs/sq.in. Druck auf 180° u. schüttelt das Gemisch 5 Stdn. lang. Dabei erhält man 0,2 C ohne CO<sub>2</sub>, CO oder KW-stoff als Nebenprodukt. (A. P. 2 458 107 vom 23/12. 1941, ausg. 4/1. 1949.) 805.6109

\* Pittsburgh Plate Glass Co., *Reinigung von wasserfreien Halogeniden von Metallen der Gruppe IV des periodischen Systems*. TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> oder GeCl<sub>4</sub> versetzt man mit 0,5 bis 2 Gewichts-% S in Ggw. von Schwermetallseifen, wie Fe-Stearat, u. erhitzt unter Rückfluß 15 Min. zum Sieden. Das reine Halogenid wird dann abdestilliert. Das Verf. kann auch so durchgeführt werden, daß das Halogenid mit einem S-Chlorid in der Dampfphase in Berührung gebracht wird. (E. P. 600 003, ausg. 30/3. 1948.) 813.6141

## VI. Silicatechemie. Baustoffe.

Edward E. Marbaker, Hollis S. Saunders und Leon N. Baumer, *Einfluß verschiedener Tone in Mahlzusätzen auf die Eigenschaften titangetrübler Emaille*. Mit Ti getrübte Emailen verlieren bei erhöhter Auftragsstärke u. Brenntemp. ihre ursprüngliche Gelbstichigkeit. Untersucht wurde der Einfl. 20 verschied. Tone, wobei die titangetrübte Fritte 100 Teile mit Ton 5, K-Carbonat 0,5, Na-Nitrit 1/8 u. soviel W. vermahlen wurde, daß die D. 1,70 bis 1,73 betrug u. eine Mahlfeinheit von 0,0—2,0 g auf 200 Maschen erzielt wurde. Die Emailen wurden dann auf Blechen mit Grundüberzug bei 1540 u. 1640° F 3 Min. eingebraunt u. anschließend auf Reflexion u. Glanz im HUNTER-Reflektometer sowie auf Säurefestigkeit geprüft. Resultate: Einbrennen bei 1640° erhöht fast stets die Säurebeständigkeit. Die Tonart ist von starkem Einfl. auf die Eig. der titangetrübten Emaille, doch konnte eine eindeutige Beziehung zwischen Tonzus. u. dem Charakter der Emaille nicht festgestellt werden. (Better Enamel. 19. 13—14. Mai 1948. Pittsburgh, Pa., O. Hommel Co.) 253.6174

Paul E. Cox, *Eine „salzige Geschichte“*. Der öfters ohne nähere Begründung empfohlene Zusatz von NaCl zu Ton u. Kaolin vor dem Brennen erwies sich bei Verwendung von Kaolin aus den Tunicabergen bei Angola, La., als sehr wirksam zur Vermeidung der Bldg. von Rissen u. Deformationen beim Trocknen der Waren. Das Kaolin ist sehr stark koll. u. bes. daraus geformte flache Gegenstände werden durch Risse u. Verziehen beim Trocknen unbrauchbar. Zusatz von 1% NaCl zum W. für das Anrühren läßt diese Erscheinungen vollkommen verschwinden. — 8 Abbildungen. (Ceram. Age 53. 26. Jan. 1949.) 121.6220

G. W. Kukolew und L. G. Melnitschenko, *Über die Beschleunigung der Naßmahlung feuerfester Materialien*. Es wird der Einfl. von Salzen (Soda, NaOH, Wasserglas, Salzgemische, Kaliseife, MgCl<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u. von Nichtelektrolyten (Zucker, Sulfitecellulose) auf die Naßmahlung von Magnesit, Dolomit, Sand, Quarz u. Quarzit untersucht. Der Einfl. auf die Beschleunigung der Mahlung ist abhängig vom zu mahlenden Material, wie von der Art u. Menge der Zusätze. Optimale Mahlung wird erzielt bei Zusatz von 0,05—0,25% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder 0,02—0,15% Wasserglas oder Gemischen für Magnesit, 0,05—0,25% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder 0,1—0,5% Kaliseife für Dolomit (Kargaisk), 0,2—1,0% für Dolomit (Nikitowsk) u. 0,10—0,4% erhitztem Salz, 0,05—0,25% MgCl<sub>2</sub> oder 0,02—0,15% AlCl<sub>3</sub> für Sand, Quarz u. Quarzit. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 447—54. Nov. 1948.) 295.6222

D. N. Polubojarinow und Je. W. Miroljubowa, *Die Verwertung angereicherter Asche von Kohlen des Moskauer Bezirks für die Herstellung von feuerfesten Leichtprodukten*. Eingehende Labor- u. Fabrikvers. zeigten, daß die Aschen Moskauer Staubkohlen als guter Ersatz für Schamotte dienen können bei der Herst. von Erzeugnissen nach dem Schaumzementverf., ohne daß die Verarbeitungsweise geändert zu werden braucht, nur ist der Dampf- u. Feuerungsbedarf etwas größer. Auch soll die Brenntemp. nicht unter 1250° liegen. Die Aschen können auch gemeinsam mit gewöhnlicher Schamotte verarbeitet werden, wobei bes. die Feinmahlung der Schamotte u. das Absieben des Feinkorns unter 1 mm sich erübrigt. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 435—42. Okt. 1948.) 295.6222

—, *Keramische Metallverkleidung*. Kurze Besprechung der Möglichkeit des Ersatzes hochwertiger, hitzebeständiger u. druckfester Stahllegierungen durch Stahl, der mit keram. Material verkleidet wird. (Chem. Weekbl. 44. 611. 23/10. 1948.) 270.6222

**K. E. Seal**, *Der Reaktionsmechanismus der Korrosion von feuerfestem Material durch geschmolzenes Glas*. Die Widerstandsfähigkeit von feuerfesten Stoffen gegen geschmolzenes Glas kann nur im Glasofen selbst ausprobiert werden, da sie lokal sehr verschied. ist. Zum Beweise dafür werden die Analysen einiger Bausteine aus verschied. Teilen des Ofens (Decke, Wannenboden, Seitenwände usw.) angeführt. (Glass Ind. 29, 704. 718. Dez. 1948.) 121.6222

**Wästlund**, *Die betontechnische Forschung nach Beginn des Krieges*. Zusammenfassender Bericht. (Bautechn., Beton- u. Stahlbetonbau, Stahlbau 26, 2—7. Jan. 1949. Wiesbaden.) 354.6232

**A. Hummel**, *Lehmgebundener Ziegelsplittbeton*. Aus gemischtkörnigem Ziegelbruch mit einer Kornzus. von ca. 3% 0—0,2 mm, 7% 0,2—1 mm, 15% 1—3 mm, 20% 3—7 mm, 20% 7—15 mm u. 35% 15—30 mm lassen sich durch Zugabe von 400—500 kg Lehm je m<sup>3</sup> verdichteten Betons Ziegelsplittbetone herstellen, die bei schwachplast. Verarbeitung mit hinreichendem Stampfen Druckfestigkeiten von ca. 25 kg/cm<sup>2</sup> erreichen, wie sie für Wände des Flachwohnhausbau es ausreichen. Die Trockenraumgewichte solcher Betone liegen in der Nähe von ca. 1,6 kg/cm<sup>3</sup> u. versprechen damit noch einen hinreichenden Wärmeschutz. Es handelt sich dabei um Beton von einigermaßen geschlossenem Gefüge. Lehmgebundene Ziegelsplittbetone eignen sich in erster Linie zur Herst. monolith. Wände des 1- bis 2-geschossigen Wohnhausbau es, die in Schalungen gestampft werden u. vor Durchfeuchtung geschützt sind. Auch zur örtlichen Ausfachung von Skeletten kommen sie in Frage. Monolith. Wände aus lehmgebundenem Ziegelsplittbeton bedürfen eines wasserundurchlässigen Kalkputzes an der Außenseite, der sie vor Durchfeuchtung bewahrt. (Bauwirtsch. 1948. Mitt. dtsh. Studienges. Trümmerverwert. Mitt. 10. 184—88. Aug.) 467.6232

**V. Charrin**, *Der Rheintraß-Zement*. Hinweis auf Zus. u. Eigg. vom Traß aus der Eifel u. seine Bedeutung als Baustoff. Auch in Frankreich finden sich in der Gegend von Clermont-Ferrand reiche Vorkk. vulkan. Tuffe. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. Edit. C. 1948. 226. Juli.) 116.6236

**V. Charrin**, *Leichtbaustoffe aus Kieselgur*. Im Gegensatz zu anderen Ländern wird in Frankreich die dort vorkommende Kieselgur nicht zur Herst. von Leichtbausteinen, sondern fast nur für Vorkemisoliermassen verwendet. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C. 1948. 308. Nov.) 116.6236

**N. N. Michejewa und Ss. A. Skworzow**, *Wirtschaftliche Vergleichsdaten und der Wärmewirkungsgrad von Isoliermaterial*. Zur wirtschaftlichen Beurteilung von Isoliermaterialien wird das Prod. aus dem Wärmeleitfähigkeitskoeff. u. dem Volumengewicht in Beziehung gesetzt zum Preis der Isoliermaterialien. Es wird eine Hyperbelkurve erhalten, die einem angenommenen Standardisolierstoff entspricht u. aus den Abweichungen von dieser Kurve die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Isoliermaterialien feststellt. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1049—54. Juni. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.6236

**W. Riedel**, *Über die Verbesserung der Haftung bituminöser Bindemittel am Gestein*. Eine Haftfestigkeitsverbesserung kann dadurch erreicht werden, daß das Gestein beim Trocknen mit den Abgasen der Ölfeuerung in Berührung kommt. Hierdurch wird an der Oberfläche eine Ölhaut angebrannt, so daß eine durch Wassereinw. nicht lösbare Verb. mit dem Gestein entsteht. Beim Mischen des Gesteins mit dem Bindemittel im Mischer tritt dadurch eine Verbesserung der Haftung ein, daß auf dem heißen Stein eine sehr dünne Haut desjenigen Bindemittels ausgebildet wird, das als Verschmutzung im Mischer zurückgeblieben war. Der Grad der Verbesserung hängt vom Gestein ab. Feuchtigkeit des Gesteins, sein Füllergeh., seine Art, die Mischdauer, die Mischintensität, die Mischerfüllung, die Art der Feuerung in der Trockentrommel, der Grad der Verbrennung des Öls, die Art des Öls usw. können von Einfl. auf die Haftfestigkeitsverbesserung sein. Vorschrift für einfaches Verf. zur laufenden Kontrolle. Die Haftverbesserung gilt nicht für die Gesteinsflächen, die während des Verkehrs neu entstehen. (Straßen- u. Tiefbau 2. 266—68. Okt. 1948. Dresden, T. H., Inst. für Straßenbau.) 206.6238

**Donald F. Adams**, *Titan. Polarographische Bestimmung in Tonen und Tonzerzeugnissen*. Für die polarograph. Best. von Ti in Tonen, ausgelaugten Tonrückständen, Laugfl. nach dem Sulfat-Sulfit-Verf. u. dgl. wird auf Grund von Vorunters. über den Einfl. der Schwefelsäurekonz. u. der Maximumdämpfer folgende Arbeitsweise empfohlen: Die Analysen werden mit einem Hilfsselektrolyten, bestehend aus mit Na-Oxalat gesätt. 1,0n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 8% Harnstoff als Maximumdämpfer im N<sub>2</sub>-Strom im Potentialbereich von

0—0,8 Volt vorgenommen. Die Ti-Konz. soll möglichst im Bereich zwischen 0,06 u. 0,26 Millimol liegen. Neben dem Einfl. der Säure u. des Harnstoffs sowie von Al u. Ti wird auch derjenige des Verhältnisses Fe/Ti auf den Diffusionsstrom u. das Halbwellenpotential des Ti gegenüber der gesätt. Kalomelektrode untersucht. Auch ein Vgl. der Eichkurve für Ti mit den Ergebnissen der Berechnung nach der LKOVIC-Gleichung wird vorgenommen, wobei sich gute Proportionalität zwischen Ti-Konz. u. Diffusionsstrom ergibt. (Analytic. Chem. 20. 891—95. Okt. 1948. Pullman, Washington State Inst. of Technol.) 116.6248

John T. Kilbride, Stratford, übert. von: Jefferson Paul Buckley, Easton, Conn., V. St. A., *Schleifwerkzeug*. Zur Verbesserung der Schleifeigg. von Schleifwerkzeugen wird dem zur Verfestigung des Schleifkornes benutzten Bindemittel (Harz, Portlandzement oder dgl.) aus Zucker gewonnene Kohle zugesetzt. Diese wird durch allmähliches Erhitzen von reinem Rohrzucker auf 500° F hergestellt. Zur Erzeugung von Schleifscheiben wird beispielsweise ein Gemisch aus 50 (Teilen) Portlandzement, 50 Quarz u. 5 Zuckerkohle verwendet. (A. P. 2 463 678 vom 16/1. 1945, ausg. 8/3. 1949.) 834.6191

John T. Kilbride, Stratford, übert. von: Jefferson P. Buckley, Easton, Conn., V. St. A., *Schleifmittel*. Zur Verbesserung der Schleifeigg. körniger Schleifmittel, wie  $Al_2O_3$  oder SiC, werden diese unter Benutzung eines Bindemittels, wie Kunstharz, mit aus Kohlenhydraten (Zucker, Melasse oder dgl.) gewonnenem C überzogen. Eine graphithaltige Zwischenschicht kann angeordnet werden. Beispielsweise werden 100 lbs. eines körnigen Schleifmittels mit 1,5 Liter W. u. 200 g eines in W. lösl. Phenolharzes in einem Mischer befeuchtet. Hierauf werden 112 g feinverteilter Ceylongraphit zugesetzt u. nach dessen gleichmäßiger Verteilung auf der Kornoberfläche weiterhin noch 112 g Zuckerkohle zugefügt. Dieser Mischvorgang wird bei Temp. zwischen 140 u. 160° F durchgeführt. Aus diesem Schleifkorn können auch Schleifwerkzeuge hergestellt werden. (A. P. 2 463 679 vom 31/3. 1945, ausg. 8/3. 1949.) 834.6191

Heany Industrial Ceramic Corp., Rochester, N. Y., übert. von: Kasimir Langrod, New Haven, Conn., V. St. A., *Poröse feuerfeste  $Al_2O_3$ -Gegenstände*. Bei Temp. zwischen 900 u. 1100° vorgebrannte Rohtonerde wird zu 40—80% mit 60—20% eines gegebenenfalls bei noch höheren Temp. vorgebrannten (1200—1550°), naßgemahlten (Mahlfeinheit unter 200 Maschen/Zoll)  $Al_2O_3$  gemischt. Die M. wird verformt, im Laufe von 50 bis 80 Stdn. auf 150° erhitzt u. 24 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Die Formlinge werden bei 1300—1850° gebrannt. Sie besitzen eine Volumenporosität zwischen 20 u. 50% u. können als feuerfeste Körper in der chem. Industrie oder als elektr. Isolatoren verwendet werden. (A. P. 2 463 979 vom 26/3. 1945, ausg. 8/3. 1949.) 834.6223

Rudolf Zollinger, Die mineralischen Baustoffe. Bd. 1. Ihre Art, Zusammensetzung, Verwendung und Prüfung. Berlin: Ernst & Sohn. 1949. (V + 150 S. m. 90 Abb.) 8°. DM 8,50.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

M. Sem und F. C. Collin, *Elektrische Phosphatschmelzung*. Überblick über die histor. Entw. u. die bei der TENNESSEE VALLEY ADMINISTRATION (T. V. A.) gewonnenen Erfahrungen in P-Gewinnung, Schmelzen, Ofenbetrieb, Gasbehandlung,  $H_3PO_4$ -Darst., Darst. von Triplephosphat („Doppelsuperphosphat“) u.  $Ca(PO_3)_2$ . (Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 8. 135—40. Okt. 1948.) 185.6282

O. Crone-Aamot, *Elektrisches Schmelzen von Phosphatdüngern*. (Vgl. SEM u. COLLIN, vorst. Ref.) Vf. berichtet über amerikan. Erfahrungen in der Schmelze von Rohphosphaten mit Olivin. (Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 8. 140—41. Okt. 1948.) 185.6282

Ss. A. Kowrigin, *Entstehungscharakter und mechanische Zusammensetzung des auf tiefem Sand aufliegenden Bodens der Nadelwald-Terrasse am Wjatka-Fluß*. Nach kurzer Charakteristik der zu untersuchenden Böden gibt Vf. Bodenanalyse u. mechan. Zus. von 6 Bodenschnitten an u. zieht Vgl. mit fluvialglazialen u. alluvialen Ablagerungen anderer Flußterrassen. (Почвоведение [Pedology] 1948. 167—76. März. Brjansk, Forstwirtschaftsinst., Lehrstuhl für Bodenkunde.) 195.6300

P. J. McManus, *Chemische Unkrautvertilgungsmittel. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I)* ist nicht wasserlöslich u. wird zusammen mit anderen Stoffen in W. dispergiert; in fl. Form werden meist Amine u. Ester von I, in fester Form das Na-Salz angewendet. — Tomaten, Bohnen, Erbsen, Alfalfa, Klee sind gegen das Mittel empfindlich, während Mais eine gewisse Resistenz aufweist. Für verd. Spritzauftrag eignen sich I-Aminalsalze am besten. Hartnäckige Unkräuter können mit I-Estern beseitigt werden. Unkräuter in Karotten, Petersilie u. Pastinaken werden zweckmäßig mit aromatisierten KW-stoffen (Stoddard solvent,

mineral spirit) beseitigt. Unkraut in Kartoffeln wird erfolgreich mit Dinitroverbb. (*Sinox General, Dow's Contact Weed Killer*) bekämpft, in Zwiebeln mit *Aero Cyanat*. (Amer. Agriculturist 145. Nr. 7. 8—23. 3/4. Nr. 8. 7—17. 17/4. 1948.) 253.6312

F. Weyer, *Einige Erfahrungen mit DDT-haltigen Entlausungsmitteln*. Vergleichsverss. mit DDT-Handelspräpp. bei unterschiedlichen Bedingungen zeigten fast gleich gute Wrkg. auf Kleiderläuse. Der Wirkungsgrad ist in weiten Grenzen von der Temp. unabhängig. Maßgebend ist aber eine ausreichende Verweildauer. Die Wirkungsbeständigkeit bleibt über mehrere Monate erhalten. Der DDT-Wirkstoff hat bei infizierten Läusen keinen schädigenden Einfl. auf die Rickettsien. (Anz. Schädlingskunde 21. 133—37. Dez. 1948. Hamburg, Bernhard-Nocht-Inst. für Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) 434.6312

E. W. Laake und W. G. Bruce, *Bekämpfung der Viehplagen mit DDT, HCC und Benzylbenzoat*. Hornfliegen sind mit geringen DDT-Konz. auszuroten, sofern man die Behandlung genügend großer Gebiete vornimmt. Höhere Konz. gewähren einen längeren Schutz. Neben der Sprühmeth. haben sich auch die Aerosolform, das Verstäubungsverf. oder das Baden der Tiere gut bewährt. Die Bekämpfung des Wadenstechers mit DDT hat am Tier wenig, dagegen auf allen Ruheplätzen dieser Fliegen ausgezeichnet gewirkt. Ebenso hervorragend ist auch der Erfolg des DDT-Einsatzes gegen Läuse, allerdings in etwas höheren Konz., um auch die aus den Eiern schlüpfenden Jungläuse durch die Giftrückstände abtöten zu können. Während man bei der Bekämpfung der Schaflausfliege Erfolg hatte, versagte DDT bei Bremsen u. Goldaugenbremsen, bei der Dasselfliege sowie den echten Zecken u. Milben der Haustiere. HCC (*Hexachlorcyclohexan*) ist den DDT-Präpp. überlegen bei Rinderläusen, Dasselfliegen, Zecken u. Milben, bes. aber bei Schaflausfliegen. Außerdem scheint HCC im Gegensatz zu DDT ein ausgezeichnetes Ovid zu sein, so daß bei Verwendung von HCC nur eine einzige Behandlung notwendig ist. *Benzylbenzoat* wurde während des zweiten Weltkrieges von amerikan. Truppen in der Südsee erfolgreich gegen Milben eingesetzt. (Anz. Schädlingskunde 21. 107—09. Okt. 1948.) 434.6312

Reinhard Kroll, *Ersatz des Raupenleims durch DDT*. Verss. mit DDT, um hierdurch das Leimen gegen den Kiefernspinner zu ersetzen. Eine Verstäubung des Kontaktgiftes mit 3—10 atü in ca. 30 cm Breite vor dem Aufbaumen der Raupen war ein voller Erfolg. Es werden u. a. verschied. DDT-Präpp. des Handels kritisiert, die Dauerhaftigkeit u. ein möglicher Leimzusatz besprochen u. das Wirkungsbild kurz angedeutet. Diese neue Meth. hat, sofern sie sich beim Grobeinsatz bewährt, im Vgl. zur Leimung u. Flugzeugbestäubung den Vorzug größter Billigkeit. — Erfahrungen über die Beständigkeit des DDT, seine Wirkungsdauer u. die aus Gründen des Frostschutzes erstrebte Kombinationmöglichkeit mit NaCl. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 355—58. 1/12. 1948. 3. 32. 15/1. 1949. Altenplathow.) 434.6312

D. M. Cheifetz, *Methodik der Bestimmung und Höhe des Gehaltes an mineralischen und organischen Phosphorverbindungen in einigen Böden der UdSSR*. VI. beschreibt eine verbesserte Meth. der Best. des Geh. einiger Böden der UdSSR an organ. P-Verbb. durch aufeinanderfolgenden Auszug mit 4n HCl u. 4% ig. NH<sub>4</sub>OH. Die colorimetr. Best. des in den Auszügen enthaltenen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erfolgt nach vorheriger Oxydation der im NH<sub>4</sub>OH-Auszug enthaltenen organ. Substanzen mit Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. der im HCl-Auszug enthaltenen mit KMnO<sub>4</sub>, sowie Entfernung des Fe aus dem HCl-Auszug. VI. gibt die ermittelten Gehh. der P-Verbb. u. ihre Verteilung im Boden an. (Почвоведение [Pedology] 1948. 100—12. Febr.) 195.6324

Gerrit Dragt, *Prüfung von 1.2.3.4.5.6-Hexachlorcyclohexan auf das  $\gamma$ -Isomere*. Eine polarographische Methode. Die Best. des Geh. an  $\gamma$ -Isomeren in dem als Insekticid angewandten 1.2.3.4.5.6-Hexachlorcyclohexan ist insofern von Bedeutung, als gerade das  $\gamma$ -Isomere das biol. aktivste von den 5 verschied. ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -) im techn. Material vorkommenden Isomeren ist. VI. beschreibt eine polarograph. Meth. zur Best. des Geh. an  $\gamma$ -Isomeren, die auf der Tatsache beruht, daß allein das  $\gamma$ -Isomere an der Hg-Tropfelektrode red. wird. Vf. hält diese Meth. für zuverlässiger u. spezifischer als die bisher angewandte biol. Methode. Es wird eine genaue Beschreibung der Meth. u. der App. gegeben. (Analytic. Chem. 20. 737—40. Aug. 1948. Cleveland, O., E. I. du Pont de Nemours & Co., Grasselli Chemicals, Dep.) 258.6328

## VIII. Metallurgie. Metallographic. Metallverarbeitung.

**J. Kraft Johannsen**, *Eisenerzkonzentration in Sydvaranger, Norwegen*. Die Aufbereitung, die Zerkleinerung u. die Konz. eines niedrigprozentigen Magneteisenerzes mit einem Fe-Geh. von 34–37%, bei ca. 44%  $\text{SiO}_2$ , wird besprochen. Das Erz enthält in der Hauptsache Magnetit, Quarz u. Hornblende u. außerdem kleinere Gehh. an Hämatit, Pyrit u. Apatit. Da die Quarzkörner zahlreiche Einlagerungen von sehr kleinen Magnetitkörnern aufweisen, ist die Aufbereitung des Erzes schwierig. Dasselbe gilt für die Zerkleinerung, da das Erz, ähnlich wie die amerikan. Taconiterze, sehr hart ist. An einem Schaubild wird gezeigt, welche Behandlung das Erz bis zu seiner magnet. Anreicherung erfährt. Das Konzentrat enthält ca. 92%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u. ca. 7%  $\text{SiO}_2$ . Es wird zum großen Teil brikkettiert u. zu einem anderen Teil nach einer Entwässerung auf ca. 5–7% Feuchtigkeit ohne Brikkettierung verschifft. (J. Iron Steel Inst. 162. 4–11. Mai 1949.) 326.6360

**W. G. Derkatsch**, *Elektromagnetische Trennung des gewaschenen Manganerzes*. Durch Anwendung der Elektromagnet. Trennung von Manganerzen erhöht sich der Mn-Geh. im Konzentrat um das Doppelte gegenüber den anderen Methoden: der Rückstand besteht hauptsächlich aus Quarz. Es wird die trockene Trennung der nassen vorgezogen. Beschreibung einiger Trennungsanlagen. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 7. 35. Juli 1948.) 190.6360

—, *Hochfrequenzinduktionserhitzung für metallurgische Zwecke*. In einem Vortrag von E. F. MAY wird über die Anwendung der Induktionserhitzung bei Schmelzprozessen, dem Heißpressen von W-Carbidpulver u. dem Oberflächenhärten kurz berichtet. Günstige Ergebnisse sind neuerdings auch beim örtlichen Weichglühen von Gegenständen aus NE-Metallen u. beim Erhitzen von Schmiedestücken erzielt worden, bes. dann, wenn nur Teile des Gegenstandes auf Schmiedetemp. erhitzt werden sollen. An einem Heizofen für eine Schmiedepresse wird gezeigt, daß das Vorurteil gegen Hochfrequenzgeneratoren mit Ventilröhrensteuerung in Hinblick auf die Empfindlichkeit der App. nicht berechtigt ist. (Iron Coal Trades Rev. 158. 583–84. 18/3. 1949.) 271.6372

**Kurt Guthmann**, *Temperaturmeßtechnik im Gießereiwesen*. Überblick über Entw. u. Stand der Temperatur-Meßgerätetechnik des In- u. Auslandes im Gießereibetrieb, über Tauchthermoelemente u. opt. Pyrometer zur Temperaturmessung von Eisen- u. Stahlschmelzen u. über metallurg. Erkenntnisse aus der Temperaturüberwachung der Schmelzbetriebe, nach denen eine Vorausbest. der Güte schon im Schmelzofen unter gewissen Voraussetzungen möglich ist. (Neue Giesserei 36. (N. F.) 2.) 163–70. Juni 1949. Düsseldorf.) 112.6382

—, *Entwicklung hochwarmfester Werkstoffe*. Von JOHN D. SULLIVAN wird ein allg. Überblick gegeben. Für Verdichter, die bei 1100° F (590° C) hohe Spannungen aushalten müssen, werden Cr-Ni-Co-Fe-Legierungen mit Mo, W, Nb, Ti verwendet, z. B. mit 16(%) Cr, 25 Ni, 6 Mo u. Rest Fe. Gasturbinenschaufeln für Turboverdichter u. Düsenmotoren werden bei Temp. von 1500–1600° F (830–870° C) beansprucht. Für diese Verwendung sind höher legierte, prakt. Fe-freie Werkstoffe erforderlich, auf Co-Grundlage mit 40–70 Co u. Zusätzen an Cr u. Mo oder Cr, Ni, Mo, W u. Nb. Eine andere Reihe von Legierungen ist auf der Grundlage von 50 u. mehr Cr aufgebaut, z. B. 60 Cr, 15–25 Mo u. Rest Fe. Diese Legierungen werden im Vakuum erschmolzen u. gegossen. Bei höheren Anforderungen stehen metall. Werkstoffe nicht zur Verfügung. Es muß daher zu den reinen Oxiden des Be, Al, Mg u. Zr gegriffen werden. Raketen- u. Atomenergiemotoren für Flugzeuge mit Überschallgeschwindigkeit werden ohne Kühlung Temp. von 5000° F (3300° C) erreichen, wofür geeignete Werkstoffe erst gefunden werden müssen. (Iron Coal Trades Rev. 158. 630. 25/3. 1949.) 156.6388

—, *Anwendungsmöglichkeiten von Sauerstoff bei der Stahlherstellung*. Es wird über eine von der BRITISH OXYGEN CO. LTD. herausgegebene Schrift berichtet, die sich mit der  $\text{O}_2$ -Verwendung bei Stahlherdöfen, Bessemer- u. Tropenas-Konvertern u. elektr. Stahlöfen befaßt. Beim Herdofenschmelzen wird der Hauptvorteil darin gesehen, daß sich eine Vorerhitzung der Gase erübrigt. Die Öfen müssen jedoch so konstruiert sein, daß  $\text{O}_2$ -Verluste durch Undichtigkeiten vermieden werden. Durch das Gewölbe durchgeführte Düsen dienen zur  $\text{O}_2$ -Einführung, um Schrott vor den Hauptbrennerköpfen schnell zu schmelzen u. dadurch Raum für die Entw. der Flamme zu schaffen. Es ist ferner die Möglichkeit gegeben, den Ofen mit Kohlenstaub zu beheizen. — Bei den Verblaseprozessen liegt der Vorteil der  $\text{O}_2$ -Verwendung hauptsächlich in der Herabsetzung des N-Geh. im Stahl. (Chem. Age 59. 760. 4/12. 1948.) 271.6408

**Gerhard Naeser und Werner Pepperhoff**, *Die Flammenstrahlung des basischen Konverters*. Die Messung der Energieverteilung im Flammenspektr. als Funktion der Blasezeit zeigt, daß sich die Flammenstrahlung bis zum Übergang im wesentlichen aus der  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$ - u. Wasserdampfstrahlung zusammensetzt, nach dem Übergang von in der Flamme



fein verteilten festen Teilchen herrührt. Die im sichtbaren Spektr. auftretenden Mn-Banden sind zur quantitativen Erfassung des bas. Konverterverf. wenig geeignet, da sie durch sek. Flammenrkk. verursacht werden. Die Flammentemp. werden durch die „Spektrallinienumkehr“ an verschied. im sichtbaren u. ultraroten Spektr. auftretenden Linien u. Banden u. durch die Farbtemp. der nach dem Übergang in der Flamme enthaltenen festen Teilchen gemessen. Durch Aufstellung einer empir. Funktion gelingt es, den Verlauf der P-Rkk. quantitativ zu erfassen. Die Funktion erlaubt, den günstigsten Zeitpunkt zur Beendigung des Blasens festzulegen. Für die Entkohlung werden die Wechselwirkungen einzelner betrieblicher Einflußgrößen schaubildlich dargestellt. (Stahl u. Eisen 69. 301—98. 9/6. 1949. Duisburg-Huckingen.) 112.6408

—, *Britische hochfeste Baustähle*. Allg. Ausführungen über einige niedriglegierte Baustähle, deren Zus., Eigg. u. Verwendungszwecke, bes. für den Brückenbau, angegeben werden. (Civil Engrn. publ. Works Rev. 43. 400—04. Aug. 1948.) 112.6410

Franz Rapatz, Helmut Krainer und Karl Swoboda, *Härteverhalten und Schneideigenschaften von Stählen mit 9—13% Cr*. Zunächst wurden das Härte- u. Anlaß-Verh. eines Stahles mit 1,75% C, 0,5 Si, 0,2 Mn u. 13 Cr untersucht. Steigende Härtetemp. verursachen infolge zunehmender gelöster Carbide Teile im Austenit eine Erhöhung der Beständigkeit desselben u. eine Verschiebung des Martensitpunktes nach niedrigeren Temp., wie durch Tiefkühlungen nachgewiesen wurde. Nach üblicher Ölhardtung werden mit steigenden Härtetemp. zunehmende Restaustenit-Gehh. beobachtet. Beim Anlassen treten bei Temp. zwischen 500 u. 600° Carbidausscheidungen aus dem Austenit auf, die beim Abkühlen von der Anlaßtemp. Umwandlungen des Austenits in Martensit verursachen u. zu beträchtlichen Härtesteigerungen führen. Härte- u. Anlaßbeständigkeit des Martensits nehmen mit dem Anteil an gelöstem C zu. Die Anlaßbeständigkeit u. die Warmfestigkeit dieses Stahles sind denen von üblichen Cr-W-V-Warmarbeitsstählen bedeutend unterlegen. Durch entsprechend hohe Härtetemp. ist es möglich, bei Stählen mit 9—13% Cr einen voll austenit. Zustand zu erreichen. Durch Anlaßbehandlungen im Anschluß an die Härtung von hoher Temp. werden Anlaßhärten erreicht, die ebenso hoch liegen wie die Abschreckhärten nach üblicher Härte. Die Schnittleistung wird durch die Erhöhung der Härtetemp. u. die anschließenden Anlaßbehandlungen im Vgl. zur üblichen Härtung um ca. 30% erhöht u. beträgt dann ca. 40% des Wertes der niedriglegierten Schnellarbeitsstähle. Stähle, die als Schnellarbeitsstähle bezeichnet werden könnten, werden erst erhalten, wenn die Zusätze von Mo, W u. V nicht viel niedriger als bei den niedriglegierten Schnellarbeitsstählen sind. Der Einfl. des Cr tritt dann zurück. Der Grund für die im Verhältnis zur scheinbar hohen Anlaßbeständigkeit geringe Schneidfähigkeit der Cr-Stähle ist ihre niedrige Warmhärte. Eine Verbesserung kann durch Sonderbehandlungen, wie Tiefkühlungen nach dem Härten oder Anlassen, nicht erreicht werden. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 115—23. März/April 1949. Kapfenberg, Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., A. G.) 112.6410

Lore Horn, *Über den Einfluß von Zusätzen auf die Oxydation von Nickel und Chrom-Nickel-Legierungen*. Untersucht wurde der Einfl. eines Zusatzes von Be, Ca, Al, Si, Ti, Zr, Ce, Th, Cr, Mo, W, Mn, Cu u. Au zu Ni bzw. Ni-Cr-Legierungen auf die Verzunderungskonstante, die durch die Gewichtszunahme bei der Oxydation in einem Ofen mittels einer Thermowaage ermittelt wurde. Es zeigte sich, daß die Oxydation nicht allein durch die Ausbildg. des Oxyds des Zusatzmetalles beeinflusst wird, sondern daß auch der Einbau des Zusatzmetalles in das Gitter des Ni bzw. Cr-Ni wesentlich ist. Der Einfl. steigt mit der Differenz der Atomradien des Grundmetalls u. des Zusatzmetalls. Bei Ni bewirkt der Einbau eines 2. Metalls in das Gitter eine Herabsetzung der Oxydationsbeständigkeit. Bei den Cr-Ni-Legierungen fördert dagegen das 3. Metall die Diffusionsgeschwindigkeit der Cr-Atome u. damit eine schnelle Ausbildg. der schützenden Cr-Oxydschicht. (Z. Metallkunde 40. 73—74. Febr. 1949.) 271.6434

Maria Buckeley und August Buckeley, *Gefügebeobachtungen bei der Erstarrung von Aluminium-Silicium- und Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierungen*. Zur Unters. der Vorgänge beim Übergang vom fl. in den festen Zustand wurden *Hüttensilimin G Al-Si 13*, *Silumin-Beta G Al-Si-Mg* u. *Duralumin Al-Cu 3-Mg* aus verschied. Stadien der Erstarrung in W. abgeschreckt u. mkr. untersucht. Die erhaltenen Gefüge sind in Schlibbildern dargestellt u. erläutert. (Neue Giesserei 36. ([N. F.] 2.) 99—103. April 1949. Mettmann.) 112.6442

—, *Entwicklungen in der Pulvermetallurgie*. Ob die heutige Anwendung der Pulvermetallurg. Technik den in sie gesetzten Erwartungen entspricht auf Grund der verhältnismäßig geringen Bedeutung von Fe-Pulver in U. S. A., wird in Frage gestellt. Die neuere Entw. wird in dem Heißpressen gesehen. Auf eine Kombination von Kalt-, Heißpressen u. Sintern wird ausführlicher eingegangen. In erster Linie kommen hierfür Al u. Al-Legierungen, z. B. mit Mg, Cu u./oder Si in Frage. Die Gegenstände eignen sich bes.

für Maschinenteile, wie Motorkolben, Kolbenringe u. Turbinenschaufeln, die bei höheren Temp. arbeiten müssen. Weitere wichtige Anwendungsgebiete sind poröse Körper für Lager, Katalysatoren, Filter aus Cu-Ni- oder Cu-Ni-Sn-Legierungen für Brennl., Bzn. oder Paraffin, ferner für Teile von Flugzeugenteisungsanlagen sowie für Mischvorr. für Gase u. Fl., z. B. bei der Fermentation von Hefe oder der Herst. von Kresylsäure. Zwischen dem Korrosionsverh. von poröser u. dichter Bronze gleicher Zus. konnte kein wesentlicher Unterschied festgestellt werden. (Chem. Age 59. 756—57. 4/12. 1948.) 271.6474

**Hermann Silbereisen**, *Eine Methode zur Verdichtung komplizierter Metallpulverkörper*. Kurzer Hinweis auf eine Preßform, die unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Volumina der Pulver im jeweils aufgeschütteten u. verdichteten Zustand eine gleichmäßige Verdichtung zu formschwierigen Werkstücken gestattet. Trotz des für Sinterstahlteile erforderlichen hohen Preßdruckes hält die Preßform 10 000—100 000 Verdichtungen stand. (Z. Metallkunde 40. 66—67. Febr. 1949.) 271.6474

**W. Schöning**, *Verbesserung von Sintermetall durch Kunststoff*. Nach einer Veröffentlichung von **H. L. Strauss** kann das Pressen von Pulvermetallen durch Zufügen von 5 Raumteilen Polyvinylacetat oder einem anderen Kunststoff mit niedrigem Fließpunkt verbessert werden. Das mit dem feingemahlten Kunststoff sorgfältig gemischte Metallpulver wird unter Erhitzen mit Drucken von 35—70 at gepreßt, wodurch bei 65° das Harz fl. wird u. die Formen vollständig ausfüllt. Über 370° u. einem Preßdruck von 420 at zerfällt das Harz. Damit eingeschlossene Gase entweichen können, wird der Druck aufgehoben u. hierauf der Verdichtungsdruck angewendet u. die M. gesintert. Die Formen bestehen aus einer hochchromhaltigen Legierung, Gußstahl oder Hartmetall. (Technik 4. 168. April 1949.) 118.6474

**Robert Seeliger**, *Darstellung und Messung von Oberflächenrauigkeiten mit dem Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop*. Nach einer systemat. Übersicht über die zur Zeit gebräuchlichen Abdruckverf. zur übermkr. Oberflächendarst. werden Wege zur Rauigkeitsmessung an Oberflächenabdrucken mittels Raumbildmessung u. Aufdampfschnitten gewiesen. (Metalloberfläche 3. 9—14. Jan. 1949. Mosbach/Baden, Süddeutsche Laborr.) 303.6482

**Walter Johnson**, *Feinste Oberflächengüten*. Überblick über die Herstellungsverf., die Eigg. u. die neuzeitlichen Rauigkeitsbestimmungsverfahren. (Iron Coal Trades Rev. 157. 1485—87. 31/12. 1948. Worcester, Mass., Norton Co.) 393.6510

—, *Mit Chromat imprägnierte Proteinfilme als Korrosionsschutz*. Das bes. für den Korrosionsschutz verzinkter Eisengegenstände, aber auch anderer Metalle entwickelte Verf. besteht darin, daß man die Teile zuerst in die Lsg. eines Proteins, wie Gelatine oder Casein, u. nach dem Auftrocknen anschließend in eine CrO<sub>3</sub> oder Zinkbichromat enthaltende Lsg. taucht. Die so erhaltenen gelben Schutzschichten sind den einfachen Chromatschichten oder Wachsschichten überlegen u. vertragen Erwärmen auf 150°. (J. Franklin Inst. 246. 63—64. Juli 1948.) 116.6528

**H. A. Brassert & Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Charles F. Ramseyer**, Old Greenwich, und **Herman A. Brassert**, Washington, Conn., V. St. A., *Reaktionen zwischen feinkörnigen festen Stoffen und einem Gas*, z. B. die Red. von Fe-Erzen, Walzensinter u. Pyriten, werden durchgeführt in einem Ofen, in dem das gemahlene Konzentrat auf eine mit Öffnungen versehene Unterlage geschüttet wird, durch die das auf z. B. 1100—1500° F vorgewärmte Gas einströmt. Die Red. erfolgt in mehreren übereinander angeordneten Öfen allmählich, ohne daß die Teilchen agglomerieren oder fritten. Bes. zweckmäßig sind zylindr. Etagenöfen mit senkrechter Füllöffnung in der Mitte u. spiralförmigen Trennwänden, an denen das Gut abwechselnd von der Mitte nach dem Rand u. vom Rand nach der Mitte zu bewegt wird. — Zeichnungen. (A. P. 2 455 092 vom 6/12. 1943, ausg. 30/11. 1948.) 802.6381

**Eagle-Picher Co.**, übert. von: **Forrest L. Turbett**, Joplin, Mo., V. St. A., *Verhütten titanhaltiger Eisenerze*. Die Erze werden fein gemahlen u. mit ebenfalls fein gemahlener Kokskohle u. vorzugsweise wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gemischt, z. B. 100 (lbs.) Erz mit 50 bis 100 Kokskohle u. 5—10 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (56% Na<sub>2</sub>O). Die Mischung wird in einen auf ca. 1900° F (1040° C) vorgewärmten Koksofen gebracht u. dort ca. 9 Stdn. auf ca. 2000° F (1093° C) erhitzt. Durch die entstehenden Gase werden ca. 95% der Fe-Oxyde zu metall. Fe red., während die TiO<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Titanate bildet. Der Erzkoks enthält 20—27(%) festen C, 34—37 Fe, Ti- u. Ca-Na-Silicate sowie gegebenenfalls V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Er wird in einem Schacht- oder Herdofen unter Zusatz von 5—20% Ca oder MgCO<sub>3</sub> geschmolzen. Das Eisen, das auch V enthält, ist von guter Qualität, die Schlacke enthält 40—55% TiO<sub>2</sub>. (A. P. 2 453 050 vom 25/2. 1944, ausg. 2/11. 1948.) 802.6391

**Union Carbide & Carbon Corp.**, übert. von: **Augustus B. Kinzel**, New York, N. Y., V. St. A., *Desoxydationsmittel* für fl. Eisen besteht aus 50—85(%) einer Si-haltigen Le-

gierung mit mindestens 40 Si, 5—30 MnO<sub>2</sub> u. 2—20 einer Na-Verbindung. Das Mittel ist exotherm u. löst sich leicht in fl. Fe auf unter leichter Bewegung des Bades. Bes. zweckmäßig ist ein Zusatz von Ca in Form einer Ca-Si-Legierung mit 25—30 Ca. Beispiel: 73 Teile Ferrosilicium mit 75% Si, 7 (Teile) Ca-Si, 10 MnO<sub>2</sub> u. 10 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (A. P. 2 462 871 vom 18/5. 1946, ausg. 1/3. 1949.) 802.6419

**John T. Ellsworth**, Collinsville, Ill., V. St. A., *Zinkelektrolyse*. Um ein Ansammeln von Verb. von Al, Fe, Ca, Mg u. von lösl. Silicaten in dem Sulfatelektrolyten zu vermeiden, zieht man 3—10% Lsg. aus dem Umlauf u. dampft diese zur Trockne. Dem Rückstand entzieht man das Zn durch Auslaugen mit W. u. setzt die erhaltene Lsg., die ca. den gleichen Zn-Geh. wie der Elektrolyt besitzen soll, dem Elektrolyten, zweckmäßig der durch Behandlung von frischem Zn-haltigen Gut erhaltenen Lauge nach der Cu- u. Cd-Fällung mittels Zn-Staubes, zu. (A. P. 2 454 142 vom 16/2. 1942, ausg. 16/11. 1948.) 818.6427

**New Jersey Zinc Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Erwin C. Handwerk**, **George T. Mahler** und **Harry C. Haupt**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Einschmelzen von Zinkstaub*, Zn-Spänen oder ähnlichem fein verteiltem Zn-haltigem Gut. Den Staub oder dgl. läßt man in kleinen Teilmengen in einen Ofenraum fallen, dessen Boden mit einem Bad aus fl. Zn bedeckt ist, von dem ein Teil durch eine mechan. Einrichtung, z. B. eine waagerechte Schaufelwelle, ständig gegen die Decke des Ofens geschleudert wird, so daß der Raum mit einem Schleier aus fl. Zn erfüllt ist. Die einfallenden Gutsteichen werden von den Tröpfchen sofort benetzt. In dem in energ. Bewegung befindlichen Zn-Bad wird dann das Metall ohne Schwierigkeiten geschmolzen. Nur bei stark mit Oxyd verunreinigtem Staub ist ein NH<sub>4</sub>Cl-haltiges Flußmittel erforderlich. Das Zn fließt in dem Maße, in dem der Staub schm., in einen mit dem 1. syphonartig in Verb. stehenden 2. Ofenraum ab, in dem es durch Beheizung mit einem Ölbrenner oder dgl. auf der erforderlichen Temp. gehalten wird. (A. P. 2 457 553 vom 21/12. 1945, ausg. 28/12. 1948.) 818.6427

\* **Ever Ready Co.**, übert. von: **Emil Abel**, *Elektrolytische Gewinnung von Mangan*. Statt der üblichen Stahlkathoden wird bei der Abscheidung von Mn aus MnSO<sub>4</sub>-Lsg. eine solche aus Hg oder Amalgam benutzt, wodurch die Stromausbeute von 50 auf 90% gesteigert wird. Außerdem setzt man in diesem Falle noch 10 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1 Liter Elektrolyt zu u. arbeitet mit n. Temp., 90 Amp./sq. ft. kathod. Stromdichte u. 4,5—5,5 Volt Spannung. Soll gleichzeitig anod. MnO<sub>2</sub> abgeschieden werden, so arbeitet man bei 85° mit 3—4 Volt Spannung, 90 Amp./sq. ft. (9,7 Amp./dm<sup>2</sup>) Stromdichte an der Kathode u. 15 Amp./sq. ft. (1,6 Amp./dm<sup>2</sup>) an der Anode. (E. P. 597 220, ausg. 21/1. 1948.) 805.6437

**Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine**, Paris, übert. von: **André Greffe**, La Bathie, Frankreich, *Gewinnung von Chrom mit einem Fe-Gehalt von < 2% aus Erzen*. Cr-Erz wird mit CaO u. mit im Laufe des Arbeitsganges erzeugtem Cr oder Ferrochrom mit > 70% Cr geschmolzen. Dabei wird der Fe-Geh. der Schlacke auf Kosten von Cr, das von der Schlacke aufgenommen wird, red. u. an überschüssiges Ferrochrom gebunden. Die Charge wird so gattiert, daß ein handelsübliches Ferrochrom mit > 20% Cr entsteht. Die Schlacke, in der noch größere Ferrochrommengen suspendiert enthalten sind, wird von diesen durch Magnetscheidung getrennt u. dann mit CaO u. einem Si-armen Si-Cr geschmolzen. Dabei entsteht ein Ferrochrom mit < 2% Fe oder nahezu reines Cr, von dem ein Teil zur Erzbehandlung verwendet und der Rest abgestoßen wird. Die immer noch Cr-haltige Schlacke schm. man mit einer Si-reichen Si-Cr-Legierung auf eine absetzbare Ca-Schlacke u. eine Si-arme Si-Cr-Legierung, die zur Behandlung von frischer Fe-ärmer Schlacke benutzt wird. Einen Teil der Fe-armen Schlacke schm. man mit C u. SiO<sub>2</sub> auf Si-reiches Si-Cr. (A. P. 2 448 882 vom 4/7. 1945, ausg. 7/9. 1948. F. Prior. 13/12. 1943.) 818.6437

**Westinghouse Electric Corp.**, East Pittsburgh, Pa., übert. von: **Charles V. Iredell**, **Essex Fells**, und **Robert J. Enrico**, Union City, N. J., V. St. A., *Herstellung leicht verarbeitbarer Drähte oder anderer Formkörper aus Molybdän*. MoO<sub>3</sub> oder NH<sub>4</sub>-Molybdat wird zunächst vorred., worauf man dem erhaltenen Oxyd mit niedrigerer Oxydationsstufe 0,01 bis 0,5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusetzt u. die M. mit H<sub>2</sub> bei ca. 1100° zu Metall reduziert. B wird als Hydrid verflüchtigt. Das Mo-Pulver wird in üblicher Weise durch Pressen, Hämmern u. Ziehen oder Walzen zu Formkörpern verarbeitet, die sich leichter biegen u. tiefziehen lassen als Stücke, die aus Metall hergestellt wurden, das durch Red. ohne B-Zusatz erhalten wurde. (A. P. 2 454 322 vom 17/4. 1946, ausg. 23/11. 1948.) 818.6441

**Reynolds Metals Co.**, Richmond, Va., übert. von: **Arthur F. Johnson**, Cambridge, Mass., V. St. A., *Schmelzflußelektrolyse von Aluminium*. Einen aus einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. in einer Fluoridschmelze bestehenden Elektrolyten läßt man eine Anzahl von Zellen durch-

laufen, in denen er unter entsprechender Freisetzung von metall. Al allmählich an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entarmt wird. Die erschöpfte Fluoridschmelze bringt man dann auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltiges Rohmaterial (Bauxit) zur Einw., das Oxyde von Fe, Si u. Ti als Verunreinigungen enthalten kann. Diese werden mit C (Kokspulver) u. Al (Abfälle, Fe-Al-Legierungen) in der auf ca. 1050—1100° erhitzten Schmelze red., gegebenenfalls unter Zusatz von Fe, das als Sammler für Si u. Ti dient. Die Metalle werden von der an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ca. 10%) angereicherten Schmelze getrennt. Dies geschieht zweckmäßig durch Absitzenlassen u. Filtrieren durch auf 1000 bis 1200° erhitzte Koksfilter, um die Restoxyde zu red. u. die Metalle zurückzuhalten. Die dabei entwickelten Gase benutzt man, um die Schmelze durch das Filter zu drücken. Nach A. P. 2451493 nimmt man eine fraktionierte Red. der Verunreinigungen vor, indem man zunächst einen Teil des Fe mit C u. den Rest zusammen mit Si u. Ti beim Hindurchleiten durch auf hohe Temp. erhitzte C-Filter reduziert. Die Schmelze wird dann abgekühlt u. in die elektrolyt. Zelle zurückgeleitet. Nach A. P. 2451494 stellt man aus dem entarmten Elektrolyten eine Schmelze mit ca. 12—13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  her, in der man die oxyd. Verunreinigungen bei einer über dem F. des Fe liegenden Temp. zu hochwertigen Fe-Legierungen reduziert. Nach Abtrennung des red. Metalls wird der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Geh. durch Zusatz von entarmter Fluoridschmelze auf ca. 7% gesenkt. Man braucht auf diese Weise nur geringe Mengen an Schmelze zu behandeln. Zweckmäßig benutzt man zur Auflösung in der Fluoridschmelze einen Bauxit, in dem ein Teil des Fe durch Gase red. wurde. (A. PP. 2451492 vom 31/1. 1946, 2451493 vom 21/2. 1946 u. 2451494 vom 28/1. 1947, alle ausg. 19/10. 1948.) 818.6443

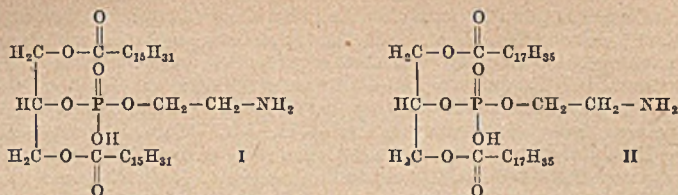
Rolls Royce Ltd., Derby, übert. von: Tennyson Fraser Bradbury, Darley Abbey, England, *Vergütbare Aluminiumknetlegierung* besteht aus 5+7(%) Cu, 0,01—0,5 Ti, 0,01 bis 1 Mn, Rest Al. Si u. Fe dürfen zusammen 0,8 nicht überschreiten. Zur Modifizierung, Entgasung u. Kornverfeinerung können gewisse Elemente zugesetzt werden, die einzeln 0,5 u. insgesamt 0,75 nicht übersteigen sollen. Die Legierungen werden nach einem mindestens 10std. Lösungsglühen bei 535—545° in W. von über Raumtemp., jedoch unter 100°, z. B. von 70—95°, abgeschreckt u. dann mindestens 10 Stdn. bei ca. 200° angelassen. Sie eignen sich bes. für Kolben u. a. hoch beanspruchte Teile von Flugmotoren. Durch das Abschrecken bei den angegebenen Temp. werden Spannungen beseitigt, ohne daß Warmfestigkeit u. Härte der Legierung im ausgehärteten Zustand absinken. (A. P. 2459492 vom 8/2. 1945, ausg. 18/1. 1949. E. Prior. 25/2. 1944.) 818.6443

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., übert. von: Milton M. Marisic und Thomas F. Rutledge, Woodbury, N. J., V. St. A., *Galvanische Herstellung eines aus abwechselnd dichten und porösen Nickelschichten bestehenden Katalysators*, bes. zur Hydrierung von Olefinen, durch period. Änderungen von Stromdichte, Konz. oder Temp. des Elektrolyten oder durch abwechselndes Arbeiten in ruhiger u. bewegter Badflüssigkeit. Im 1. Fall erzeugt man in einem wss. Elektrolyten aus einer ca. 0,3n  $\text{NiSO}_4$ -Lsg. mit einem pH von 4,6—5,5 die dichten Ni-Schichten bei einer Stromdichte von 1,5 Amp./cm<sup>2</sup>. Durch von einer besonderen Stromquelle hervorgerufene Stromstöße von 75—80 Volt in Zwischenräumen von 0,5—1 Sek. werden die porösen Schichten erzielt. In ähnlicher Weise lassen sich auch Co-Katalysatoren herstellen, die sich bes. für das Hydrieren von CO nach dem Verf. von FISCHER-TROPSCH eignen. Bei guter katalyt. Wrkg. besitzen die Körper hohe mechan. Festigkeit. (A. P. 2453668 vom 2/6. 1944, ausg. 9/11. 1948.) 818.6521

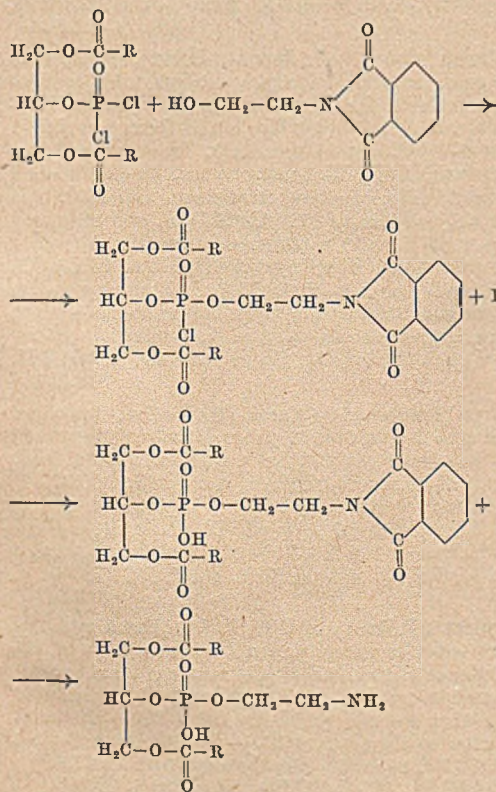
## IX. Organische Industrie.

J. Meunier, *Die Reaktionen der Methanoxydation*. Vf. bespricht die zwischen Methan u.  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$  oder Mischungen dieser Gase möglichen Rkk. u. teilt ihre therm. Daten mit. Die Zuss. der Reaktionsgemische können durch ein Dreiecksdiagramm nach GIBBS dargestellt werden. Des weiteren werden die Gleichgewichtsbedingungen im Syst.  $\text{CH}_4$ -CO- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  besprochen. An Hand dieser thermodynam. Daten diskutiert Vf. die Bldg. von *Synthesegas* aus  $\text{CH}_4$  u.  $\text{O}_2$  allein bzw. in Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$  oder aus  $\text{CH}_4$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  allein. Hierbei werden auch der Einfl. von Temp. u. Druck sowie die Möglichkeit des Auftretens von freiem C erörtert. (Chim. et Ind. 60. 550—58. Dez. 1948.) 212.6600

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: William Gordon Rose, Berkeley, Calif., V. St. A., *Diacylglycerinphosphorsäureester*.  $\alpha,\gamma$ -Dipalmitincephalin (Aminoäthylester der  $\alpha,\gamma$ -Dipalmitinglycerinphosphorsäure) der nachst. Formel I u.  $\alpha,\gamma$ -Distearincephalin (Aminoäthylester der  $\alpha,\gamma$ -Distearinglycerinphosphorsäure) der Formel II erhält man in guter Ausbeute durch Rk. eines Diacylglycerinphosphorylchlorids mit  $\beta$ -Oxyäthylphthalimid. Der Phthalimidäthylester der Diacylglycerinmonochlorphos-



phorsäure wird durch schwache Hydrolyse von dem Cl-Atom befreit, es entsteht der Phthalimidäthylester der Diacylglycerinphosphorsäure. Dieser wird unter Rückfluß mit Hydrazin in Rk. gebracht, wobei der Aminoäthylester der Diacylglycerinphosphorsäure entsteht. Z. B. werden zur Herst. von  $\alpha,\gamma$ -Dipalmitinphthalylcephalin 9,18 g



Phosphoroxychlorid mit 30 ml trockenem Pyridin u. 40 ml Chlf. in eine Zweihalsflasche gebracht, in der ein Rührer den Boden bestreut. Die Flasche befindet sich in einem Wasserbad, das auf 10–15° eingestellt ist. Unter Rühren setzt man 34,2 g  $\alpha,\gamma$ -Dipalmitin in 200 ml alkoholfreiem Chlf. im Verlauf einer Stde. zu. Die Lsg. wird dann bei 25° 30 Min. u. bei 30–35° nochmals 30 Min. gerührt,

dann wird auf 10–15° abgekühlt, u. es werden 11,45 g  $\beta$ -Oxyäthylphthalimid in 200 ml Chlf. während einer Stde. zugegeben. Nach abermaligem Rühren bei 25° u. 30–35° für 30 Min. ist die Rk. vollendet. Nach Abkühlung auf 28° wird 1,15 ml W. in 4 ml Pyridin zugefügt. Die größte Menge Chlf. wird dann durch eine Wasserstrahlvakuumpumpe entfernt u. zum Rückstand Eiswasser zugegeben. Die Mischung wird mittels Ae. in einen Scheidetrichter gespült u. mäßig geschüttelt. Die wss. Emulsionsschicht wird abgezogen, angesäuert u. der abgetrennte Ae. zur Ätherlsg. hinzugefügt. Die Ätherschicht wird mit verd. HCl u. mit W. gewaschen u. durch dickes, weiches Papier oder Baumwolle filtriert u. über Nacht bei 5° sich selbst überlassen. Der Filter-

rückstand beträgt 3,4 g, F. 50–60°. Das Filtrat wird 5 Stdn. bei –18° gehalten u. bei dieser Temp. auch filtriert. Man erhält nach Befreiung von anhaftendem Ae. 39,5 g noch verunreinigtes Phthalylcephalin (III) mit F. 43–46°. Das Prod. wird zwecks Reinigung in 600 ml heißem Hexan gelöst, heiß filtriert u. 18 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Hierbei werden 4,8 g unreines III erhalten, das bei 63° sintert u. bei 70–76° schmilzt. Es wird zur weiteren Reinigung in 50 ml CH<sub>3</sub>OH gelöst, heiß filtriert u. über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Dabei bilden sich 3,0 g Krystalle von III, die bei 64° sintern u. bei 67–68° schmelzen. Das noch weiteres III enthaltende Hexanfiltrat wird auf 200 ml konz. mit einigen Krystallen aus CH<sub>3</sub>OH geimpft u. 3 Stdn. bei Raumtemp. unter gelegentlichem Rühren stehengelassen. Man erhält 14,7 g Krystalle, die bei 60° sintern u. bei 64–73° schmelzen. Sie werden zur Reinigung in 150 ml heißem CH<sub>3</sub>OH gelöst, durch Baumwolle filtriert u. 16 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Es werden 12,5 g Krystalle erhalten, die bei 69° sintern u. bei 70–72° schmelzen. Alle Krystalle werden noch einmal in Hexan gelöst u. rekrystallisiert. Es wird  $\alpha,\gamma$ -Dipalmitinphthalylcephalin mit F. 71–72° erhalten (C<sub>45</sub>H<sub>76</sub>O<sub>10</sub>NP. Analyse: N = 1,70, P = 3,77, C = 65,74, H = 9,32; gefundene Werte N = 1,66, P = 3,85, C = 66,09, H = 9,47.) (A. P. 2 447 715 vom 12/6. 1947, ausg. 24/8. 1948.)

800.503

Sharples Chemicals Inc., Philadelphia, Pa., übert. von: Correl N. Robinson jr., Trenton, und John F. Olin, Grosse Ile, Mich., V. St. A., *Herstellung aliphatischer Polyamine*. Carbo-nylverb. mit ungesätt. Bindung (ungesätt. aliphatic. Aldehyde) werden in Ggw. von  $H_2$  u. Katalysatoren bei Temp. von  $50-200^\circ$  in geschlossenen Gefäßen mit  $NH_3$  oder aliphatic. prim. Aminen unter Verwendung inerter Lösungsmittel zur Rk. gebracht, entsprechend einem Beispiel: Crotonaldehyd +  $H_2 \rightarrow 1,3$ -Diaminobutan +  $H_2O$ . Hierzu werden 80 g Ni-Katalysator u. 612 g wasserreiches  $NH_3$  in das Gefäß gefüllt u.  $H_2$  bis zu einem Druck von 200—300 lbs./Quadratzoll eingeleitet. Nach Erhitzen u. Rühren des Inhalts auf  $73^\circ$  werden 840 g Crotonaldehyd in Methanol (1 Liter) dazugepumpt u. 94 Min. auf  $73-78^\circ$  gehalten. Das rohe Reaktionsprod. besteht aus 287 g 1,3-Diaminobutan, 234 g Monobutylamin neben geringen Mengen Butanol u. 200 g höher sd. Stoffen. Weitere Beispiele für 1,3-Diaminopropan, 1,3-Diamino-2-methylpropan, 1,3-Bis-äthylaminobutan u. 2,4-Diamino-4-methylpentan. (A. P. 2 452 602 vom 5/5. 1944, ausg. 2/11. 1948.) 823.548

\* Soc. Pyrénéenne de Carburants et Solvents, übert. von: Jacques Urison, Phillippe de Calignon und Gustave Pingard, *Flüssige organische Verbindungen aus pflanzlichen Substanzen*, im wesentlichen Ketone, erhält man durch Imprägnieren der pflanzlichen Substanzen mit NaOH bei niedriger Temp. in einem Autoklaven; Kochen in Ggw. von NaOH durch schnelle Erhöhung der Temp. auf  $160-180^\circ$ , Zugabe von Kalk, Trocknen u. Pyrolysieren des Gemisches. — 100 kg (Trockensubstanz) Eichensägespäne, 60 (kg) NaOH u. 60 W. läßt man 12 Stdn. stehen, erhitzt 15 Min. in einem Autoklaven auf  $180^\circ$ , hält diese Temp. 3 Stdn. lang, läßt den Druck ab, versetzt mit 120  $Ca(OH)_2$  u. erhitzt erneut auf  $180^\circ$ . Die Trockensubstanz pyrolysiert man dann in einem drehbaren Ofen bei einer Temp. von  $500-600^\circ$  u. erhält aus dem erhaltenen Kondensat 5  $CH_3OH$  u.  $(CH_3)_2CO$ , 9 Leichtöle, Kp. unterhalb  $220^\circ$ , u. 7 Schweröle, Kp. oberhalb  $220^\circ$ . In ähnlicher Weise wird in einem weiteren Beispiel die Pyrolyse von Rebenschößlingen beschrieben. — Nach E. P. 604 387 wird NaOH durch ein äquimol. Gemisch von  $Na_2CO_3$  u. Kalk mit viel weniger  $H_2O$ , als für eine n. Kaustifizierung erforderlich ist, ersetzt. (E. PP. 604 386 u. 604 387, ausg. 2/7. 1948.) 813.604

\* Shell Celanese Ltd., *Konzentrieren von Ameisensäure durch Destillation*. Aus einer verd. wss.  $HCOOH$ -Lsg. kann man durch eine 2-Stufendest. unter Mitverwendung von  $HCOOC_2H_5$ , (I)  $HCOOH$  mit einem Geh. von mehr als 99% gewinnen. Die erste Dest. entfernt die Hauptmenge des  $H_2O$  u. hinterläßt einen Rückstand, der annähernd 77,5% Säure vom Kp.  $107^\circ$  enthält. Dieser Rückstand wird einer zweiten Dest. unterworfen, wobei das 3—6fache an I als azeotrop. Mittel zugegeben wird. Die Dämpfe, die die Kolonne verlassen, enthalten ca. 9%  $H_2O$  u. weisen den Kp.  $75^\circ$  auf. Die Dämpfe werden kondensiert, I wird abgetrennt u. kehrt in die Kolonne zurück. (E. P. 597 078, ausg. 16/1. 1948.) 813.643

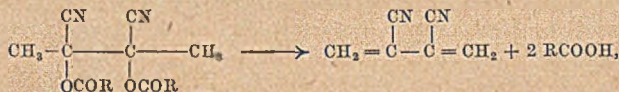
\* Shell Development Co., übert. von: Frederick F. Rust und Wm. E. Vaughan, *Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen und ihren teilweise halogenierten Derivaten*. Es wird ein Verf. zur Herst. von oxydierten organ. Verb. beschrieben, bei dem man auf einen gesätt. aliphatic. KW-stoff mit mindestens 2 C-Atomen im Mol. u. die teilweise halogenierten Prodd. dieser KW-stoffe mit mindestens einem ersetzbaren H-Atom bei  $100-270^\circ$  mol.  $O_2$  oder Luft in Ggw. eines Halogenwasserstoffes einwirken läßt. — Erhitzt man Butan,  $O_2$  u. HBr im volumetr. Verhältnis 2:2:1 bei  $175^\circ$ , so erhält man (bezogen auf  $O_2$ ) 27,4 (%)  $C_3H_7CO_2H$ , 21  $CH_3COCOCH_3$  u. 29,5  $CH_3COC_2H_5$ . (E. P. 597 029, ausg. 16/1. 1948.) 813.647

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Ernest B. Kester und Henry M. Preusser, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von Glycidylestern* durch Rk. eines wasserfreien Alkalisalzes einer organ. Säure (z. B. Palmitin-, Stearin-, Öl-, Abietin-, Elaidin-, Bernsteinsäure) mit einem mol. Überschuß Epichlorhydrin u. einer geringen Menge Alkali- oder Erdalkalioxyden, -hydroxyden oder-carbonaten unter wasserfreien Bedingungen bei Rückflußtemp. für eine Dauer von ca. 5—9 Stunden. Zur Herst. von Glycidylestern werden z. B. 101,5 g Natriumoleat in einer Flasche, ausgestattet mit Tropftrichter, Rührvorr., Trockenlufteinlass u. Rückflußkühler, zusammen mit 300 ml Xylol unter Rühren erhitzt. Es bildet sich ein reines, gelbes Gel. Zusätzlich werden 200 ml Xylol zugefügt, wodurch das Gel verd. u. ziemlich fl. wird. Wenn die Temp.  $100^\circ$  erreicht hat, werden 224 g Epichlorhydrin zugefügt. Es bildet sich eine weiße, feste Masse. Rückflußdest. wird für die Dauer von ca. 8 Stdn. unter Rühren angesetzt, der Flascheninhalt wird ständig weniger viscos. Die Filtration des Reaktionsprod. stößt zunächst auf Schwierigkeiten. Mit der Zugabe von etwas Diatomeenerde jedoch geht das Filtrieren mit verhältnismäßiger Erleichterung vor sich. Der Filterkuchen wird mit Xylol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden zuerst bei gering red. Druck dest., um Xylol u. den Überschuß

von Epichlorhydrin wiederzugewinnen. Danach wird bei 1 mm Druck destilliert. Zwischen 185—190° werden ca. 50 g einer M. mit einem Verseifungsgleichwert von ca. 335 erhalten. Es ist Glycidylöleat, das im Durchschnitt einen Verseifungsgleichwert von 338,51 aufweist. (A. P. 2 448 602 vom 21/8. 1943, ausg. 7/9. 1948.) 800.650

American Viscose Corp., Wilmington, Del., übert. von: David W. Chaney, Nether Providence Township, Delaware County, Pa., V. St. A., *Äther aus Polyfluoracrylonitrilen und einwertigen Alkoholen*. Verbb. der allg. Zus.  $R-O-CF_2CHXR'$ , worin R den Rest einer organ. Oxyverb., X Chlor oder Fluor u. R' CN oder COOX' (X' = Alkyl) bedeutet, erhält man durch einfache Vereinigung der Oxyverb. mit dem fluorierten Acrylsäurederivat. Die neuen Äther sind licht- u. wärmebeständige, farblose Fl., die in W. unlösl. u. den üblichen organ. Lösungsmitteln verschied. lösl. sind. Sie finden als *Lösungs- oder Verdünnungsmittel* für plast. Massen in der Anstrichtechnik oder als Zwischenprodd. Verwendung. — 18 (Teile)  $C_2H_5OH$  versetzt man langsam in einem Erlenmeyer-Kolben unter äußerer Kühlung mit 8,8  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ - $\beta$ -difluoracrylonitril, läßt ca. 1 Stde. bei Raumtemp. stehen, gießt das Gemisch in 200 W., trennt die Ölschicht ab, trocknet sie über wasserfreiem Na-Sulfat u. dest. bei einem Druck von 100 mm. Man erhält 6,2 *Äthyl-difluorchlorcyanoäthyläther*,  $C_2H_5OCF_2CHClCN$ , Kp.<sub>100</sub> 93°. — 12,7 eines gasförmigen Gemisches von 40% *Trifluoracrylonitril* u. 60% Acetylfluorid schickt man langsam in weniger als 1 Stde. durch 25 schnell gerührten  $C_2H_5OH$ , wobei die Temp. auf 35—40° ansteigt. Nach dem Abkühlen, Eingießen des Reaktionsgemisches in 100 W., Waschen, Trocknen u. Dest. des abgeschiedenen Öls, erhält man neben geringen Mengen Äthylacetat 3,9 *Äthyltrifluorcyanoäthyläther*,  $C_2H_5OCF_2CHF_2CN$ , Kp. 120—122°. (A. P. 2 443 024 vom 10/9. 1946, ausg. 8/6. 1948.) 813.657

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Pling O. Tawney, Passaic, N. J., V. St. A.,  $\alpha$ , $\beta$ -*Dimethylsuccinonitril*, eine weiße feste M., F. 125—127°, unter Sublimieren, Kp.<sub>8</sub> ca. 80°, leicht lösl. in Bzl., Dioxan, Aceton u. A., wenig lösl. in Ae. u. W., erhält man entsprechend der Gleichung



worin R H oder  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$  bedeutet, durch therm. Zers. niedriger Monocarbonsäureester des 2.3-Butandion-bis-cyanhydrins, z. B. durch kontinuierliches Erhitzen der Dämpfe des 2.3-Butandion-bis-cyanhydrindiacetats in einer Reaktionszone bei ca. 470° mit einer Verweilzeit der Dämpfe in der Reaktionszone von 5—15 Sekunden. Die Ausgangsverbb. werden zweckmäßig in Eisessig oder Aceton gelöst, u. ihre Einführung in das Reaktionsgefäß zu erleichtern. Auch können die daraus erhaltenen Dämpfe mit inerten Gasen, wie  $\text{N}_2$ , verd. werden. — Die neue Verb. polymerisiert bereits, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erwärmen. Wird z. B. eine Acetonlsg. des Diens in Ggw. von 1% Benzoylperoxyd auf 60° erhitzt, so fällt eine polymere Verb. aus, die in Dimethylformamid lösl. ist u. bei 260—270° erweicht. (A. P. 2 444 882 vom 13/6. 1947, ausg. 6/7. 1948.) 813.695

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, übert. von: Leo H. Sternbach, Montclair, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Ribonolacton aus rohem Ca-d-Arabanat (I)*, welches neben dem *d-Ribonolacton* noch *d-Ribonsäure* enthält, durch Behandlung mit Lösungsmm. von verschied. Lösungsvermögen. — 500 g I werden mit 1000 g dest. W. 3½ Stde. im Autoklaven bei 130—140° erhitzt. Die heiße Lsg. wird mit 25 g akt. Holzkohle entfärbt, filtriert u. 15 Stdn. bei 0° stehengelassen. Dabei kryst. das *Ca-d-Arabanat* aus. Nach Abtrennung des Krystallprod. wird das Filtrat unter Wasserstrahlvakuum auf 260 g konz. u. daraus weiteres Krystallprod. von I gewonnen. Das Filtrat wird auf 400 g verd., dann mit 38 g Oxalsäure versetzt, um die Ca-Ionen zu entfernen u. unter Wasserstrahlvakuum auf 210 g konzentriert. Nach 5—10 Tagen ist die Lsg. weiterhin unter Wasserstrahlvakuum zu einem Sirup von 90 g eingedickt. Dieser Sirup wird in 50 g Aceton gelöst, u. darauf werden 350 g n-Butanol zugegeben. Das Aceton u. eine geringe Menge Butanol werden abdestilliert. Die restliche Lsg. (350 g) wird mit *d-Ribonolacton*-Kristallen geimpft u. einige Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 6—14 Stdn. hat sich eine größere Menge Krystallprodd. abgeschieden. Die Lsg. wird im Wasserstrahlvakuum bei 45° auf 120 bis 140 g eingedickt, danach einige Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen u. dann 2 Tage bei 0° gehalten. Dabei kryst. das *d-Ribonolacton* aus. Das filtrierte Krystallprod. wird mit Butanol gewaschen. (A. P. 2 438 882 vom 12/2. 1946, ausg. 30/3. 1948.) 808.768

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, übert. von: Leo A. Flexser, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Herstellung von Ribonolacton durch Lactonisieren von Ribonsäure* in einem organ.

Lösungsm., wie Methanol, Äthanol oder einem anderen niedermol. aliph. Alkohol, durch Einw. einer Mineralsäure, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei Raumtemperatur. — Zu einer Lsg. von 230 g *Ca-Ribonat* in 750 cm<sup>3</sup> W. werden 63 g Oxalsäure, in 250 cm<sup>3</sup> W. gelöst, gegeben. Das abgeschiedene Ca-Oxalat wird abgetrennt u. die Lsg. zu Sirupkonsistenz eingedickt. Der erhaltene Sirup von *Ribonsäure* wird in 200 cm<sup>3</sup> Methanol, welches 2 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%ig) enthält, gelöst u. 6 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen, wobei die Lactonisierung eintritt. Darauf werden 500 cm<sup>3</sup> n-Butanol zugesetzt, u. das Gemisch wird im Vakuum dest., bis 300 cm<sup>3</sup> Destillat übergegangen sind. Aus der zurückbleibenden Lsg. kryst. das *Ribonolacton* (F. 80°) in reiner Form. (A. P. 2 438 883 vom 2/4. 1946, ausg. 30/3. 1948.)

808.768

\* **Koninklijke Industriele Maatschappij, voorheen Noury & van der Lande N. V., Konzentrierte Lösungen von organischen Ca-Verbindungen.** Die Löslichkeit von *Ca-Gluconat* (I) in W. wird durch die Ggw. von *Ca-2-Ketogluconat* (II) vervierfacht. Eine gesätt. Lsg. von I enthält z. B. in 10 cm<sup>3</sup> 35 mg Ca u. eine solche von II 150 mg, Ca in 10 cm<sup>3</sup>, während ein Gemisch von 58% I + 42% II bei n. Temp. 250 mg Ca in 10 cm<sup>3</sup> enthält, was einer 24,5%ig. Lsg. von I · 1 H<sub>2</sub>O entspricht. (Holl. P. 60 478, ausg. 15/1. 1948.)

805.769

**John H. Billman, Bloomington, Ind., V. St. A., α-Aminosäuren und N-substituierte α-Aminosäuren** erhält man in wirksamer Weise dadurch, daß man in keine aliph. ungesätt. Gruppen enthaltenden β-Aminoalkoholen die Aminogruppe durch Umsetzen mit Aldehyden, wie Acet- oder Benzaldehyd, schützt, dann den so behandelten β-Aminoalkohol mit Oxydationsmitteln, bes. Alkalipermanganaten, in die entsprechende Aminosäure überführt u. schließlich den schützenden Rest an der Aminogruppe durch Hydrolyse entfernt. — 20 (g) β-Aminoisobutanol u. 12 NaOH in 50 cm<sup>3</sup> W. versetzt man mit 24 Benzaldehyd, um N-Benzyliden-β-aminoisobutanol herzustellen. In das unter Wärmeentw. entstandene Gemisch trägt man nun 47,3 K-Permanganat ein. Nach der Beendigung der Oxydation zur N-Benzyliden-α-aminoisobuttersäure (I) entfernt man das MnO<sub>2</sub> u. hydrolysiert I im Filtrat mit HCl zum Hydrochlorid der α-Aminoisobuttersäure (II). Durch Eindampfen zur Trockne u. Behandeln des Rückstandes mit Pyridin u. A. erhält man die freie II. Ferner ist die Herst. von α-Aminopropionsäure u. *Glycin* (α-Aminoessigsäure) beschrieben. (A. P. 2 433 979 vom 5/10. 1945, ausg. 6/1. 1948.)

813.830

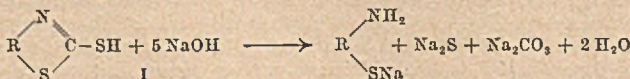
**Merck & Co., Inc.,** übert. von: **Anthony C. Shabica, Rahway, N. J., V. St. A., Trennung der Isomeren von Aminosäuren**, bes. der stereoisomeren Gemische von *dl-Isoleucin* (I) u. *dl-allo-Isoleucin* (II) in Form ihrer Na-Salze durch Behandlung mit einer heißen alkoh. Lsg. von Na-Metall. Beim Abkühlen kryst. das Na-Salz von I aus. — 13,11 (g) eines Gemisches von 85 I u. 15 II werden in einer heißen alkoh. Lsg. von Na-Äthylat, welche 2,3 g Na in 27 cm<sup>3</sup> A. enthält, gelöst u. 30 Min. lang unter Rückfluß gekocht. Danach läßt man 16 Stdn. unter Kühlung stehen. Das kryst. Na-Salz von I wird abfiltriert, mit kaltem A. gewaschen u. bei 50° getrocknet. Das Na-Salz wird in der dreifachen Menge W. gelöst, entfärbt, mit Eisessig angesäuert u. mit heißem A. verdünnt. Das Gemisch wird über Nacht gekühlt, filtriert, mit 90%ig. A. gewaschen u. bei 55° getrocknet. Das erhaltene I ist 99,6%ig. — Für die Umsetzung in alkoh. Lsg. sind niedermol. aliph. Alkohole geeignet, bes. A. u. Isopropylalkohol. (A. P. 2 456 742 vom 10/1. 1947, ausg. 21/12. 1948.)

808.836

\* **American Cyanamid Co.,** übert. von: **David Walker Jayne jr. und Harold Milton Day, Guanylharnstoffsalze von Schwefelsäuremonoalkylestern** erhält man durch Erhitzen einer Mischung von Dicyandiamid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. einem prim. u. sek. Alkohol, z. B. A., in äquimol. Mengen bis ca. 70°, Abkühlen nach beendeter Rk. auf ca. 25° u. Trocknen. (Can. P. 448 250, ausg. 4/5. 1948.)

813.1054

**Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J.,** übert. von: **Norbert Steiger, Nutley, N. J., V. St. A., Herstellung von Metallmercaptiden von Aminoarylmecaptanen** aus 2-Mercapto-benzothiazolverbb. der allg. Formel I durch Verseifen gemäß der Gleichung:



R ist ein arom. Ring. Das Zn-Salz hat die Formel NH<sub>2</sub>-R-S-Zn-S-R-NH<sub>2</sub>. — Nach diesem Verf. werden z. B. das Zn-Mercaptid vom 2-Amino-3-mercaptodiphenyl, vom 1-Amino-2-mercaptanaphthalin, vom 4-Amino-3-mercaptotoluol, vom 3-Amino-4-mercaptotoluol, vom 4-Amino-3-mercapto-1-äthoxybenzol hergestellt. — In einem Autoklaven werden 128 (g) *Dimercaptobenzothiazol* (II), 350 W., 70 Ca(OH)<sub>2</sub> in Form von gelöschtem Kalk, 200 NaOH in Flockenform zusammengemührt u. 10–12 Stdn. bei 185–190° erhitzt. Mit ZnCl<sub>2</sub> wird daraus das Zn-Mercaptid des 1,4-Diamino-2,5-di-





*mercaptobenzols* gewonnen. — Die erhaltenen Metallmercaptide werden als fungicide Mittel u. als Farbstoffzwischenprod. verwendet. (A. P. 2 454 260 vom 12/2. 1946, ausg. 16/11. 1948.) 808.3142

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Albert Schaeffer, *Kritische Betrachtungen der Echtheitsprüfungen*. Es bestehen zur Zeit nur vier Echtheitskommissionen für Farbstoffe, nämlich die amerikan., brit., deutsche u. Schweizer Echtheitskommission. Die Ausführungen beziehen sich lediglich auf Vorschriften der brit. u. deutschen Echtheitskommission (B.E.K. bzw. D.E.K.). Nach einleitenden Ausführungen über die Echtheitsprüfungen geht Vf. auf allgemeinere Betrachtungen hinsichtlich dieses Gegenstandes ein. Behandelt werden die Schweißechtheit der D.E.K. sowie die Peroxybleichechtheit der B.E.K.-Prüfungsvorschrift. Der genaue Wortlaut der Vorschriften wird gebracht. Hingewiesen wird ferner auf die Lücken u. Mängel bei den Echtheitsprüfungen. (Textil-Praxis 4, 233—37. Mai 1949.) 104.7004

—, *Neue Farbstoffe und Hilfsmittel*. Sandozol NE bzw. Sandozin B zur Verbesserung des Egalisierungsvermögens saurer bzw. bas. Farbstoffe bei Bürstfärbungen auf vegetabil. Rindleder (Musterkarte Nr. 879). — *Ultrafix*, eine Serie fein dispergierter Küpenfarbstoffe zum Druck auf Baumwolle u. Kunstseide (Nr. 883). Musterkarte Nr. 884: Säure- u. Direktfarbstoff auf unchargierter Seide. — *Ceranin SG*, ein neues Avivage- u. Appreturmittel, verleiht glatten, leicht knirschenden Seidengriff. — *Xylenbrillantblau 5 GM*, ein neuer einheitlicher saurer Farbstoff (Nr. 885). — *Xylenbrillantgrün 3 GM*, ein saurer Farbstoff (Nr. 887). — *Alizarinlichtblau 5 GL* (Nr. 892). — *Sandozrot FBB* zum Druck u. für Waschartikel (Nr. 803/30). — *Artisildirektblau CFL*, ein Acetatseidenblau (Nr. 906). — *Diazaminlichtrot BWL*, *Diazaminlichtbordeaux 2 BWL*, *Diazaminlichtbordeaux 4 BWL*, neue Diazotierungsfarbstoffe (Nr. 897). — *Metomegachrombordeaux 2 BL* (Nr. 898). (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 3. 180. Mai. 355. Okt. 1948. Basel.) 285.7020

K. O. Dobozy, *Das Färben von Halbwollwaren mit Schwefelfarbstoffen*. Nach allg. gehaltenen Ausführungen über das Färben von Halbwollwaren mit Schwefelfarbstoffen unter besonderer Berücksichtigung der früheren Färbetechniken geht Vf. auf neuzeitliche Methoden ein, die an Hand prakt. Beispiele (Färbvorschriften) behandelt werden. (Ind. textile 66. 129—30. April 1949.) 104.7020

G. H. Lister, *Praktische Gesichtspunkte der Aufnahme saurer und Chromfarbstoffe durch Wolle*. Techn. gewaschene Wolle (I) enthält 0,1—1,0% Soda bzw. 0,5—2,0% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach zusätzlicher Carbonisation. Durchschnittlich wurde ein p<sub>H</sub>-Wert von 8,5 im wss. Auszug gefunden. I wurde mit HCl, W. u. Pyridin behandelt u. auf p<sub>H</sub> = 7 eingestellt. Hierdurch ergeben sich große Änderungen in der Erschöpfung von Farbstoffbädern. Bei egalisierenden Farbstoffen (II) wurde ein krit. p<sub>H</sub>-Wert gefunden, unterhalb dessen eine geringe p<sub>H</sub>-Änderung eine große Zunahme der Erschöpfung bewirkt. I verbraucht einen Teil der zugesetzten Säure des Bades zur Neutralisation der Alkalien. — Zur Charakterisierung der II wird vorgeschlagen, die Erschöpfung gegen die Wurzel der Färbedauer (Min.) graph. aufzutragen u. die Neigung der Kurve als K-Wert der II zu bezeichnen. — Um gleichmäßige Ausfärbungen zu erzielen, sollte man die Anfangsadsorption kontrollieren, z. B. durch Einstellung bestimmter p<sub>H</sub>-Werte in I. Man kann ohne Glaubersalz färben, wenn man einen höheren p<sub>H</sub>-Wert wählt. Der maximale p<sub>H</sub>-Wert wurde bestimmt, bei welchem eine 85—90%ig. Erschöpfung in 60 Min. erreicht wird. Hierbei wurden 50% Farbstoffe in den ersten 5 Min. aufgenommen. Egalisierende Farbstoffe benötigen im 5-Minutentest p<sub>H</sub>-Endwerte von 4,5—4,7, schlecht egalisierende Farbstoffe p<sub>H</sub>-Endwerte von 6—7 zur Erschöpfung der Bäder. Die Metachromfarbstoffe ziehen am besten bei End-p<sub>H</sub>-Werten von 7—8 auf. Die beim Färben zugesetzte Säure reagiert nicht nur mit den Carboxylgruppen der Wollproteine, sondern beeinflusst auch die Aggregation der gelösten Farbstoffe u. das Diffusionspotential der Faser. Bei Anwendung dieser Ergebnisse kann man die Färbedauer bei 100° auf 15 Min. herabsetzen. — 3 Tabellen, 7 Abbildungen. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 97—106. März 1949. Bradford, Sandoz Products Ltd., Res. Labor.) 285.7020

—, *Herstellung von Lackrot P*. Diazotieren von p-Nitranilin-o-sulfonsäure u. Kupeln mit β-Naphthol. Ba- u. Ca-Lacke lebhaft gelbrot, sehr lichtecht, wasser- u. sprit-echt, gut deckend. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 2. 246. Sept./Okt. 1948.) 340.7052

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Azofarbstoffe*. Man kuppelt Diazo-verb., die gegebenenfalls eine oder mehrere Azogruppen enthalten, mit 1-Aminonaphthalin-8-sulfonsäuren, deren NH<sub>2</sub>-Gruppen Reste von Diaryläthern tragen. Diese neuen

Derivv. entstehen z. B. dann, wenn 1-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure (III) mehrere Std. bei höherer Temp. mit Aminoderivv. von Diaryläthern, wie 4-Amino-1.1'-diphenyläther (IV), 2'-Chlor-, 4'-Chlor-, 2'-Methyl- oder 4'-Methyl-4-amino-1.1'-diphenyläther, verührt wird. — Durch Kupplung einfacher Diazokomponenten mit diesen Kupplungskomponenten gelangt man zu sauren Wollfarbstoffen; bes. wertvolle, aus saurem Bad in echten blauen Tönen ziehende Farbstoffe liefern 1-Amino-8-oxynaphthalinsulfonsäuren. — Aus Diazoverb. von Aminomono- oder -disazofarbstoffen entstehen bei der Kupplung Polyazofarbstoffe für Wolle (B) u. Baumwolle (A). — Ester aus 1-Methylbenzol-4-sulfonsäure u. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure (II) → 1-[N-Phenyl-(4'-phenoxy)]-aminonaphthalin-8-sulfonsäure (I), lebhaft blau auf B. Der gleiche Farbstoff aus nicht veresterter, diazotierter II mit I. An Stelle von II kann man auch andere peri-Aminonaphtholsulfonsäuren, z. B. 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, verwenden. I wird durch 20std. Rühren von III mit überschüssigem IV gewonnen. — [1-Aminobenzol-3-sulfonsäure (V) → 1-Aminonaphthalin (VI)] → I. — Verwendet man einen diazotierten Disazofarbstoff, der durch Kupplung von 1 Mol. 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure (VII) (diazotiert) mit einem weiteren Mol. VII, Diazotierung des Monoazofarbstoffes u. erneute Kupplung mit 1 Mol. VII erhältlich ist, so gelangt man mit I zu einem Farbstoff, der A grau färbt. — (V → VI) → 1-[N-Phenyl-(2''- oder 3''- oder 4''-methyl-4'-phenoxy)]-aminonaphthalin-8-sulfonsäure: — (V → VI) → 1-[N-Phenyl-(4''-chlor-4'-phenoxy)]-aminonaphthalin-8-sulfonsäure, marineblau auf B. — (Anilin) → 1-Aminonaphthalin-6- u./oder -7-sulfonsäure) → 1-[N-Phenyl-(2''-methyl-4'-phenoxy)]-aminonaphthalin-8-sulfonsäure, blau. — (1-Naphthylamin-5-sulfonsäure → VI) → I, schwarzblau auf B. — (V → 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol) → 1-[N-Phenyl-(4''-chlor-4'-phenoxy)]-aminonaphthalin-8-sulfonsäure oder I, schwarz auf B. (F. P. 930 343 vom 8/7. 1946, ausg. 22/1. 1948. Schwz. Priorr. 12/7. 1945 u. 7/6. 1946.) 832.7055

Louis Diserens, *Neueste Fortschritte und Verfahren in der chemischen Technologie der Textilfasern*. 1. Teil: Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe (Hilfsmittel in der Textilindustrie). 2. Band. Basel: Birkhäuser. 1949. (560 S.) sfr. 78.—.

Nachdem bereits im Jahre 1946 der erste Band des ersten Teils des Werkes erschienen ist, ist nunmehr auch der zweite Band dieses Teiles herausgekommen. Das Buch beginnt mit dem Kapitel VI u. berichtet über die Fortschritte in der Anwendung der substantiven Azofarbstoffe, der Tanninfarbstoffe, des Anilinschwarzes, über das Färben u. Drucken der Acetatseide, der synthet. Fasern u. der Glasfasern sowie über die Fortschritte in der Anwendung der sauren Farbstoffe. Mit dem Erscheinen des dritten Bandes des ersten Teiles, der sich vor allem mit der Druckerei u. den Textilhilfsmitteln beschäftigt, wird noch in diesem Jahr gerechnet. Vf. hat sich der nicht geringen Mühe unterzogen, die auf dem Gebiete der Färberei aus Fachzeitschriften u. Patentliteratur bekannt gewordenen neueren Erfahrungen u. Erkenntnisse zu sammeln u. zu sichten, um sie dem interessierten Fachkreis zugänglich zu machen. Wir haben es hier mit einem Standardwerk zu tun, das auf Grund seines wertvollen u. reichhaltigen Inhaltes u. wegen der außerordentlich geschickten, zweckmäßigen u. übersichtlichen Anordnung des Stoffes zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für den fortschrittlich denkenden Fachmann werden wird. 104.7020

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

E. Seidel, *Wie steht es heute um Lithopone?* Genaue Angaben über die derzeitige Herst. u. Liefermöglichkeit. (Farbe u. Lack 54. 225—26. Okt. 1948. Köln.) 340.7090

—, *Wie steht es heute um Lithopone?* Ergänzung des vorst. ref. Aufsatzes. (Farbe u. Lack 54. 287. Nov. 1948.) 340.7090

A. M. Vermorken, *Die Filtration in der Herstellung der Firnisse, Harze und Lacke*. Beschreibung der mit Kieselgur arbeitenden Filter der SHARKLER MANUFACTURING CO., Mondelein, Ill., V. St. A. (Chim. Peintures 11. 117—19. April 1948.) 340.7094

B. F. H. Scheifele, *Tallöl, seine Veredelung und lacktechnische Anwendung*. Vf. empfiehlt weitgehende Ausscheidung des Harzanteiles u. Anwendung der Ölsäureester als Standöle. (Farbe u. Lack 55. 105—06. April 1949. Heidelberg.) 340.7096

E. Fridöri, *Versuche zur Beurteilung der Bedruckbarkeit von Druckpapieren*. Die BEKESCHE Meth. (Zellstoff u. Papier 12. [1932.] 399) zur Ermittlung der Farbaufnahme, des Wegschlagvermögens, Schwärzungsgrades, Durchschlagens u. Farbbedarfes wurde zur zahlenmäßigen Charakterisierung von Druckpapieren modifiziert. — 9 Abbildungen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 3. 22—24. Jan. 48—54. Febr. 1948. St. Gallen, Eidgen. Materialprüf.-Anst.) 285.7104

J. Rinse, *Ester des Titans. Titansäurebutylester* wird als Ausgangsstoff zur Herst. von Lacken u. Farbbindemitteln empfohlen. Er entsteht durch Einw. von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH auf TiCl<sub>4</sub>, die frei werdende HCl wird mit NH<sub>3</sub> gebunden. Die Ester entsprechen dem Typ Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>, sind in Alkoholen lösl., gehen beim Trocknen in dünnem Film in eine hitzebeständige, aber sehr spröde Farbschicht über u. setzen sich mit freien OH-Gruppen, z. B. von Mono- u. Diglyceriden oder Leinöl, um. Auf diese Weise entstehen mit Sikkativ trocknende Bind-

mittel, die gegen Witterungseinflüsse beständiger als solche mit Leinöl sein sollen. Die Ester können sich auch mit *Alkydharzen*, Ricinusöl u. HCHO umsetzen. Einige vorläufige Prüfungen bestätigen diese Ergebnisse größtenteils. Allerdings erwiesen sich die Filme als nicht sehr elast. u. vergilbten stark. Die Möglichkeiten zur Anwendung für bestimmte Zwecke scheinen noch nicht groß zu sein. (Chem. Weekbl. 45. 190. 19/3. 1949.) 397.7116

**Hans Hadert**, *Die Effektlacke*. Eisblumen- oder Krystallacke, Reißlacke, Kräusel- oder Runzellacke, Goldkäferlacke, Faden- oder Spinnwebenlacke, Klecker- oder Tropfenlacke, Marmorierlacke, Narbenlacke, plast. Anstrichfarben, Fischsilber- oder Perlmutterlacke, Zapon- u. Irizaponlacke u. Faseranstrichmittel. Eingehende Beschreibung der Herst. u. Anwendung mit zahlreichen Rezeptangaben. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 2. 124—28. Mai. 170—73. Juni/Juli. 195—99. Aug. 247—49. Sept./Okt. 280—82. Nov./Dez. 1948; 3. 16—17. Jan. 1949. Wandlitz b. Berlin.) 340.7116

**Herbert Niesen**, *Die Fertigung, Prüfung und Bewährung innenlackierter Fässer*. Während des letzten Krieges wurden für die deutsche Luftwaffe die bisherigen verzinkten Treibstofffässer durch mit ofengetrockneten Lacküberzügen versehene ersetzt. Vf. beschreibt das Fertigungsverf., soweit es für die Lackierung von Wichtigkeit ist. Die mit Schweißapparaten autogen hergestellten Nähte werden nach dem Entzundern durch Stauchen oder Walzen geglättet. Hier empfindlichste Stelle der Lackierung. Keine scharfkantige Deckelprägung. Art der Abstrahlung von großem Einfluß. Sandfunken haben erhebliche Vorteile gegenüber den Wirbelstrahlern. Vor der ersten Gesamtlackierung werden Schweißnaht, Spund, Prägestellen der Deckel u. bei Sickenfässern die Rolsicken einmal vorgespritzt oder vorgestrichen. Der erste Überzug wird bei niedrigerer Temp. u. kürzerer Zeit eingebrannt als der zweite. Die fertig lackierten Teile werden nach dem Pinselverf. (s. Original) elektr. geprüft. Laboratoriumsprüfung kraftstoffester Lackierungen. Zus. der Einzelteile. Mit dem gleichen Lackfarbensyst. wurden bei verschied. Herstellern verschied. Ergebnisse erhalten, daher Wichtigkeit sorgfältigster Fertigung. Die Lack- u. Lackrohstoffhersteller müssen die Entw. treibstoffester Lacke weiter treiben. Aromaten- u. Alkalifestigkeit (wegen der Reinigung) müssen verbessert werden, die Geschmeidigkeit erhöht, die Empfindlichkeit gegen unvermeidliche Schwankungen der n. Ofentemp. herabgesetzt werden. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 8—14. Jan. 32—39. Febr. 1949. Detmold.) 340.7116

**E. Römer**, *Die deutsche Kunststoffindustrie*. Bericht über derzeitige Lage der Kunststoffindustrie in Deutschland. Behandelt werden Kondensations- u. Polykondensationsprodd., Kunststoffe aus abgewandelten Naturprodd. u. die Kunststoffverarbeitung. Ferner werden Fragen der Bewirtschaftung erörtert. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 275—76. Okt. 1948.) 104.7176

**M. Stel**, *Kunststoffe*. Zusammenfassender Überblick über Kunststoffe u. deren technolog. Eigenschaften. Besprochen wird *Teflon*, ein Polytetrafluoräthylen, dessen Erweichungspunkt bei 300° liegt, Die Silanole sind hochmol. Stoffe, in denen der C durch Si ersetzt ist. Wenn SiCl<sub>4</sub> sich mit einer GRIGNARD-Verb. umsetzt, entsteht ein Gemenge von Chlorsilanen, die man durch Dest. trennt. Aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> u. W. entsteht ein farbloses Öl, das Verb. mit Molekülgruppen der Formel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO enthält. Durch Hydrolyse bildet sich Dimethylsilandiol, das sich durch Polykondensation zu hochmol. Stoffen umsetzt. (Chem. Weekbl. 44. 609—73. 20/11. 1948.) 397.7176

**Harry P. Gregor und J. I. Bregman**, *Beschreibung Ionen austauschender Kunstharze*. I. Mitt. *Acidität und Anzahl covalent gebundener, austauschfähiger Gruppen*. Vf. bestimmen Art u. Anzahl der austauschfähigen Gruppen mehrerer ihrer Herst. nach genau definierter Kunstharze mit Kationen austauschenden Eigg. durch Messung der p<sub>H</sub>-Werte in den angewandten Lsgg. mittels Glaselektrode nach BECKMANN. — I. Durch Austausch von Alkaliionen aus bas. Lsgg. ohne u. mit NaCl-Zusatz in wechselnden Mengen. Z. B. werden 0,5 g eines sauren Polymerisates aus Phenolsulfonsäuren, Phenol u. Formaldehyd mit verschied. Mengen NaOH u. NaCl 24 Stdn. geschüttelt. Mit wachsender NaCl-Konz. bei gleicher NaOH-Konz. wird das p<sub>H</sub> der Lsg. nach der sauren Seite verschoben. Endwert der p<sub>H</sub>-Änderung in 0,5n NaCl-Lösung. Die erhaltenen Austauschkurven stehen in guter Übereinstimmung mit dem nach der Gleichung von R. GRIESSBACH:

$$\frac{(\text{Na}^+)_{\text{R}}}{(\text{H}^+)_{\text{S}}} \left[ \frac{(\text{H}^+)_{\text{S}}}{(\text{Na}^+)_{\text{S}}} \right]^n = K$$

berechneten Verlauf. — II. Wird das gleiche Harz, aber in verschied. Korngrößen, in 0,5n NaCl-Lsg. auf die übliche Weise rasch titriert, so wird für alle Korngrößen

ein übereinstimmender Kurvenverlauf erhalten, der nahezu der Titration einer 0,02n HCl entspricht. Das Austauschmaximum liegt jedoch bei 3 mval gegenüber 5 mval nach I. — III. Die Messung der  $p_{\text{H}}$ -Änderungen in Pufferlsgg. von 0,02 mol. Salzen schwacher Säuren in 0,5n HCl bei  $p_{\text{H}}$  3—10 stimmen von  $p_{\text{H}}$  5—10 mit der nach I erhaltenen Kurve überein. Ersatz des Na durch Li u. K beeinflusst den Kurvenverlauf nicht, dgl. Konzentrationsänderungen der Pufferlsgg. zwischen 0,01- u. 0,1 mol. Grenzkonz. an NaCl war hierbei 0,2n. Abweichend von handelsüblichen Austauschern ergaben von -20+30 Maschen auf -100 Maschen verkleinerte MM. eigener Herst. keine Änderung der Titrationskurven. — IV. Die Austauschgeschwindigkeit wurde an einem alkal. Polymerisat der Zus. I nach saurer Einstellung nacheinander in 0,5n NaCl, 0,02 mol.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ +0,5n NaCl u.  $\text{Na}_2\text{PO}_4$ -Lsg. gemessen. — Die mval ausgetauschter  $\text{H}^+$ -Ionen wurden aus den  $p_{\text{H}}$ -Werten unter Zugrundelegung der Titrationskurve der jeweils verwandten Phosphat/NaCl-Lsg. mit HCl berechnet. — V. Ergebnisse: Bei der Best. des Kationenaustausches nach I u. II in Ggw. eines Neutralsalzüberschusses verhält das Harz sich wie eine echte Lösung. Die Unterschiede in den Austauschgeschwindigkeiten werden durch die Quellung infolge unterschiedlicher Hydratation starker u. schwacher Säuregruppen u. dadurch bedingten unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten in den durch die Quellung aufgeweiteten Poren erklärt. Die Dissoziation der sauren Gruppen scheint durch die Bindung an das dreidimensionale KW-stoffnetz des Harzes nur unwesentlich geändert zu werden. Für die phenol. OH-Gruppen resultiert aus den Messungen  $pK_{\alpha} = 10$ , für die Carboxylgruppen  $pK_{\alpha} = 5,5$ . Die Titrationskurve zweier vergleichsweise gemessener oberflächenoxydierter Kohlen ist abhängig von der Herst.: die mit 2n NaOH bei hoher Temp. u. Druck erhaltene Kohle weist zwei deutlich ausgeprägte Stufen bei  $p_{\text{H}} = 6$  mit 1,5 mval u.  $p_{\text{H}} = 8,75$  mit 2,6 mval auf. Als Endwert werden bei  $p_{\text{H}} = 9,5$  3,8 mval bestimmt. Die mit heißer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydierte Kohle zeigt bei  $p_{\text{H}} = 5$  mit 1,7 mval nur eine geringe Abweichung von der Geraden, bei  $p_{\text{H}} = 9$  mit 2,8 mval jedoch gleichfalls einen starken Knick zum Endwert von 3,8 mval bei  $p_{\text{H}} = 10,1$ . Der stufenförmige Verlauf der Titrationskurven beider Kohlen deutet auf die kompliziertere Zus. der sauren Oberflächenverb. dieser Vergleichssubstanzen. Vff. unterscheiden „echte Kationenaustauscher“ als Träger stark saurer Gruppen, deren Austauschfähigkeit unabhängig ist von der Art des Anions in der Lsg. u. „Basenaustauscher“, die nur aus alkal. Lsgg. oder Lsgg. von Salzen schwacher Säuren Kationen auszutauschen vermögen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2370—73. Juli 1948. Brooklyn, Polytechnic Inst., Dep. of Chem.) 455.7176

Kurt Thinius, *Linearpolykondensate. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung in der Industrie der plastischen Massen.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1949. I. 1425.) Der Vorteil der *Mischpolyamide* (aus mehreren Dicarbonsäuren u. Diamin oder umgekehrt) ist leichtere Verarbeitbarkeit. Durch Einkondensation von Carbonsäuren erhält man hydrophile bis gelatincähnliche Polyamide. Von den *Polyurethanen* sind nur die mit Hexandiisocyanat hergestellten techn. verwendet worden. Die *Polyharnstoffe* u. *Polyhydrazide* haben keine techn. Verwendung gefunden. Die *Polyester* aus 2-bas. Säuren u. Diolen oder aus Oxy-säuren können als Hilfsmittel bei plast. MM. u. Lacken in Betracht gezogen werden. Die Beziehungen zwischen Viscosität u. Mol.-Gew. u. die theoret. Vorstellungen über die Anordnung u. den Aufbau der mol. Ketten werden erörtert. (Kautschuk u. Gummi 2. 47—50. Febr. 1949.) 134.7184

Luigi Piatti, *Die Entwicklung der Industrie der Acetylenpolymeren.* Beim Durchleiten von  $\text{C}_2\text{H}_2$  durch eine Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhielt NIEUWLAND 1920 ein Öl, das als Divinylacetylen (I),  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , charakterisiert wurde. Mit  $\text{CS}_2$  bildet es ein kautschukartiges Prod., das jedoch schnell die Elastizität verliert. Die Unters. wurden von DU PONT fortgesetzt, wobei sich zeigte, daß neben I auch Monovinylacetylen (II) entsteht, das durch HCl-Anlagerung in Chloropren (III),  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , übergeht, dessen Polymerisationsprod. dem Naturkautschuk überlegen ist. Hieraus wurde das Polychloropren oder Dupren entwickelt (1921), das in der UdSSR u. in England als Sowpren bzw. Neopren kopiert wurde. II ist eine Fl.,  $D_4^{20} = 0,701$ ,  $Kp_{-760} 5,5^\circ$ , die explosive Ag-Verb. bildet u. leicht polymerisiert. Die anfangs diskontinuierliche Darst. wurde in ein kontinuierliches Verf. umgewandelt, wobei höhere Ausbeuten an II erhalten werden konnten. Neue techn. Darstellungsweisen u. Verfahrensverbesserungen entstanden. Polymerisation zu trocknenden Ölen u. Harzen (Preßmassen) sowie Mischpolymerisation mit Cellulosederivv., Styrol usw. ist möglich. II ist leicht in andere Verb. überzuführen, z. B. durch Anlagerung von W., Alkoholen usw. I ist eine gelbe Fl.,  $D_4^{20} = 0,7857$ ,  $Kp. 83,5^\circ$ , die leichter polymerisiert als II, aber gefährlich zu handhaben ist (latexähnliche Fl., Firnisse, Lacke). Behandlung mit Cl liefert Prod. mit 20—75% Cl (Anstriche, Preßmassen). Das techn. wichtigste Prod. ist III. Herst. aus II durch HCl-Anlagerung in Ggw. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. Cu. Farblose Fl.,  $D_4^{20} = 0,9583$ ,  $Kp. 59,4^\circ$ . Es kann kontinuierlich auch

direkt aus  $C_2H_2$  u. HCl erhalten werden u. addiert unter geeigneten Bedingungen nochmals HCl, wobei es in  $CH_3-CCl=CH-CH_2Cl$  übergeht. (Chimia [Zürich] 2. 197—202. 15/9. 1948.) 407.7186

**Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo.,** übert. von: **Lewis D. Gittings** und **Robert H. Fundaburk**, Aniston, Ala., V. St. A., *Anstrich- und Überzugsmittel*, enthaltend als Grundstoff eine *plast. Kolophoniummasse*. Diese wird durch Zusammenschmelzen von *Kolophonium* mit *Diphenyl-, o-Terphenyl* oder *m-Terphenyl* hergestellt. Sie dient als Schellackersatzmittel. Gegebenenfalls wird noch ein Japantrockner zugegeben. Das Prod. dient als Überzugs- u. Deckmittel für Bausteine, Dachziegel, Zementmörtel, Putz- u. Steinflächen, welche mit Wasserfarben oder Asphaltfarben gestrichen sind, sowie zum Schutz von Metallflächen gegen den Einfl. von Luft, Feuchtigkeit oder sauren Dämpfen. — 21 lbs *Kolophonium* werden mit 7 lbs eines eutekt. Gemisches aus *Orthoterphenyl* u. *Diphenyl* zu einem klaren Prod. geschmolzen u. danach in 1,3 Liter eines KW-stofflösungsm. gelöst. Durch Zusatz von Pigmenten werden die Pigmentfarben erhalten, z. B. Graphit- oder Aluminiumfarben. — 55 Gewichtsteile der Grundstofflsg. werden z. B. mit 45 Gewichtsteilen eines Pigmentgemisches, welches 30 (%) Titanox A, 20 Titanox RCHT, 40 ZnO u. 10 Asbestine enthält, zu einer weißen Farbe angerührt. (A. P. 2 462 631 vom 13/3. 1944, ausg. 27/2. 1949.) 808.7093

**Frederick H. Levey Co., Inc.,** übert. von: **Frank Caesar H. Chiappe**, Philadelphia, und **John William Kroeger**, Drexel-Hill-Plaza, Pa., V. St. A., *Schnelltrocknende Druckfarbe*. In Druckfarben, in denen der Zusatz von Glykolderivv. üblich ist, werden diese durch zweiwertige aliph. Alkohole mit 5—8 C-Atomen, z. B. durch *Pentan-2.4-diol*, *Hexan-2.5-diol*, *2-Methylpentan-2.4-diol* (I), *Heptan-2.4-diol* oder *2-Äthylhexan-2.5-diol* ersetzt. Der Vorteil besteht in der größeren Löslichkeit dieser Verbb. für Harze als Glykol u. in ihrer geringeren Hygroskopizität, so daß die Harze bei hoher Luftfeuchtigkeit beim Drucken nicht vorzeitig ausgefällt werden. Eine erfindungsgemäße Druckfarbe wird z. B. durch Erhitzen von 30,4 (Teilen) Malcinharz, SZ. 320, mit 53,6 I auf 380° F bis zum Entstehen einer klaren Lsg. hergestellt, der man 16 Carbonblack 1308 zusetzt. (A. P. 2 437 908 vom 22/3. 1946, ausg. 16/3. 1948.) 805.7105

**Bakelite Corp., New Jersey,** übert. von: **Rupert S. Daniels**, Union, und **William R. Catlow jr.**, Bloomfield, N. J., V. St. A., *Lack- und Überzugsmittel*, bestehend aus einer Lsg. einer Harzkomposition eines fetten Öles u. eines in einem fetten Öl lösl. organ. Harzes in einem arom. KW-stoff als Lösungsm. u. Zusatz eines thermoplast. Mittels, welches in dem arom. KW-stoff lösl. ist. Als organ. Harze kommen in Betracht Naturharze, ihre Salze, Ester u. Oxydationsprodd., ferner Phenol-Aldehydharze sowie Cumaronharze. Geeignete thermoplast. Zusatzmittel sind z. B. wasserunlösl. Celluloseäther, polymerisierte Methacrylsäureester u. polymerisierte Vinylverbindungen. Letztere werden in Mengen von 5 bis 20% zugegeben. — 25 (Gewichtsteile) einer 24%ig. Lsg. von teilweise (9%) verseiftem Polyvinylacetat in Toluol, 33,3 eines Harzprod. aus einem trocknenden fetten Öl u. einem öllösl. Phenol-Aldehydharz, 12,5 Xylol u. 33,3 Toluol werden zu einem Lack verarbeitet, welcher einen homogenen an der Luft trocknenden u. harten Überzug mit guter Haftfestigkeit ergibt. — Von diesem Lack werden 83,3 Teile mit 16,7 Teilen einer 60%ig. Lsg. eines modifizierten Ricinusöl-Alkydharzes in Toluol vereinigt. Man erhält einen Lack, welcher auf Holz u. Metall einen lufttrocknenden u. sehr dichten u. festhaftenden Überzug hinterläßt. (A. P. 2 463 023 vom 27/12. 1941, ausg. 1/3. 1949.) 808.7117

**Visking Corp., Chicago, Ill.,** übert. von: **Keith F. Beal**, Berwyn, und **Clifford J. B. Thor**, Western Springs, Ill., V. St. A., *Herstellung selbstplastischer Polyvinylacetale* durch Kondensation von Polyvinylalkoholen oder Polyvinylalkoholestern mit *n-Propoxy-, n-Butoxy-, Isobutoxy-, sek.-Butoxy-* oder *Diäthylmethoxyacetalddehyd*. Andere ähnliche Aldehyde, wie Äthoxy-, Methoxy- oder Isopropoxyacetalddehyd, geben keine Polyvinylacetale mit plast. Eigg., die denen eines übliche Plastiziermittel enthaltenden Acetals entsprechen. Diese Acetale sind in Alkoholen, Glykoläthern, Chlor-KW-stoffen, arom. KW-stoffen u. Lösungsmitteln wie Dioxan oder Pyridin lösl., dienen als filmbildende u. klebende Stoffe, z. B. für *Verbundglas*-Herst., als ölfeste *Dichtungen*. (A. P. 2 459 488 vom 18/4. 1945, ausg. 18/1. 1949.) 811.7187

**Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo.,** übert. von: **Lawrence M. Debing**, Springfield, Mass., V. St. A., *Polystyrolmischung*. Man mischt eine polymere arom. Vinylverb. (Polystyrol, -methyl-, -äthyl-, -p-chlor-, -2.4-dichlor-, -2.5-dichlorstyrol, Polydimethyldiäthylstyrol, Polyvinyl-naphthalin) mit dem  $\frac{1}{2}$ - bis 5fachen eines unlösl., unschmelzbaren Reaktionsprod. eines Aldehyds u. eines Aminotriazins (*Acet-, Propion-, Butyr-, Octaldehyd; 2.4-Diamino-, 2-Chlor-, 2-Chlor-4.6-diamino-, 2.4.6-Trihydrazin-, 2.4.6-Triphenyltriamino-*

1.3.5-triazin, *Ammelin*, *Melam*). — Man walzt je 100 Teile Polystyrol u. verharztes *Trimethylolmelamin*pulver auf der Heißwalze u. pulvert danach u. formt das Pulver. Die M. zeigt erhöhte Wärmefestigkeit u. dielektr. Eigenschaften. (A. P. 2 454 250 vom 27/10. 1945, ausg. 16/11. 1948.) 811.7187

Distillers Co. Ltd., Edinburgh, Schottland, übert. von: **Hanns Peter Staudinger**, Ewell, Donald Faulkner, Cambridge, und **George Thomas Wright**, Manchester, England, *Stabilisier- und Plastiziermittel für Vinylidenchloridpolymere und -mischpolymere*, bestehend aus Endomethylentetrahydrophthalsäureestern der Formel I, worin R Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aralkyl oder cycloaliph. Gruppen bedeutet, wie Äthyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Allyl, Methallyl, Chlorallyl, Cinnamyl, Propargyl. Die Stabilisiermittel werden in Mengen von 1—30%, vorzugsweise 5—20 Gewichts-%, des Polymeren angewandt. Genannt sind *Diallyl-*, *Dibutyl-*, *Dipropargyldomethylentetrahydrophthalat*. (A. P. 2 449 959 vom 2/1. 1945, ausg. 21/9. 1948. E. Prior. 8/12. 1943.) 811.7187

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: **Reginald George Robert Bacon**, **Harold Taylor** und **Leonard Wood**, Blackley, Manchester, England, *Herstellung von Tauchwaren aus Vinylharzdispersionen*. Man verwendet wss. Dispersionen aus *Polyvinylchlorid* (I), 10—100 Gewichtsteile *Polystyrol* (II) pro 100 I u. Plastiziermittel. Weniger als 10 Gewichtsteile II geben Filme, die zur Reißbildg. neigen, mehr als 100 Gewichtsteile II verändern die elast. kautschukartigen Eigg. des Films nachteilig. Die Dispersionen können mit Verdickungsmitteln (Proteinen, Alginsalzen, Gummi, Polyacrylat) versetzt werden. Es werden die bei Kautschukmilch bekannten Tauchverf. angewandt. (A. P. 2 449 684 vom 12/2. 1945, ausg. 21/9. 1948. E. Prior. 12/1. 1944.) 811.7187

General Electric Co., übert. von: **Maynard C. Agens**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines elastischen, härtbaren Methylpolysiloxans* mit 1,98—2 CH<sub>3</sub> pro Si. Man hydrolysiert Dimethyldihalogensilan oder ein anderes verseifbares Dimethylsilan, wie Dimethyldiäthoxysilan, u. behandelt das ölige oder kristalline Silicon mit FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + AlCl<sub>3</sub> oder mit chloriertem Trikresylphosphat u. härtet den erhaltenen Gummi nach Formgebung durch Erhitzen. Das als Ausgangsmaterial dienende (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (Kp.<sub>760</sub> ca. 70°) (I) darf bis zu 2 Mol-% CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> enthalten. — Man gibt 600 (Teile) I zu 540 37%ig. wss. HCl in 460 W., worauf 600 W. zugesetzt werden. Die Ölschicht wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet u. destilliert. Die Fraktion mit Kp. über 190° wird mit 75 Gewichts-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 1,25% AlCl<sub>3</sub> gemischt u. die Mischung auf 130° erhitzt. Die feste M. wird bei 125° ½ Stde. gewalzt, zu einem Fell ausgezogen u. das Fell zwischen heißen Platten 10 Min. bei 150° geformt. Das geformte Prod. wird weitere 15 Min. im Ofen bei 200° gehärtet. Verwendung für Dichtungen, elektr. Isolierungen u. Stoßdämpfer. (A. P. 2 448 756 vom 14/3. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 811.7189

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**E. O. Partridge** und **M. E. Hansen**, *Das Trocknen von Latexfilmen*. Das restlose Trocknen wird durch eine günstige Ofengestaltung u. richtige Anwendung der Trocknungsfaktoren erreicht. (India Rubber Wld. 118. 1948; ref. nach Gummi u. Asbest 2. 12. Jan. 1949.) 134.7224

**Julius Kruse**, *Methode zur Sichtbarmachung der Vulkanisationsreaktion im Kautschuk*. Unvulkanisierter (I) wie vulkanisierter (II) Kautschuk verhalten sich im ungedehnten Zustande isotrop, zeigen bei Dehnung jedoch Doppelbrechung. Ein Unterschied zwischen I u. II zeigt sich bei dieser Dehnungsanisotropie insofern, als bei I die durch plötzliche starke Deformationen bewirkte Dehnung durch plast. Vorgänge allmählich, bes. bei etwas höherer Temp., wieder aufgehoben werden kann, wodurch die Dehnungsdoppelbrechung zum mehr oder weniger völligen Verschwinden gebracht wird, was bei II infolge der das plast. Fließen verhindernden Kettenvernetzungen durch die S-Brücken nicht eintritt. Man kann hier nach bei möglichst transparenten u. ungefüllten Kautschukmischungen den Vulkanisationsvorgang polarisations-mkr. verfolgen, wenn man von Zeit zu Zeit Proben auf einen Objektträger aufträgt u. in einer Preßvorr. (Trichinenkompressorium oder dgl.) zwischen Objektträger u. Deckglas stark zusammendrückt u. deformiert, dabei den sich ausbildenden inneren Dehnungsspannungen genügend Zeit läßt, sich im unvulkanisierten Zustande völlig plast. auszugleichen. Es zeigt sich hierbei, daß von Reaktionskeimen ausgehende feine Adern von II (hell auf dunklem Grund bei gekreuzten Nicols) im dunklen Feld des I sich bilden, die bei zunehmender Vulkanisation sich zu einem immer mehr verästelnden u. enger werdenden Netz verdichten. Unterss. mit verschied. Vulkanisationsbeschleunigern ergaben, wenn auch unter verschied. Vulkanisationsbedingungen (Zeit oder Temp.), alle

grundsätzlich dasselbe Bild. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 111. 100—03. Nov. 1948. Hamburg-Othmarschen.) 300.7226

H. H. Gillman und R. Thoman, *Einige Gesichtspunkte der Gummi-Kunstseide-Haftfähigkeit*. Bei der Best. der Haftfähigkeit muß angegeben werden, ob die Trennung innerhalb der M. an der Kautschuk-Klebemittel- oder an der Klebemittel-Faser-Schicht erfolgt. Die Streifenprüfung ist im allg. genauer u. einfacher als die Haftprüfung. (India Rubber Wld. 118. 1948; ref. nach Gummi u. Asbest 2. 13. Jan. 1949.) 134.7228

Werner Esch, *Neuzeitliche Isoliermischungen für Kabel und Elektrikerhandschuhe*. USA-Mischrezepte werden besprochen, u. es wird festgestellt, daß erhebliche Kautschukmengen eingespart werden können, wenn man ihnen Mineral-Rubber oder braunen Faktis zusetzt. — Die Verwendung von Mineral-Rubber u. braunem Faktis wird empfohlen u. auf die gute Wrkg. von etwas akt. Gasruß hingewiesen. (Gummi u. Asbest 1. 65—66. Okt. 1948; 2. 34—36. Febr. 1949.) 134.7228

A. Fuhrmann und R. L. Randall, *Regenerat heute und vor dem Kriege*. Die Vorkriegsregenerate können durch die Regenerate aus Verschnitten von Naturkautschuk u. GR-S ersetzt werden, ohne daß die Qualität der Fertigwaren leidet. (India Rubber Wld. 118. 1948; ref. nach Gummi u. Asbest 2. 13. Jan. 1949.) 134.7232

F. B. Westerfeld, *Entwicklung der Kunstkautschukarten*. Histor. Übersicht über die Entw. der verschied. Polymerisate u. Polykondensate, wie Buna, Neopren, Butylkautschuk, Thioplaste, Polyacrylderiv., Silicone u. Naturkautschukderivate. (Gummi u. Asbest 1. 63—64. Okt. 1948.) 134.7236

R. R. James, R. E. Morris und I. P. Seegman, *Der Einfluß einiger Beschleunigungsmittel auf die physikalischen Eigenschaften von Nitrilgummivulkanisaten*. Die Vulkanisation mit Mercaptobenzothiazol, Thiuramdisulfid u. Se gibt beste Zug- u. Zerreißfestigkeit, die nächstbesten Werte zeigt Dibenzothiazylsulfid mit S, günstigste rheolog. Egg. gibt viel Thiurammonosulfid mit wenig S, das auch bzgl. Elastizität am besten abschneidet u. die geringste Differenz zwischen stat. u. dynam. Modul aufweist, danach kommt der u. Thiurammonosulfid-S-Ansatz. Eine Verbesserung der Festigkeit, erhöhte Härte u. geringere Elastizität ergibt sich bei Ersatz von Esterweichmacher durch Cumaron-Indenharz. (India Rubber Wld. 118. 1948; ref. nach Gummi u. Asbest 2. 12. Jan. 1949.) 134.7236

—, *Weichgummi aus synthetischem Kautschuk, ein Vergleich der physikalischen Meßwerte und seine Prüfmethoden*. Ref. über einen Vortrag von H. LUTTROPP über die Prüfung von Bunasorten u. GR-S in fast ungefüllten, Karkassen- u. Laufflächenmischungen u. ihr Vgl. mit Naturkautschuk. (Kautschuk u. Gummi 2. 121—22. April 1949.) 134.7248

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Lindsay H. Briggs und Maurice D. Sutherland, *Das ätherische Öl von Phyllocladus trichomanoides*. Das äther. Öl der Blätter von Phyllocladus trichomanoides wurde durch Dampfdest. gewonnen u. der fraktionierten Dest. unterworfen, die KW-stoffhaltigen Fraktionen über Na-K-Legierung, die Terpenfraktion unter gewöhnlichem Druck, die höheren Fraktionen im Vakuum. Das Winteröl, 0,20%ig. Ausbeute,  $D_{16}^{25} = 0,9031$ ,  $n_D^{25} = 1,4855$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +16,29^{\circ}$ , enthielt:  $\alpha$ -Pinen, Dipenten, möglicherweise ein neues tricycl. Sesquiterpen, ein zweites Sesquiterpen (Calamen oder Cadinen), Phyllocladen u. Isophyllocladen. Das Sommeröl, 0,13%ig. Ausbeute,  $D_{16}^{25} = 0,8876$ ,  $n_D^{25} = 1,4839$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +8,48^{\circ}$ , SZ. 1,1, VZ. 3,7, VZ. nach Acetylierung 9,2, enthielt:  $\alpha$ -Pinen, Myrcen,  $\gamma$ -Terpinen, Copaen, Cadinen, ein Cadinol, Phyllocladen, Isophyllocladen, ein festes u. ein fl., nicht identifiziertes Diterpen.

Versuche: Winteröl:  $\alpha$ -Pinen,  $Kp_{-76,5} 154-154,5^{\circ}$ ,  $n_D^{25} = 1,4633$ ,  $D_{16}^{25} = 0,8522$ ,  $[\alpha]_D^{12} = +19,35^{\circ}$ , identifiziert als Nitrosochlorid, F. 110—112 $^{\circ}$ , Nitrobenzylamin, F. 123 bis 124 $^{\circ}$ , Nitropiperidid, F. 118—118,5 $^{\circ}$ . — Dipenten,  $Kp_{-10} 170-172^{\circ}$ ,  $n_D^{12} = 1,4770$ , identifiziert als Tetrabromid, aus Essigester, F. 123—124 $^{\circ}$ , neben einer geringen Fraktion vom  $Kp_{-76,5} 158-162^{\circ}$ ,  $n_D^{12} = 1,4727$ , wahrscheinlich Myrcen, das aus  $\alpha$ -Pinen durch Isomerisation entstand. — Sesquiterpene: erste Fraktion:  $Kp_{-10} 110-114^{\circ}$ ,  $D_{16}^{25} = 0,9189$ ,  $n_D^{25} = 1,4028$ ,  $[\alpha]_D = +20,0^{\circ}$ ,  $[R_L]_D = 64,49$ , wahrscheinlich ein neues tricycl. Sesquiterpen, gab in Eisessig mit Br<sub>2</sub>-Dampf eine blaugrüne Farbe, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine braunrote, mit nitrosen Dämpfen in Ae. unter Kühlung eine blaugrüne, dunkelgrüne, braune; Bldg. eines kryst. Nitrosits, F. 92,5—94 $^{\circ}$ ; gab kein festes Hydrochlorid oder Nitrosochlorid u. kein charakterist. Ozonisierungsprod., konnte nach Kochen mit Pd-Kohle in ein Pikrat übergeführt werden, orangefarbene Nadeln aus absol. A., F. 114—115 $^{\circ}$ , das mit einer Probe

von Cadalenpikrat keine F.-Erniedrigung gab. *Zweite Fraktion*: Kp.<sub>10</sub> 122–127°, D.<sup>25</sup> = 0,9158, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5038, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +5,6°, [R]<sub>L</sub><sub>D</sub> = 65,89; dieyel. KW-stoff, wahrscheinlich *Calamen*, gab in Eisessig folgende Farben: mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karmesinrot, konz. HCl leicht rot, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> matt rosa, Br<sub>2</sub>-Dampf karmesinrot, wechselnd nach blau; gab kein charakterist. Ozonisierungsprod., nach Dehydrierung mit Pd-Kohle ein *Pikrat*, braune Nadeln aus A., F. 114–116°, ebenfalls mit Cadalenpikrat keine F.-Erniedrigung; gab mit HCl in Ae. unter Kühlung, Stehenlassen, Entfernung des Ae. ein rötlichblaues Öl, das bei Zugabe von Eisessig kryst., Nadeln aus A., F. 115–117°, keine F.-Erniedrigung mit *l*-Cadinendihydrochlorid. — Aus den höchstsd. Fraktionen des Winteröls kryst. ein Gemisch von *Phyllocladen* u. *Isophyllocladen*, aus A. u. Methanol, F. 92°, das anfänglich noch eine dritte unbekanntete feste Komponente enthielt. — *Sommeröl*: α-*Pinen*, Kp.<sub>10</sub> 39–39,5°, D.<sup>25</sup> = 0,8512, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4621, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +21,03°, durch Oxydation *Pinonsäure*, Kp.<sub>5</sub> 159°, deren *cis-d,l-Verb.*, aus Bzl., F. 104–105°; β-*Pinonsäureoxim*, Nadeln aus Methanol, F. 123 bis 125°. — *Myrcen*, enthalten in einem Öl, Kp.<sub>10</sub> 40–50°, D.<sup>25</sup> = 0,8060, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4660, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +7,76°; seine Ggw. wurde bewiesen durch Bldg. des *Additionsprod.* mit Maleinsäureanhydrid, Kp.<sub>5</sub> 178°, Krystalle aus Bzn., F. 34–35°. Die dem vorigen entsprechende *Dicarbonsäure* kryst. aus wss. A. u. Acetonitril, F. 123–123,5°. — γ-*Terpinen*, aus einer Fraktion, Kp.<sub>10</sub> 58–62,5°, D.<sup>25</sup> = 0,8361, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4696, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +36,0°, identifiziert als *Tetrabromid*, aus vorigem u. Br<sub>2</sub> in Amylalkohol u. Ae., Büschel von Plättchen aus Essigester, F. 125,5–126,5°, ferner durch KMnO<sub>4</sub>-Oxydation einer etwas höherstd. Fraktion zu *p-Methan-1.2.4.5-tetrol*, Krystalle aus wss. A., F. ca. 235°. — *Copaen* war in einer Fraktion vom Kp.<sub>10</sub> 112,5–114,5°, D.<sup>25</sup> = 0,9061, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4877, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +0,19°, [R]<sub>L</sub><sub>D</sub> = 64,84 enthalten, deren Hydrierungswert 87% tricycl. Sesquiterpen anzeigte, das mit HCl in Ae. *l*-Cadinendihydrochlorid gab, Krystalle aus A., F. 117–117,5°, [α]<sub>D</sub> = –38° ± 2° (in Chlf.), neben einem anderen nicht identifizierten, aus Methanol in Plättchen kryst. Prod. vom F. 85–86°. Mit Pd-Kohle lieferte die Fraktion *Cadalen*, isoliert als *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 114–115°. Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> lieferte *Copaenketonsäure*, identifiziert als *Semicarbazon*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadelbüschel aus A., F. 222°, u. als *Methylester* des letzteren, Nadeln aus Methanol, F. 194–196°, [α]<sub>D</sub> = +25° ± 3° (*l* = 1, *c* = 0,37 in Methanol). — *Cadinen* war in den Fraktionen Kp.<sub>10</sub> 128–130°, D.<sup>25</sup> = 0,9149, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5041, [α]<sub>D</sub> = –15,8°, u. Kp.<sub>10</sub> 130–131°, D.<sup>25</sup> = 0,9170, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5058, [α]<sub>D</sub> = –0,4°, enthalten, die beide mit HCl in trockenem Ae. *l*-Cadinendihydrochlorid bildeten, Nadeln aus A., F. 116,5–118°. Die zweite Fraktion gab außerdem mit Pd-Kohle in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre *Cadalen*, isoliert als *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 113–115°. — Die letzte fl. Fraktion des Sommeröls, Kp.<sub>5</sub> 134–137°, D.<sup>25</sup> = 0,9674, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5040, [α]<sub>D</sub> = –9,5° (*l* = 1, *c* = 2,21 in Chlf.), [R]<sub>L</sub><sub>D</sub> = 67,92, enthielt einen *Sesquiterpenalkohol*, der weder einen kryst. Phthalester noch einen 3,5-Dinitrobenzoesäureester gab. Mit HCl in Essigsäure, nicht in trockenem Ae., wurde *l*-Cadinendihydrochlorid, Krystalle aus A., F. 117–118°, erhalten. — Aus dem festen Rückstand des Sommeröls wurden durch Umkrystallisieren aus A. *Phyllocladen*, F. 94–95°, [α]<sub>D</sub> = +16,5° (*l* = 1, *c* = 13,15 in Chlf.) u. *Isophyllocladen*, Nadeln aus A. u. Essigester, F. 108–110°, [α]<sub>D</sub> = +22,2° (*l* = 1, *c* = 4,06 in Chlf.) erhalten. Letzteres entstand auch aus ersterem durch Isomerisation mit alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. führte mit ADAMS-Katalysator in Eisessig zu α-*Dihydrophyllocladen*, Nadeln aus Methanol, F. 72–72,5°. — Bei weiterer Aufarbeitung der festen Diterpenmischung wurde ein Prod. erhalten, F. ca. 70–80°, das sowohl *Phyllocladen* als auch *Isophyllocladen* an opt. Aktivität übertraf mit [α]<sub>D</sub> = +41°. Reinigung auf chromatograph. Wege gelang nur zum Teil, Isomerisation mit alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lieferte *Isophyllocladen*. Die fl. Diterpenrückstände ergaben ein Prod., Kp.<sub>1</sub> 156–157°, D.<sup>25</sup> = 0,9640, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5168, [α]<sub>D</sub> = +22,6°, [R]<sub>L</sub><sub>D</sub> = 85,36, wahrscheinlich ein tetracycl. Diterpen, das bei Isomerisation, Dehydrierung oder Oxydation keine kryst. Deriv. gab. (J. org. Chemistry 13. 1–9. Jan. 1948. Auckland, New Zealand, Univ. Coll.) 341.7266

W. P. Golmow, W. I. Trofimow und N. M. Afanassjew, *Über die Zusammensetzung des ätherischen Öles von Artemisia austriaca Jack*. Das aus frischem Gras mit Wasserdampf gewonnene *Rohöl* ist leicht beweglich, strohgelb, campher- u. wermuthartig riechend; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> = 0,9132, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4631, [α]<sub>D</sub> = +0,78°, SZ. 3,2, Ac.-Z. 17,5 vor, 70,2 nach Acetylierung; Ausbeute 0,18%. Die fraktionierte Dest. ergab: 1. *Fraktion*: Kp.<sub>5-7</sub> bis 53°; Ausbeute 2,4%. — 2. *Fraktion*: Kp.<sub>5-7</sub> 53–56°, Kp.<sub>7-80</sub> 166–169°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> = 0,8879, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4616; Ausbeute 31,6%. Mit 50%ig. Resorcinlg. behandelt, erstarrt das Destillat zu einer kryst. M., die, abfiltriert u. aus ätzalkal. Lsg. mit Wasserdampf dest., *Cineol* (I), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, gab; Öl, über geglühtem MgSO<sub>4</sub> getrocknet u. über Na dest., Kp.<sub>7-80</sub> 169–173°; die obere Schicht der wie zuvor gereinigten Mutterlauge, Kp.<sub>7-80</sub> 163–168°, Petersiliengeruch, besteht vermutlich aus *Phellandren* (II), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. — 3. *Fraktion*: Kp.<sub>5-7</sub> 57–60°; Ausbeute 3,5%. — 4. *Fraktion*: Kp.<sub>5-7</sub> 61–65°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> = 0,9182, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4540, SZ. 2,0, Ac.-Z. 12,5 vor, 51,9 nach Acetylierung; Ausbeute 34,6%. Nach erneuter Dest. Kp.<sub>1-14</sub> 193



bis 196°, Kp<sub>10</sub> 76—78°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9178, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4529, [α]<sub>D</sub> = 2,45. In der Kälte entsteht *Tujonsemicarbazon* (III), C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, F. 126—136°. Dieses gibt, mit Oxalsäurelsg. erwärmt u. mit Wasserdampf dest., ein Keton, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, Öl, Kp<sub>715</sub> 196—198°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9115, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4500, MR<sub>D</sub> = 44,7, schwach rechtsdrehend; bildet mit Br in Petrolätherlsg. *Tujontribromid*, F. 121—122°. Die 4. Fraktion besteht somit hauptsächlich aus α- u. β-*Tujongemisch* (IV). — 5. *Fraktion*: Kp<sub>5-7</sub> 66—87°; Ausbeute 2%. — 6. *Fraktion*: Kp<sub>5-7</sub> 88 bis 94°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9790, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4763, SZ. 12,1, Ae.-Z. 55,4 vor, 183,5 nach Acetylierung; Ausbeute 7,7%; gibt kein Semicarbazon, nach CrO<sub>3</sub>-Oxydation dagegen III, besteht somit zu ca. 50% aus *Tujylalkohol* (V) neben höheren Estern. — 7. *Fraktion*: Kp<sub>5-7</sub> 95 bis 130°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9579, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4895, SZ. 17,1, Ae.-Z. 57,3; Ausbeute 4,7%. — *Harzrückstand*: SZ. 28,1, Ae.-Z. 78,1; Ausbeute 5,5%; höhere Fettsäuren nicht isolierbar. — Das Rohöl besteht demnach aus 30% I, 29% IV, ca. 35% V, vermutlich 2% II, 6% höheren Estern (auf Tujylacetat berechnet) u. a. höhersd. Produkten. (*Журнал Общей Химии* [J. allg. Chem.] 18 (80.) 175—78. Febr. 1948. Stawropol, Mediz. Inst., Lehrstuhl für allg. Chem.) 391.7266

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

N. D. Grischtschenko, *Die Rohstofflaboratorien der Zuckerfabriken*. Vf. beschreibt die Rohstoffkontrolle auf dem Zuckerkombinat Smeljansk. Die Rübe erleidet bei der Lagerung in Abhängigkeit von der Jahreszeit u. den klimat. Verhältnissen Zuckerverluste. Diese Fragen bedürfen noch der Klärung. Beim Digerieren kocht man bei 75—80°; angefrorene oder angefaulte Rüben kocht man günstiger bei niedrigeren Temperaturen. Der Einsatz von fungiciden Mitteln zwecks Konservierung der Rübe u. der Saat ist auch von Wichtigkeit. (*Сахарная Промышленность*. [Zucker-Ind.] 22. Nr. 10. 18—19. Okt. 1948. Smeljansk, Zuckerfabrik.) 423.7402

I. G. Tschugunow, *Die Rolle der kalten Kalkung*. Bei der Verarbeitung von unreifen, aufgetauten oder angefaulten Zuckerrüben ist die Arbeit der Filterpressen mit großen Schwierigkeiten verbunden, da feinste Trüben bis in die Eindampfapparate gelangen. Vf. erklärt die Ursachen, die in der Hauptsache auf den erhöhten Geh. an Pektinstoffen zurückzuführen sind. Es zeigte sich, daß die kalte Kalkung eine Erhöhung des Effektes der Adsorption in der ersten Saturationsstufe bewirkt. In der Kälte löst sich bedeutend mehr Kalk unter Bldg. von Halbsaccharat, u. in der Folge entsteht mehr kristallin. CaCO<sub>3</sub>, welches eine bessere Adsorptionsfähigkeit hat. Die Arbeit der Filtration wird erleichtert. (*Сахарная Промышленность*. [Zucker-Ind.] 22. Nr. 10. 19—20. Okt. 1948. Sherdewsk, Zuckerfabrik.) 423.7412

P. P. Masur, *Gerät zur automatischen Kontrolle der Dichte von Sirupen*. Zur automat. Kontrolle der D. von Dicksäften aus der Eindampfung schlägt Vf. ein Gerät vor, welches mit Erfolg auf der Zuckerfabrik Sinjawsk ausprobiert wurde. Das beschriebene Gerät beruht auf dem Prinzip eines Schwimmers mit elektr. Übertragung der Anzeige. (*Сахарная Промышленность*. [Zucker-Ind.] 22. Nr. 10. 34—35. Okt. 1948. Ssacharopromprojekt.) 423.7414

P. M. Ssilin, *Die Bestimmung der Farbe von Streuzucker*. Vf. stellt eine neue Formel zur Best. der Farbe von Streuzucker mittels colorimetr. Messung auf. (*Сахарная Промышленность*. [Zucker-Ind.] 22. Nr. 9. 34—35. Sept. 1948.) 423.7488

Musher Foundation, Inc., übert. von: Alexander M. Zenzes, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Gelee*. Roher Zuckersaft wird teilweise konz. u. mit Genußsäuren (I) versetzt. Sodann wird der Saft weiter konz. u. nach Zusatz von Pektin u. I zum Gelieren gestellt. Der pH-Wert soll zwischen 2,5 u. 3,6 liegen. Nach den Beispielen handelt es sich um Rohrzucker- u. Sorghumsaft. Als I dienen Weinsäure, Citronensäure, Apfelsäure, Milchsäure u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. (A. P. 2 447 550 vom 14/12. 1942, ausg. 24/8. 1948. Mexikan. Prior. 16/12. 1941.) 823.7413

John W. Dunning und Elbert C. Lathrop, Peoria, Ill., V. St. A., *Verzuckerung von cellulosehaltigem Material*, bes. von landwirtschaftlichen Rückständen, wie Maiskolben, Zuckerrohrbagasse, Samenrückständen, Stroh, Sojabohnenkraut, Flachs- u. Hanfabfällen. Das Ausgangsmaterial wird zunächst in einer ersten Behandlungsstufe mit 1—6% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einer Flüssigkeitsmenge von Feststoffen zu Fl. von 2:100 bis 30:100 bei 100 bis 121° ca. 50 Min. behandelt, wobei die Pentosane in Pentosen u. Furfural verwandelt u. die Cellulose nur ganz wenig abgebaut wird. Die lösl. Anteile werden danach mit der Lsg. von dem ungelösten Cellulosematerial getrennt. Letzteres wird dann getrocknet u. danach in einer zweiten Behandlungsstufe mit 0,15—0,55 Teilen einer 80—87% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf ein Teil Cellulosematerial bei Temp. unter 40° gemischt. Man erhält ein locke-

res Pulver. Dieses wird bei Temp. oberhalb 45° ca. 1—5 Min. unter Druckwalzen geknetet u. danach hydrolysiert. Dabei werden ca. 60% Dextrose gebildet. — 100 lbs Bagasserückstände, welche durch Extraktion von den Pentosanen befreit worden sind, werden auf ca. 50% Wassergeh. abgepreßt u. danach in einem Heißluftofen bei 75° auf 1% Wassergeh. getrocknet. Das Trockenprod. wird in einer Hammermühle soweit gemahlen, daß es durch ein 40-Maschensieb hindurchgeht. Davon wird 1 Teil mit 0,28 Teilen einer 85%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemischt u. bei 35° in einer Druckpresse geknetet. Die erhaltene steife M. wird mit W. auf 8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. verrührt u. das Gemisch ca. 10 Min. bei 125° hydrolysiert. Dabei werden 88% Dextrose gebildet. Die Konz. der gewonnenen Zuckerslg. beträgt etwas über 10%. (A. P. 2 450 586 vom 31/10. 1944, ausg. 5/10. 1948.)

808.7443

## XV. Gärungsindustrie.

**T. Munsey Back, W. H. Stark und C. C. Vernon, Konvertieren von Maisamylopektin durch Gerstenmalzenzyme.** Aus näher beschriebenen Verff. wurde ermittelt, daß die beste Konversionstemp. zwischen 52 u. 57° u. das pH-Optimum bei 5,3—5,6 liegt. Höhere Zusätze von Gerstenmalz als 15—20 g je 100 g Amylopektin (Trockengewicht) führen auch bei 60 Min. Hydrolyse zu keiner prakt. Erhöhung der Ausbeute an vergärbaren Zuckern. Die Konversion beträgt höchstens 76% des zu 79% in der Maisstärke enthaltenen Amylopektins. — Tabellen, Kurven. (Ind. Engng. Chem. 40. 80—84. 14/1. 1948. Louisville, Ky., Univ.)

163.7506

**A. F. Flerow und N. N. Kowalenko, Örtliche Heferasen im Weinbau.** Verss. zeigten, daß Heferasen, welche im Verlaufe der betrieblichen Gärung entstehen, besser arbeiten als Reinzuchthefen. Verss. bestätigten das Ergebnis, d. h. auf allen Früchten leben Hefezellen, welche die Früchte besser vergären können als die Reinzuchthefen. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 10. 10—12. Okt. 1948. Allruss. Wiss. Forschungs-Inst. für Rebenzucht u. Weingewinnung.)

423.7532

**A. M. Schumakow, Die Hefe nach Beendigung der stürmischen Gärung.** Die Hefe u. deren Autolysate beeinflussen in erheblichem Maße die Qualität der Schaum- u. gewöhnlichen Weine. Vf. versuchte das Verh. der Hefe nach Beendigung der stürm. Gärung zu klären. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit des Absterbens der Hefezellen von der Gärkraft u. somit dem A.-Geh. des Mediums abhängt. Die Hefe stirbt dann schneller ab, wenn der Zuckergeh. höher oder niedriger ist als derjenige, der von der Hefe vergoren werden kann. Bei hohem Zuckergeh. sterben die Hefen ohne Selbstgärung u. Autolyse ab, wahrscheinlich durch Vergiftung mit Prodd. der Gärung. Bei niedriger Zuckerkonz. ist das Absterben eine Folge der Autolyse. Außerdem spielen die Acidität u. Temp. des Weines eine erhebliche Rolle. Auch das Alter des gärenden Weines beeinflusst in erheblichem Maße die Lebensfähigkeit der Hefezelle. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 10. 7—9. Okt. 1948. Ukr. Wiss. Forschungs-Inst. für Rebenzucht u. Weingewinnung.)

423.7532

**Ferdinand Stockhausen, Beschaffung reiner Anstellhefe.** In Fortsetzung zu der C. 1949. II. 260 referierten Arbeit wird die Herführung an 5 aufeinanderfolgenden Arbeitstagen eingehend beschrieben. Auch die Arbeitsweise bei verminderter Sudzahl (2 Sude in der Woche) wird im einzelnen angegeben. Schließlich wird die Herführung reiner Anstellhefe aus den neuartigen, auf Fließpapier getrockneten Hefekonserven erläutert, wobei bes. die neuen prakt. Erfahrungen damit berücksichtigt werden. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 17—21. März 1949. Berlin, Versuchs- u. Lehranstalt für Brauerei.)

163.7532

**K. Dirr und A. Ruppert, Über den Wert der Wuchshefen für die menschliche Ernährung.** VI. Mitt. Die Phosphatide der Wuchshefen. (V. vgl. C. 1944. II. 801.) Eine durch Hydrolyse gewonnene Torula-Hefe (DTSCH. BERGIN AG.) ergab bei zweimaliger Extraktion mit 96%ig. A. 60—80% ätherlös. Phosphatide mit einem Geh. von 1,65% N u. 3,6% P. Bei Spaltung wurden 16% feste gesätt. Fettsäuren (Palmitin- u. Stearinsäure) u. 84% ungesätt. fl. Fettsäuren (Öl- u. Linsolsäure) erhalten. Vom Gesamt-N entfielen 30,7% auf Cholin (Lecithin) u. 46% auf Colamin (Cephalin). Unters. der restlichen 23% N ist noch im Gange. Den Phosphatiden zugrundeliegende Glycerinphosphorsäure bestand zu 79,5% aus der  $\alpha$ -Form u. zu 20,5% aus der  $\beta$ -Form (4:1). (Biochem. Z. 319. 163—73. 1949. München, Univ., II. Med. Klinik.)

329.7532

**G. F. Kondo und I. L. Ro, Neue Dessertweine der Mittelasiatischen Zweigstelle des Institutes „Magaratsch“.** Im Laufe einer fünfjährigen Arbeit wurden sieben Traubenarten ausgesondert, welche sich bes. gut zur Herst. von Dessertweinen eignen. Die Technologie der Weinherst. wird für diese Sorten beschrieben. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 9. 14—17. Sept. 1948.)

423.7554

A. K. Rodopulo, *Die oxydierenden Fermente des Mostes und des Weines*. VI. untersuchte die Aktivität der oxydierenden Fermente (Katalase, Peroxydase, Oxydase u. Dehydrase) im Most während der Gärung des jungen Weines. Die Methoden der Best. der Fermente werden beschrieben. Die Aktivität der Katalase erniedrigt sich zum Ende der Gärung u. verschwindet ganz zum Schluß. Die Aktivität der Peroxydase u. Oxydase ist unbedeutend u. erniedrigt sich im Verlaufe der Gärung. Diese Fermente bleiben schwach aktiv. Die unbedeutende Aktivität der Peroxydase wird durch die Anwesenheit von Tannin verständlich, welches inaktivierend wirkt. Die oxydierenden Fermente im Wein sind alle von schwacher Wirkung. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 11. 8—9. Nov. 1948. Inst. Magaratsch, Kaukas. Zweigstelle.) 423.7554

Je. G. Andrejewskaja, *Die Methoden der Weinklärung mit Leimen*. Die Klärung eines Weines durch bloße Sedimentation ist nicht immer ausreichend. Zur Erzielung eines völlig blanken Weines wird die Filtration oder Klärung durch Zusätze angewandt. Diese sind zweierlei Art: Solche, die mit den Weinbestandteilen keine Rk. geben, u. solche, wie Fischleim, Gelatine u. Eiweiß, welche mit Tannin Verbb. eingehen, die klärend wirken. VI. untersuchte die Fällungsrrk. u. kommt zu dem Ergebnis, daß bei geeigneten Dosierungen Verbb. krystallin. Struktur entstehen, die von vollwertiger Wrkg. sind. Bei Fischleim kann man das Verhältnis von Tannin zu Leim 1:0,8 bis 1:1 empfehlen, wobei allerdings auch der Eigentanningeh. des Weines berücksichtigt werden muß. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 11. 9—11. Nov. 1948. Moskau, Technol. Inst. der Nahrungsmittel-Ind.) 423.7554

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

J. B. Thompson, R. B. Koehler und H. W. Fritzsche, *Eine durch Kupferproteine ausgelöste Bräunungsreaktion*. In der Lebensmittelchemie ist eine bessere Kenntnis der Wirkungsweise katalyt. wirksamer Metall Beimengungen, die in Spuren wichtige Eig. der Lebensmittel verändern, von wirtschaftlichem Interesse. Cu wird in lebenden Proteinen als prosth. Gruppe von Hämocyanin, Polyphenoloxydase, Hämocuprein u. Ascorbinsäureoxydase aufgefunden. KING wies darauf hin (Cold Spring Harbor Sympos. quantitat. Biol. 7. [1939.] 137), daß sich Cu mit gewissen Proteinen vereinigen kann. Vff. beschreiben Rkk. zwischen Cu, Proteinen u. Ringverbb. mit einer Äthylenbindung. Diese Rkk. sind mit ausgeprägten Farbveränderungen u. mit dem Auftreten von Wohlgeruch u. Fluoreszenz verknüpft. So kann ein Typ eines nichtenzymat. Bräunungsvorganges einem entsprechenden enzymat. Vorgang in jenen Cu-Komplexen mit Proteinen analog sein. Polarograph. Unterss. zeigten, daß in Cu-haltigem Casein das Metall fest bei  $p_H = 6,8-7,0$  gebunden ist. — Vff. ließen eine 1%ig. Lsg. von Casein mit einem Überschuß von *l*-Ascorbinsäure in Ggw. einer kleinen Menge fein verteilten Kupferoxyds (0,1 g) bei 30° u.  $p_H = 6,5-7,0$  reagieren. Sauerstoff u. Licht wurden nicht ausgeschlossen. Innerhalb von 24 Stdn. veränderte sich die Farbe rasch von weiß über gelb nach dunkelgelb. Nach 48 Stdn. war die Farbe schließlich ziegelrot. Bei  $p_H = 5$  ließ sich mit A. ein rötlich-braunes, amorphes Protein fällen (unlös. in W. oder verd. Mineralsäuren, lösl. in verd. NaOH). Der Cu-Geh. betrug 9 mg/g, der Fluoreszenzwert war 0,3  $\gamma$  Chininsulfat/g äquivalent. In weiteren solchen Verss. wurde nunmehr die Ascorbinsäure durch andere Verbb. ersetzt, in der Hauptsache durch solche mit der Äthylenbindung in Ringen (z. B. Furfurol, Furfurylalkohol, Hydrochinon, Phenol). Letztere gaben die gleichen Effekte wie Ascorbinsäure. Casein kann überschüssiges Cu binden, das nicht an der Rk. beteiligt ist. Der Cu-Geh. in den Komplexen schwankte zwischen 0,5 u. 14,0 mg/g. Die blaue Farbe des Cu-Caseins verschwand mit zunehmender Aktivität. Albumin, Gelatine u. Bactopepton reagierten wie Casein u. lieferten ähnliche Endprodd. mit den aromat. Verbindungen. Weder durch ein Caseinhydrolysat noch durch Tryptophan oder Cystin konnte das Protein bei den Umsetzungen ersetzt werden. Vff. vertreten daher die Meinung, daß das Cu in den akt. Komplexen wahrscheinlich durch Kräfte innerhalb der Peptidketten u. nicht durch Aminosäuren gebunden wird. Es wird ferner vermutet, daß das an die Proteine gebundene Cu in gleicher Weise reagiert wie die Enzyme, für die Cu spezif. ist. In diesem Zusammenhang wird auch die Spezifität der Cu-Enzyme gedeutet. Die Spezifität von verschied. Proteinen gegenüber gewissen Gruppen von Verbb. könnte durch die Annahme von Unterschieden in der mol. Struktur der Proteine erklärt werden. Die Erscheinung der Bräunung von Nahrungsmitteln ist sehr komplex u. schließt viele Rkk. in sich. Schon früher ist gezeigt worden, daß Spuren von Metallen, bes. Cu, diesen Vorgang beschleunigen (BARNES u. KAUFMAN, C. 1948. I. 416). Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse handelt es sich um eine sehr ausgeprägte Beteiligung von Cu. Die isolierten komplexen Endprodd. besitzen alle die üblichen Eig. gebräunter Endprodukte. Sie besitzen dunkle rötlich-braune bis schwarze Farbe, Fluoreszenz u. charakterist.

Geruch. Bemerkenswert ist, daß die Umsetzungen bei nur 30° u. n. pH eintreten. Temperaturerhöhung (auf 50°) beschleunigte. Es erscheint möglich, daß andere Metalle in analoger Weise wirksam sind. Unvollständiges Bleichen von Nahrungsmitteln braucht nicht durch Wiederkehr von Enzymaktivität erklärt zu werden, sondern kann auf der Ggw. von Metallen in Form von Metallproteinen beruhen. (Arch. Biochemistry 18. 41—49. Juli 1948. Chicago, Ill., Container Inst. for the Armed Forces.) 248.7634

Nopeo Chemical Co., übert. von: Lorán O. Buxton, Maplewood, N. J., V. St. A., *Anreichern von Mehlen mit vitaminhaltigen Ölen*. Als Grundstoffe dienen vornehmlich Weizenkeimmehl, Lein- oder Flachssamenmehl oder Sojabohnenmehl. Diese Mehle werden entweder für sich oder in Mischungen oder unter Zusatz von vitamin-A-haltigen Fischölen mit konz. NH<sub>3</sub> u. einem Lösungsm. für Öl, z. B. Aceton, innig verrührt. NH<sub>3</sub> u. Aceton werden dann mit oder ohne Wärmeanwendung verdampft u. die M. nach dem Sieben wieder in Pulverform gebracht. Die Mehle verändern sich weder physikal. noch treten schnell Oxydationen (Ranzigwerden) auf. — 17 Beispiele. (A. PP. 2 458 679 u. 2 458 680 vom 3/6. 1946, ausg. 11/1. 1949.) 823.7647

Winthrop-Stearns Inc., New York, N. Y., übert. von: Robert S. Whiteside, Scarsdale, N. Y., und Chester H. Allen, Cincinnati, O., V. St. A., *Benzoylperoxydhaltiges Bleichmittel für Mehle*, bestehend aus 10—26% Benzoylperoxyd u. 74—90% eines inerten Trägerstoffes, der neben geringen Mengen MgCO<sub>3</sub> aus totgebranntem CaSO<sub>4</sub> besteht. Das MgCO<sub>3</sub> oder Talkum dient zur Erhöhung der Fließbarkeit des Mittels. (A. P. 2 460 439 vom 16/7. 1946, ausg. 1/2. 1949.) 823.7671

\* Bovemo, Verkoopkantoor van Boter, Vetten en Moutproducten voor de Nederlandsche Bakkerij, *Hefezusatz*. Trockenhefe mit 60% Trockensubstanz erhält einen Zusatz von mindestens 5 Gew.-% an Milch-, Wein- oder Citronensäure oder eines Gemisches von mehreren dieser Säuren, z. B. einen solchen von 16 g 80%ig. Milchsäure auf 100 g Hefe. Von dieser Mischung gibt man 1 kg auf 100 kg Mehl. (Holl. P. 61 182, ausg. 15/8. 1948.) 805.7675

Fitzhugh L. Avera, Laguna Beach, und Joseph L. Rosefield, Oakland, Calif., V. St. A., *Herstellung stabilisierter Nußbutteremulsionen*. Die geschälten Nüsse werden schwach geröstet u. in eine homogene M. übergeführt, aus der das Öl gepreßt wird. Dann werden zu der M. ein Monoglyceridester einer Fettsäure, Melissylbetainchlorid u. Na-Propylsulfat als Emulsionsbildner zugegeben. gegebenenfalls unter Zusatz von Cholesterin. Das Gemisch wird dann mit Ultraschallwellen behandelt. (A. P. 2 447 387 vom 3/5. 1943, ausg. 17/8. 1948.) 823.7689

National Agrol Co., Inc., Washington, D. C., übert. von: William J. Hale, Midland, Mich., V. St. A., *Tabakbehandlung* zur Verbesserung der Raucheigg. durch Einverleiben einer Chlorophylldispersion in Mengen von 0,1—3% des Tabaktrockengewichtes. In gleicher Weise kann auch das zur Herst. von Zigaretten verwendete Papier mit der Dispersion getränkt werden. Die Menge beträgt dann 1/10—1% des Papiergewichtes. Der Tabak kann geschnitten oder ungeschnitten behandelt werden. (A. PP. 2 460 284 u. 2 460 285 vom 1/8. 1944, ausg. 1/2. 1949.) 823.7735

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

C. P. A. Kappelmeier, W. R. Goor und R. van Helden, *Über die chemischen Vorgänge bei der Dehydratisierung des Ricinusöles*. Wenn Ricinusöl zwecks Dehydratisierung in techn. üblicher Weise mit einem sauren Katalysator erhitzt wird, tritt eine teilweise Abspaltung von Ricinolsäure am Glyceridverbande ein, die an die OH-Gruppen am C-Atom 12 der noch im Glyceridverbande befindlichen Säurereste herangeht. Hierbei spielt die Hydrolyse durch das abgespaltene W. eine Rolle. Ein Teil der OH-Gruppen wird also blockiert; diese lassen sich leicht durch die Best. der Acetylzahl der aus dem Öl nach vollständiger Verseifung gewonnenen Methylester der Fettsäuren gewinnen. Vf. nimmt an, daß beim Arbeiten unter Atmosphärendruck bei Temp. zwischen 150 u. 200° gleichzeitig Dehydratisierung u. Umesterung vor sich geht, daneben Hydrolyse des Öles. Je weiter die beiden ersten Rkk. vorschreiten, desto geringer wird die Konz. der noch freien OH-Gruppen der Ricinolsäure. Das Umesterungsgleichgewicht kann nun rückläufig werden, die Säuren können von den sek. OH-Gruppen abgespalten werden u. wieder an den Glyceridverband gehen. So ist die Tatsache geklärt, daß bei ca. 45—30% der theoret. Dehydratisierung die Wasserabspaltung auffallend langsamer geht. Vf. zeigt an einer Anzahl von Ricinusölen des Handels, daß die Fettsäuremethylester eine höhere Acetylzahl als das Öl haben; dies kann durch Acrolein- oder Diglyceridbildung erklärt werden.

Daß beim Arbeiten im Vakuum die Wasserabspaltung schneller geht, kann durch das rasche Entfernen der Fettsäuren oder des W., das dann nicht spalten kann, erklärt werden. Wahrscheinlich bildet sich durch Spaltung auch Undecylensäure, die infolge der Vinylgruppe das Eindicken beschleunigen kann. Weder Jodzähl (wegen der Konjugation der Doppelbindung) noch Acetylzahl charakterisieren das Ricinusöl. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 2. 146—52. Juni/Juli 1948. Sassenheim [Holland], Sikkens' Lackfabriken.) 340.7894

H. P. Kaufmann, *Die Zusammensetzung des Lallemandiaöls*. Zu der Veröffentlichung von J. D. VON MIKUSCH (C. 1948. II. 451) weist Vf. auf die Arbeit von STEGER u. VAN LOON (C. 1944. II. 598) u. seine eigene (C. 1944. II. 598) hin u. wendet sich vor allem gegen die empir. Rhodanzahlen, die unberechtigt sind, da die Richtigkeit der von ihm eingeführten theoret. Rhodanzahlen nicht nur immer wieder von ihm u. seinen Mitarbeitern, sondern auch von ausländ. Forschern bestätigt worden sind. (Farbe u. Lack 54. 237—38. Okt. 1948. Münster, Inst. für Pharmazie u. chem. Technol.) 340.7894

J. D. von Mikusch, *Offener Brief des Herrn Dr. v. Mikusch an Herrn Prof. Dr. H. P. Kaufmann*. Vf. verteidigt KAUFMANN (vgl. vorst. Ref.) gegenüber die Arbeiten der amerikanischen Forscher, die zu der empir. Rhodanzahl geführt haben. (Farbe u. Lack 54. 238—41. Okt. 1948. Hamburg-Harburg, F. Thörl's Vereinigte Ölabriken.) 340.7894

J. Baltes, *Antwort auf den „offenen Brief“ des Herrn Dr. J. D. v. Mikusch*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bezweifelt die Reinheit der von den amerikanischen Forschern untersuchten Linolensäure u. bemerkt bes., daß man in Münster bei unbekanntem Fett die Rhodanzahl immer von neuem krit. u. unter Kontrolle eines konstanten Haltepunktes angewandt hat. (Farbe u. Lack 54. 268—70. Nov. 1948. Münster, Chem. Landes-Untersuchungsamt.) 340.7894

J. D. von Mikusch, *Über die Rhodanometrie von Linol- und Linolensäure*. Vf. gibt eine sehr eingehende Übersicht über die zahlreichen rhodanometr. Arbeiten engl. u. amerikan. Forscher. An durch Tieftemp. gereinigter Linol- u. Linolensäure war von diesen gezeigt worden, daß die von KAUFMANN immer noch verteidigten theoret. Rhodanzahlen für Linolensäure zu hoch u. für Linolensäure zu niedrig sind. Diese Behauptung wird durch Vgl. mit rhodanometr. Analysen an durch Adsorption an  $Al_2O_3$  aus Leinöl getrennten Glyceriden bestätigt u. durch spektrometr. Messungen (s. Original) wenigstens für linolensäurefreie Öle u. Leinöl weiter erhärtet. Vf. weist vor allem auf die ausgezeichnete Übereinstimmung der Ergebnisse der verschied. Forscher hin u. verteidigt die Einführung der empir. Rhodanzahl. (Farbe u. Lack 54. 270—74. Nov. 296—302. Dez. 1948.) 340.7894

O. M. Morgan, *Synthetische Reinigungsmittel besitzen große Anwendungsmöglichkeiten*. Einleitend werden einige Ausführungen allg. Art über synthet. Reinigungsmittel gebracht u. dann deren physikal. u. chem. Eigg. näher besprochen. Auch deren Vorteile gegenüber natürlichen Reinigungsmitteln werden erörtert. Eingegangen wird ferner auf die Anwendung der Reinigungsmittel bes. im Hinblick auf Wolle u. Baumwolle. Allg. Arbeitsanweisungen werden gegeben. (Text. Wld. 99. Nr. 4. 129. 268. 270. 272. April 1949.) 104.7918

G. Gorbach und H. Malissa, *Mikroanalytischer Nachweis von Ölsäure und Linolensäure in Fetten und Ölen*. Ca. 30 g Fettsäuregemisch werden im Spitzröhrchen mit 0,05 cm<sup>3</sup> KOH (D. = 1,27) u. etwas A. rund 5 Min. am Mikrohaubenrückflußkühler bei 110—120° versetzt. Nach Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> heißem W. kühlt man rasch auf Zimmertemp. ab u. fügt 1—2 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>-Lsg. (1,5%) hinzu. Die Lsg. muß jetzt rotviolett sein. Man rührt im Verlaufe von 10 Min. öfters um u. fügt ca. 2 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (6% SO<sub>2</sub>) hinzu. Der weiße Nd. wird mit einem Filterstäbchen von der Lsg. getrennt u. mit W. säurefrei gewaschen, wozu 2—3 cm<sup>3</sup> genügen. Man saugt zur Trocknung des Nd. Luft durch das Filterstäbchen, behandelt den Nd. 3 Min. lang unter dem Haubenrückflußkühler mit 1 cm<sup>3</sup> PAe. u. saugt diesen durch das Filterstäbchen ab. Der Rückstand wird 2—3 mal mit je 1 cm<sup>3</sup> Ae. unter dem Haubenrückflußkühler behandelt, wobei sich die Dioxystearinsäure, aber nicht die Sativinsäure löst. Man filtert rasch unter schwachem Vakuum; die Lsg. wird in einem Spitzröhrchen gesammelt. Schließlich wäscht man mit wenig Ae. nach. Der in Ae. unlösl., Sativinsäure enthaltende Rückstand wird aus A. (92%) umkryst. u. auf Krystallform, F. u. SZ. untersucht. Das Filtrat wird im Luftbad abgedampft; der Rückstand von Dioxystearinsäure wird aus A. (92%) umkryst. u. ebenso wie die Sativinsäure geprüft. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 145—48. 19/7. 1947. Graz, TH, Inst. für biochem. Technol. u. Lebensmittelchem.) 397.7931

G. Gorbach und H. Malissa, *Mikroanalytischer Nachweis von Erucasäure in Fetten und Ölen*. (Vgl. vorst. Ref.) 20 mg des zu untersuchenden Fettes werden in einem rund 5 cm<sup>3</sup> fassenden Spitzröhrchen mit 0,02 cm<sup>3</sup> KOH (D. = 1,5) u. 0,3 cm<sup>3</sup> A. (92%) versetzt u.

20 Min. unter dem Mikrorückflußkühler bei 110° verseift. Der A. wird vertrieben, der Rückstand in 1 cm<sup>3</sup> dest. W. gelöst. Die Seifenlsg. wird auf Zimmertemp. abgekühlt, 10 Min. mit 2 cm<sup>3</sup> gesätt. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. unter Umrühren oxydiert, mit 0,1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3) angesäuert u. mit konz. NaHSO<sub>3</sub> entfärbt. Nach kurzem Stehenlassen entfernt man den in Ggw. von Dioxybehensäure auftretenden Nd. durch umgekehrte Filtration u. wäscht mehrmals mit 5 cm<sup>3</sup> warmem Wasser. Der Rückstand wird in 1 cm<sup>3</sup> A. (92%) in der Hitze gelöst, die Lsg. auf 0,3—0,5 cm<sup>3</sup> eingengt u. in eine Schale mit Eis gestellt. Die entstehenden Krystalle werden mit 1 cm<sup>3</sup> eisgekühltem A. (92%) u. 3mal mit je 1 cm<sup>3</sup> PAc. gewaschen. Schließlich trocknet man die Krystalle 30 Min. bei 70—80° im Trockenschrank, worauf man Krystallform, F. u. SZ. bestimmt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 365—67. 21/4. 1948. Graz, TH, Inst. für biochem. Technol. u. Lebensmittelchem.) 397.7931

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

**Wilhelm Hundt und Karl Vieweg**, *Über die Peroxyde und ihre praktische Verwendung*. Besprochen werden die wichtigsten u. gebräuchlichsten in der Textilindustrie heute ganz allg. als Bleichmittel verwandten Peroxyde. Angeführt werden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Perborat (NaBO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O), Percarbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·1H<sub>2</sub>O), Perpyrophosphat (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O). Es wird darauf hingewiesen, worin die Wirksamkeit besteht, welche Schwierigkeiten ihrer Entfaltung in der Praxis im Wege standen, durch welche techn. Fortschritte diese überwunden wurden u. welche vielseitigen Anwendungsgebiete sie im einzelnen bis heute bereits gefunden haben. (Text. Praxis 4. 237—40. Mai 1949.) 104.7954

**Kurt Mühlethaler**, *Elektronenmikrobilder von Pflanzenfasern*. Die Zellwände der Ramie, Baumwolle, Flachs, Sisal u. der Holzfasern wurden einer elektronenmkr. Unters. unterworfen. Verwendet wurde eine neuartige Schneidemeth., u. mit Hilfe des Waring Blendors gelang es, Schnitte mit völlig natürlicher Textur zu erhalten. Die Unters. haben gezeigt, daß die Cellulose in allen Fasern in Form von 250—400 Å dicken, vollständig individualisierten Fibrillen ausgebildet ist. In der Primärwand sind diese Mikrofibrillen netzartig durcheinander verflochten, während sie in der Sekundärwand alle in der gleichen Richtung, mehr oder weniger parallel geordnet, verlaufen. Zwischen diesen Fibrillen sind die cellulosefremden Stoffe, wie z. B. Lignin, Pektin, Wachs u. Hemicellulose, eingelagert. Herauslösen derselben aus der Zellwand zeigt keine Veränderung der Fibrillen, was darauf hinweist, daß beide Substanzen ein voneinander unabhängiges Syst. bilden. — 13 Abbildungen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 3. 15—25. Febr. 1949. Bethesda, Md., National Inst. of Health., Labor. of Physical Biol.) 104.7968

**Edith Honold und Helmut Wakeham**, *Hysteresis, Elastizitätsmodul und Längung von Reifencord unter bestimmten Belastungen*. Untersucht wurden die Hysteresis, der Elastizitätsmodul sowie die Längung (bleibende Längung) von Reifencord aus verschied. Textilstoffen (Baumwolle, Kunstseide, Nylon) unter zeitlicher Belastung. Die Prüfungen wurden an Material verschied. Feuchtigkeitsgeh. sowie bei verschied. Tempp. durchgeführt. Die Versuchsergebnisse, bes. einige beachtenswerte Beobachtungen, werden diskutiert. — 6 Abbildungen. (Ind. Engng. Chem. 40. 131—34. 14/1. 1948. New Orleans, La., Southern Regional Res. Labor. of Agriculture.) 104.7970

**W. Cibulka**, *Über die Ausrüstung hochwertiger Strichtuchqualitäten*. Prakt. Hinweise. (Text. Praxis 4. 232—33. Mai 1949.) 104.7992

**Charles G. Weber, Merle B. Shaw, Martin J. O'Leary und Joshua K. Missimer**, *Harzleimung und Verbesserung der Festigkeit bei Offset-Streichpapieren*. Besprochen werden Verss. zur Herst. von Streichpapieren mit erhöhter Festigkeit u. Widerstandsfähigkeit gegenüber mechan. Oberflächeneinw. durch Verleimen der Fasern mit künstlichen Harzen, an Stelle der sonst üblichen Holländerbehandlung. Für die Papierherst. wurden 3 handelsübliche Zellstoffe verwendet u. als Bindemittel diente *Melamin-Formaldehyd*-Harz. Die Verss. haben ergeben, daß das so hergestellte Papier dem gebräuchlichen hinsichtlich des Kräuselns, der Ölabsorption, der Falzbeständigkeit u. a. wertvoller Eigg., die vom Druckpapier gefordert werden, überlegen ist. Verbesserungen wurden auf diese Weise auch an Sulfit-Natronpapieren erzielt. Der Effekt läßt sich schon durch Zusatz geringer Mengen des Harzes erreichen. Auch kurzfasrige Stoffe lassen sich mit Vorteil verwenden. — 9 Abbildungen. (J. Res. nat. Bur. Standards 40. 427—34. Juni 1948.) 104.8020

**Hans Kotte**, *Ein kombiniertes Tiefdruck-Offset-Verfahren zur Herstellung von Streichpapieren*. Es wird ein Verf. zur Herst. billigen gestrichenen Papiers beschrieben. Bei Verwendung einer mit einer Kupferhaut überzogenen Walze mit Vertiefungen, die einem Tiefdruckraster entsprechen, läßt sich der Streichvorgang im unmittelbaren Anschluß an die Papierbldg. durchführen. Die Technik des Verf., das von der WEST VIRGINIA

PULP & PAPER CO. prakt. ausgeübt wird, wird an Hand eines schemat. Darst. besprochen. — 2 Abbildungen. (Druckgewerbe 2. 87—89. 16/3. 1949.) 104.8030

R. L. Mitchell, S. C. Rogers und Geo J. Ritter, *Hemicellulose aus Ahorn-Holocellulose*. Aus Holocellulose des Ahornholzes wurden durch Alkali 26,1% Hemicellulose isoliert. Diese wurde dann einer chem. Analyse unterworfen. Die charakterist. Hemicellulosen bestehen aus Pentosanen u. Uronsäuren, deren chem. Seitengruppen Methyl u. Methoxyl aufweisen. Das aus der Extraktion der Holocellulose mit Alkali anfallende Extraktionsgut wurde gleichfalls analysiert u. festgestellt, daß dieses aus Hemicellulosen u.  $\alpha$ -Cellulose besteht. Der Vgl. der Untersuchungsergebnisse an der isolierten Hemicellulose mit denen der Holocellulose gestattet die abbauende Wrkg. der alkal. Extraktion an der Hemicellulose u. der  $\alpha$ -Cellulose zu verfolgen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1528—29. Aug. 1948.) 104.8044

Georg Jayme und Wilhelm Mohrberg, *Quellungsmessungen an ligninhaltigen Holocellulosen*. Ligninreste enthaltende Holocellulosen behalten ihre Struktur bei, die erst nach Behandlung mit verd. Laugen oder in der Jokromühle in Einzelfasern zerfallen. Bestimmt wurde der Quellwert (in W.) von Fichtenholz-Holocellulosen verschied. Ligningeh. u. verschied. Trocknungsgrades nach Behandlung mit NaOH-Laugen wachsender Konzentration. Es wurde gefunden, daß mit steigender Entfernung des Lignins (I) mit NaClO<sub>2</sub> der Quellwert infolge des Freiwerdens von gebundenen hochquellenden Hemicellulosen zunimmt. Ferner hat nach der Behandlung mit verd. NaOH-Lsgg. der Quellwert in W. sich geändert. Je nach dem I-Geh. der Holocellulose stellt sich im Konzentrationsgebiet von ca. 0,2—0,8% NaOH ein ausgeprägtes Maximum des Quellwertes ein. Weitere Einzelheiten hinsichtlich der durchgeführten Verss. werden besprochen u. die Ergebnisse diskutiert. — 2 Abbildungen. (Papier 3. 153—59. Mai 1949. Darmstadt, TH, Inst. für Cellulosechemie.) 104.8044

L. W. A. Meyer und W. M. Gearhart, *Kunststoffe aus Celluloseestern. Die plastifizierende Wirkung homologer Reihen von Estern der Sebacin- und Phthalsäure auf Celluloseacetat und Butyral*. Bekanntlich hängen die physikal. Eigg. von Kunststoffen auf Cellulosebasis weitgehend von der Art u. der Menge des Weichmachers ab. In der vorliegenden Arbeit werden die physikal. Eigg. von Kunststoffen aus Celluloseacetatbutyral behandelt. Untersucht wurde die Wechselwrkg. zwischen dem Weichmacher u. den Celluloseestern durch die Best. der Viscosität verd. aceton. Lösungen. Ferner wurde die Abhängigkeit der physikal. Eigg. der plast. Massen von der Lösungswrkg. auf die Celluloseester innerhalb bestimmter Tempp. festgestellt. — 16 Abbildungen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1478—85. Aug. 1948.) 104.8046

Konrad Theissen, *Abfallstoffe in der Kunstfaserindustrie und ihre Verwertung*. Einleitend wird eine Zusammenstellung der in der Viscosezellwollindustrie anfallenden, auf 100 t Tagesproduktion basierenden Abfallstoffe gegeben. Angeführt werden: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus dem Spinnbad, CS<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S aus der Zers. des Xanthogenates, die unvermeidlichen Viscose-Celluloseverluste aus der Fabrikation, bes. der Filtration, sowie der Hemicellulose aus der Dialysieranlage. Vorschläge zur nutzbringenden Verwertung der Abfallstoffe werden gemacht. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 113—16. April 1949.) 104.8048

R. C. Waller, K. C. Bass und W. E. Roseveare, *Der Abbau von kunstseidenem Reifengarn bei erhöhten Temperaturen*. Untersucht wurden die durch erhöhte Tempp. unter den verschiedensten Bedingungen verursachten chem. u. physikal. Veränderungen von Reifenseide aus regenerierter Cellulose. Sauerstoff u. Feuchtigkeit führen hauptsächlich unter Bldg. von Oxycellulose zum Abbau, wobei es zur Bldg. von CO<sub>2</sub> kommt. Durch diesen chem. Abbau erfährt die Feinstruktur der Cellulose eine Änderung. Erhitzen des Materials unter den verschiedensten Bedingungen führt zur Beeinträchtigung der Garn- u. Cordfestigkeit sowie zu Ermüdungserscheinungen. Die Hitzebeständigkeit von Baumwolle u. Nylon wird mit der von Kunstseidencord verglichen. — 10 Abbildungen. (Ind. Engng. Chem. 40. 138—43. 14/1. 1948. Richmond, Va., Rayon Technical Div., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.) 104.8048

—, *Vinyon N-Garn und Fasern. — Neue Entwicklungen und Verwendungen*. Besprochen werden die physikal., chem. u. technolog. Eigg. der Vinyon N-Faser sowie deren Verarbeitungs- u. Verwendungsmöglichkeiten. (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 4. 93. April 1949.) 104.8052

Andreas Agster, *Textilchemische Untersuchungsmethoden*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1949. I. 1063.) Mkr. Unterss. der Textilfasern. Ergänzungen zu Mitt. I u. II. (Textil Praxis 4. 226—29. Mai 1949. Reutlingen, Staatl. Inst. für Textilindustrie.) 104.8080

N. Millman, *Glanzbestimmung an Tonerde für die Papierherstellung*. Es werden die Faktoren besprochen, durch welche die Best. der Reflexion von Tonerdepräpp. beeinflusst

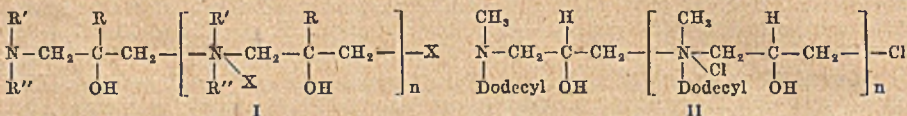
werden kann. Beschrieben wird ferner eine Arbeitsweise zur Herst. einheitlicher Tonerdemuster zur Best. des Glanzes. Die Ergebnisse werden diskutiert. (Paper Trade J. 127. Nr. 13. 43—45. 23/9. 1948.) 104.8097

A. H. Auernheimer, L. J. Wickerham und L. E. Schniepp, *Quantitative Bestimmung der Hemicellulose durch Vergärung*. Die *d*-Xylose u. *l*-Arabinose lassen sich in den Hydrolysaten der Hemicellulosen aus landwirtschaftlichen Abfallprodd. durch Vergärung uronsäurefreier Zucker mit *H. suaveolens* (NRRL Nr. 838) (I) u. *C. guilliermondii* (NRRL Nr. 488) (II) quantitativ bestimmen. I ergibt ausschließlich *d*-Xylose u. II führt zu beiden Zuckern. Durch Ermittlung der Cu-Zahl der vergorenen u. unvergorenen Proben läßt sich der Prozentgeh. jeden Zuckers berechnen. (Analytic. Chem. 20. 876—77. Sept. 1948.) 104.8099

F. H. Germans, *Automatische Bestimmung der Standardabweichung*. Beschrieben wird ein App. zur Best. der Differenzen hinsichtlich der Garnstärken am laufenden Faden. Das Meßgerät wurde von dem VEZEL-INSTITUT T. N. O. entwickelt. Die Messung der Fadendifferenzen erfolgt auf elektr. Wege. Das Gerät besteht aus 2 Teilen. In dem ersten Teil erfolgt die Abtastung der laufenden Fadenmasse, wobei die entstehende elektr. Energie durch ein bes. empfindliches Syst. aufgenommen wird u. auf ein Anzeigorgan übertragen wird, das im Prinzip aus einer vakuum-photoelektr. Zelle besteht. Weitere Einzelheiten über den Bau u. die Arbeitsweise des App. finden sich im Original. — 3 Abbildungen. (Nature [London] 163. 25—26. 1/1. 1949.) 104.8102

\* Narahari H. Shak, *Bleichverfahren*. Die Textilien werden zuerst mit Alkalien, Säuren oder Enzymen behandelt u. dann stark gechlort. Hierzu verwendet man z. B. eine Lsg. von 5—8 g akt. Cl, 1—3 g NaOH u. etwas ½% ig. alkoh. Seifenlösung. Anschließend wird gekocht u. ausgewaschen u. die Behandlung gegebenenfalls wiederholt, zum Schluß wird mit Antichlor behandelt. (Ind. P. 35 974, ausg. 30/6. 1948.) 805.7955

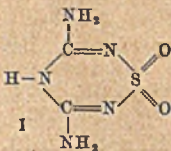
Röhms & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Louis H. Bock, Huntingdon Valley, Pa., und Alva L. Houk, San Louis Obispo, Calif., V. St. A., *Herstellung von polymeren quaternären Ammoniumsalzen* von der allg. Formel I, worin n eine Zahl von 3—11 ist; R ist H oder CH<sub>3</sub>, R' ist CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' ist eine Alkyl- oder Aralkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen. X ist Cl oder Br. Solch eine Verb. ist z. B. die Verb. II. — 183 (Teile) Me-



thyoctadecylamin, 40 Bzl. u. 92,3 Epichlorhydrin werden 30 Stdn. bei 95° verrührt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Prod. ab, welches aus Essigester kristallisiert, F. 84—92°. Mol.-Gew. 2580. Die erhaltenen Prodd. haben oberflächenakt. Eigenschaften. (A. P. 2 454 547 vom 15/10. 1946, ausg. 23/11. 1948.) 808.7961

\* Onderzoekingsinstituut „Research“ N. V., *Stabilisierung von Harnstoff-Formaldehydlösungen*. Saure Formaldehydlsgg., die etwas Harnstoff enthalten, wie sie in der Textilindustrie zu verschied. Zwecken verwendet werden, können durch Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl stabilisiert werden. Man löst z. B. 5,9 g Harnstoff u. 0,6 g NH<sub>4</sub>Cl in 800 cm<sup>3</sup> W. u. setzt 158 cm<sup>3</sup> 37,1% ig. Formalin zu. Dann wird auf 1 Liter verd. u. der pH-Wert mit 10% ig. HCl auf 3,3 eingestellt. Die Lsg. ist kochfest. (Holl. P. 61 839, ausg. 15/10. 1948.) 805.7961

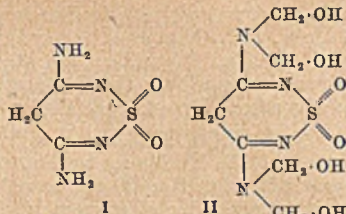
Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Henry A. Walter, Longmeadow, Mass., V. St. A., *Herstellung von 3.5-Diamino-4-hydrothiatriazin-1-dioxyd* von der Formel I durch Umsetzung von äquimol. Mengen Dicyandiamid mit einer Sulfaminsäure oder einem Salz oder einem Ester davon in Abwesenheit von Wasser. — 300 (Teile) wasserfreie Sulfaminsäure u. 255 Dicyandiamid werden zusammen 1 Stde. lang bei 120° erhitzt. Danach wird abgekühlt, das Prod. zerkleinert u. mit einer größeren Menge NaOH extrahiert. Der Extrakt wird mit Essigsäure angesäuert. Es scheidet sich dabei das Prod. I ab. (A. P. 2 454 261 vom 19/1. 1946, ausg. 16/11. 1948.) 808.7965



Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Henry A. Walter, Longmeadow, Mass., V. St. A., *Herstellung von 3.5-Diamino-4-dihydrothiadiazin-1-dioxyd* von der Formel I aus äquimol. Mengen Sulfamid u. Malonsäurenitril in alkoh. Lsg. durch Stehenlassen bei 25—30° ca. 1 Stunde. — 1 Mol der Verb. I wird mit 4 Mol Formaldehyd in



37%ig. Lsg. gemischt u. mit wss. NaOH auf  $pH = 8-9$  gebracht. Durch Erhitzen ca. 30 Min. bei Atmosphärendruck unter Rückfluß entsteht die Tetramethylolverb. II. Dieses Prod. ist in A. u. W. löslich. Der Formaldehyd kann auch durch andere Aldehyde ersetzt werden, z. B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Octaldehyd, Benzaldehyd, Crotonaldehyd, Zimtaldehyd oder Furfuröl. Die Alkylolverb. sind in W. u. A. lösl.; sie werden unlösl. beim Erhitzen auf  $100-200^{\circ}$  ca. 10-30 Min. lang. Die unlösl. Aldehyd-kondensationsprodd. dienen zur Herst. von plast. Massen u. werden als harzartige Prodd. zum Überziehen u. zur Textilbehandlung verwendet. (A. P. 2 454 262 vom 6/8. 1947, ausg. 16/11. 1948.)



**Dunlop Tire & Rubber Corp.**, Buffalo, N. Y., V. St. A., übert. von: **James William Illingworth**, Little Acton, Sutton Coldfield, und **Leslie Fielden Pickup**, Rochdale, England, *Behandlung von Baumwollgarnen oder Geweben*. Zur Streckung u. Festigung der Fäden bzw. Gewebe werden diese nach dem Anfeuchten ein- oder ein- u. zweimal der Einw. von Dampf ausgesetzt, wobei die Belastung nicht mehr als 1% der üblichen Streckbelastung sein soll. (A. P. 2 453 013 vom 13/11. 1945, ausg. 2/11. 1948. E. Prior. 23/2. 1944.) 823.7971

\* **Henry Dreyfus**, *Herstellung von Celluloseestern*. Celluloseester von aliphat. Carbon-säuren bis zu 4 C-Atomen werden durch Veresterung der Cellulose mit dem betreffenden Säureanhydrid hergestellt, wobei ein Lösungsm. angewandt wird, in dem der prim. Ester lösl. ist, z. B.  $CH_3CHCl_2$  oder  $CH_2(CH_2Cl)_2$ . Die anzuwendende Menge des letzteren beträgt 250-1000% des Gewichts der Cellulose, die des Anhydrids bei Essigsäure z. B. 250-350% des Cellulosegewichts. Der Vorteil des Verf. besteht in der geringen Menge der dazu nötigen  $H_2SO_4$  (ca. 0,5-2% des Cellulosegewichts.). (E. P. 598 886, ausg. 1/3. 1948.) 805.8047

### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**Ss. M. Grigorjew**, *Theoretische Brennstoffquellen*. Ausgehend von der Annahme, daß der gesamte freie  $O_2$  der Biosphäre ( $1,2-2,1 \cdot 10^{15}$  t) aus der Photosynth. der Pflanzenwelt stammt u. somit auch mengenmäßig mit den Vorräten an Brennstoffen in Zusammenhang steht, berechnet Vf. die Gesamtweltvorräte an Brennstoffen zu  $0,52-0,91 \cdot 10^{15}$  Tonnen. (Известия Академии Наук СССР Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1113-14. Juni. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.8120

**H. Lehmann**, *Entstehung und Verbreitung der Salzkohle*. (Bergbau u. Energiewirtschaft. 2. 55-58. März 1949. Halle.) 252.8126

**Nathan Gilbert** und **Farrington Daniels**, *Fixierung des Luftstickstoffes in einem gasbeheizten Schachtofen*. Herst. von Stickoxyd aus Luft bei  $2100^{\circ}$  in zwei mit körnigem MgO gefüllten Schachtofen. Vorgewärmte Luft, gemischt mit Heizgas, erhöht deren Temp. im ersten Schachtofen auf  $2100^{\circ}$ , gibt ihre Wärme im zweiten Schachtofen an dessen Füllung ab, wobei gebildetes Stickoxyd durch Abschreckung fixiert wird. Wechselbetrieb. Stickoxydkonz. über 1% konnte erreicht werden. (Ind. Engng. Chem. 40. 1719-23. Sept. 1948.) 440.8128

**I. G. C. Dryden**, *Extraktion von Glanzkohlen mit wasserfreiem Äthylendiamin*. An Stelle des bisher üblichen Pyridins verwendet Vf. wasserfreies Äthylendiamin (I) zur Extraktion von Gasflamm (II)<sub>7</sub>, Koks- u. Magerkohlen (III). I wirkt bei Raumtemp. auf II schneller u. in vielen Fällen stärker ein als Pyridin, dabei tritt starke Quellung u. beträchtliche Wärmeentw. auf. Die Extraktlsgg. bestehen in der Hauptsache aus koll. Teilchen mit Durchmesser von einigen  $0,01 \text{ \AA}$  u. teilweise darunter. Osmot. Messungen sind unzuverlässig, weil sich aus der Lsg. ständig ganz geringe Mengen  $NH_3$  entwickeln. Die Teilchen in wss. Lsg. (bei  $pH = 11,5$ ) sind negativ geladen. — Von Kohlen mit unter  $85^{\circ} C$  erhält man 35-40% Extrakt, von III mit mehr als  $88^{\circ} C$  nur 1-5%; Anthracit wird von I nicht angegriffen. Braunkohle verhält sich ähnlich wie II. Huminsäuren lösen sich nur begrenzt selbst in sd. I. Frischer *Dopplerit* quillt stark, aber langsam, er wird in Ggw. von W. besser extrahiert. Fichten-Lignin u. Cellulose quellen in I, liefern aber keinen nennenswerten Extrakt. (Nature [London] 162. 959-60. 18/12. 1948. Leatherhead, Surrey, British Coal Utilisation, Res. Ass.) 241.8132

**I. G. C. Dryden**, *Spezifische Lösungsmittel für bituminöse Gasflammkohlen*. Vf. rechnet zu den spezif. Lösungsmitteln folgende 3 Typen: 1. Aliphat. Verb. mit wenigstens 1 prim.

NH<sub>2</sub>-Gruppe, wie *Äthylendiamin* (vgl. vorst. Ref.); 2. arom. Verbb. mit wenigstens 1 prim. NH<sub>2</sub>-Gruppe an einer aliph. Seitenkette u. 3. gewisse heterocycl. N-Verbb., wie *Pyridin*, *Piperidin*, *Morpholin* (nicht aber *Piperazin* oder *Pyrrrol*). Vergleichende Betrachtungen über den Lösungsmechanismus. (Nature [London] 163, 141. 22/1. 1949. Leatherhead, British Coal Utilisation Res. Ass.) 241.8132

R. N. Pitin, *Methoden zur Erhöhung des Schüttgewichtes der Kohlenbeschickung beim Verkoken*. Die Erhöhung des Schüttgewichtes der Kohlenbeschickung von Kokskammern kann auf folgenden Wegen erreicht werden: 1. Rationalisierung der Methoden der Beschickung von Kokskammern; 2. Stampfen der Beschickung vor dem Einbringen in die Kammer; 3. spezielle Auswahl der granulometr. Zus. der Beschickung; 4. Verminderung des Feuchtigkeitsgeh. der Kohle; 5. das Abkühlen der feuchten Beschickung bis zur Temp. unter 0°; 6. die Behandlung der feuchten Beschickung mit geringen Mengen organ. Fl. u. 7. die Zugabe fester Stoffe zu der feuchten Beschickung. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1127—37. Juni. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.8142

F. Plotegher, *Beitrag zum Studium der „Gasharze“*. Bldg. der Stickoxyde während der Verkokung von Kohle. Rolle der Stickoxyde bei der Entstehung der Gasharze. Möglichkeiten zur Verringerung der Harzbildung. (J. Usines Gaz 73, 53—58. 79—83. April 1949.) 252.8142

E. Maase, *Das Dampfen in Horizontalkammern*. Vorteile der Wassergaserzeugung durch Naßbetrieb von Gaserzeugungsöfen. Grenzzrk. für die Wassergasbildung. Stoffbilanz. Zur Erzielung guter Betriebsergebnisse muß der Dampf für den Naßbetrieb stark überhitzt werden; außerdem ist die Dampfzufuhr, die nach der Strömungsmeth. gemessen wird, mengenmäßig u. zeitlich richtig einzustellen. Der Dampfdurchgang durch Blenden läßt sich in einfacher Weise graph. ermitteln. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 33, 1—3. Mai 1949. Wetzlar.) 252.8152

—, *Kohlen-Mahl- und -Mischanlagen*. Erweiterung der Kohlengrundlage von Gaswerken durch Mahlen u. Mischen verschied. Kohlenarten. Verbesserung der Koksqualität durch das Mahlen u. Mischen der Kohlen. Entw. geeigneter Mahl- u. Mischeinrichtungen, die mit den Gaserzeugungsöfen zu einer Betriebsseinheit verbunden werden sollen. — Literaturübersicht. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 33, 7—8. Mai 1949.) 252.8156

O. Dorschner, *Methanferngas durch Druckvergasung und Synthese*. Durch eine Kombination zwischen Druckvergasung von Stein- oder Braunkohle u. Synth. (nach FISCHER-TROPSCHE) kann ein CH<sub>4</sub>-Fergas mit einem Heizwert zwischen 8000 u. 9000 kcal/Nm<sup>3</sup> erzeugt werden. Die Druckvergasung erfolgt mit O<sub>2</sub> u. Wasserdampf bei 10—30 at, das CO-reiche Rohgas wird von den Ölen, der CO<sub>2</sub> u. den S-Verbb. befreit u. enthält dann bereits ca. 18% CH<sub>4</sub>; nach Durchgang durch die Kontaktöfen steigt der CH<sub>4</sub>-Geh. auf ca. 85%. Das Endgas kann durch den Anlagedruck direkt in die Ferngasleitung befördert werden. Beschreibung der Verss., der Vorteile u. der Wirtschaftlichkeit des Verf. u. der Eigg. der Produkte. — 5 Abbildungen. (Erdöl u. Kohle 2, 59—65. Febr. 1949. Frankfurt a. M., Lurgi, Ges. für Wärmetechnik.) 241.8184

F. I. Kotjachow, *Über den Chloridgehalt in Erdölschichten*. Es wurde der Cl-Geh. in 70 Bohrkernen ohne Vorbereitung, nach Vorextraktion u. nach Trocknung, bei 107° nach der Meth. von WINKLER bestimmt. Der Cl-Geh. schwankte zwischen 0,025 u. 0,47 g/kg. Hierbei ist der Cl-Geh. im Kern stets wesentlich niedriger als im W. des umgebenden Gesteins. Eindeutige Zusammenhänge zwischen Cl-Geh., der Wasserdurchlässigkeit u. der Kornfeinheit der Gesteine ließen sich jedoch nicht feststellen. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26, Nr. 10, 16—18. Okt. 1948.) 295.8186

N. I. Aldochin, *Wege zur Verbesserung der Eigenschaften von Automobilbenzinen*. Nach den Vorschriften für 1948 enthält *Autobenzin* höchstens 10% bis 85° sd. Anteile. Siedende bei 210°, Octanzahl 65—70 bei Zusatz von 1,5 cm<sup>3</sup> Pb-Tetraäthyl. Es befriedigt nur im Sommer, während für den Winterbetrieb Schwierigkeiten beim Anlassen u. durch ein zu hohes Siedende entstehen. Es werden auf Grund von Verss. mit anderen, teils durch den Krieg bedingten Zus., noch der Einfl. der leicht sd. Anteile auf das Anlassen der Motoren (s. oben), der Einfl. des Siedendes auf den Fahrbetrieb u. die Octanzahl näher untersucht. Die Ausweitung der als Treibstoffe verwendbaren Erdölfraktionen durch Heraussetzen des Siedendes (im Kriege teilweise bis 260°) hat sich nicht bewährt. Sie führt zu starker Schmierölverdünnung u. zu erhöhten Korrosionen im Zylinder wie auch im Kurbelgehäuse. Gleichzeitig steigt der Verbrauch an Bzn., so daß prakt. keine Vergrößerung der verfügbaren Treibstoffmenge erzielt wird. Für Winterbenzin werden

10% Dest. bis 73°, Siedende 200° u. Octanzahl 70 gefordert. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 8. 42—47. Aug. 1948.) 295.8200

G. H. Göttner, *Neue Kennzahlen für die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Schmierstoffen*. Für das Viscositätstemperatur (V.T.)-Verh. der Schmieröle, dessen Kenntnis für die Beurteilung notwendig ist, hat man relative (Viscositätsindex, Polhöhe) u. absol. (Viscositätsquote) Kennzahlen, von denen in der Praxis die ersteren, die auf bekannte Vergleichsstoffe Bezug nehmen, fast ausschließlich benutzt werden. Es wird eine absol. V.T.-Kennzahl,  $M\eta$ , der *Temperaturmodul der dynam. Viscosität*, abgeleitet, dem man sowohl die Formeln von PETROW u. GÜMBEL wie die Gleichung von WALTHER zugrundelegen kann. Dieser Modul wird als Basis für die relativen Kennzahlen *Paraffinproportion* u. *Paraffinrelation* benutzt, die das 10fache Modulverhältnis des zu bewertenden Öls bei  $T^0$  zu einem isoviscosen n-Paraffin für die dynam. u. die kinemat. Viscosität angeben u. für allg. Strömungsvorgänge kennzeichnend sind. Für den prakt. Gebrauch wird eine als *Normalölrelation* abgeleitete Kennzahl vorgeschlagen. (Erdöl u. Kohle 2, 17—23. Jan. 1949. Hannover, Reichsinst. f. Erdölforschung.) 407.8220

A. E. Williams, *Bleiseifen in Schmierfetten. Neue Wege in überlieferten Verfahren*. Bleioleate verleiht dem Fett eine Beweglichkeit, wie sie bisher auf andere Weise noch nicht erreicht wurde. Die Löslichkeit der Bleiseifen hängt von dem Ausgangsfett ab. Im allg. ergeben die ungesätt. Säuren Seifen von guter Löslichkeit in Mineralölen. Bleiseifen aus gesätt. Fettsäuren sind nur teilweise löslich. Je höher mol. die Fette, um so höher ist auch der F. der Bleiseifen. Angaben über die Herst. von Schmierfetten mit Bleiseifen. Bleiseifen mit einem Geh. von Sulfiden eignen sich bes. für hohe Drucke. Sie werden hergestellt durch Erhitzen von Bleiseifen mit Schwefel. Bewährt hat sich auch ein Zusatz von Naphthensäuren zu den Bleiseifen auf Ölsäurebasis. Vorschriften für die Herstellung. (Chem. Age 59. 558—59. 23/10. 1948.) 206.8222

H. Walther, *Zur Lichtbeständigkeit von Braunkohlenteerpechen*. Aus den Verss. des Vf. geht hervor, daß nur Braunkohlenteer-Spaltpech als Lackrohstoff verwendet werden kann. Es ist anzunehmen, daß es bei Verhütung direkter Belichtung, also z. B. als Anstrich für die in die Erde verlegten Konstruktionsteile, genügend haltbar sein wird, zumal es sich auch als Dachpappenüberzugsmasse bei guter Lichtabschirmung durch eine dicht eingewalzte mineral. Bestreuung während mehrerer Jahre gut bewährt hat. (Straßen- u. Tiefbau 2. 331—34. Dez. 1948. Schkeuditz, Dachpappenfabrik.) 206.8230

Henri Guérin und Marthe Moreau, *Bestimmung des Schwefels in schwefelreichen Kohlen*. Es wird die Brauchbarkeit der Meth. von ESCHKA für schwefelreiche Kohlen geprüft u. die erhaltenen Ergebnisse mit denen der Bombenmeth. verglichen. Vf. finden, daß die Meth. von ESCHKA, wenn man Verdampfungsverluste durch langsames Anheizen der Proben vermeidet, richtige Ergebnisse liefert. Die Arbeitsweise beider Methoden wird beschrieben. Die Analysendaten sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Chim. et Ind. 60. 339. Okt. 1948.) 267.8246

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Forrest H. Blanding, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Thermisches Cracken von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase in Ggw. von festem inertem u. nicht katalyt. Material unter Gewinnung von erhöhten Mengen an arom. u. olefin. KW-stoffen*. Die Temp. beträgt 1200—2200° F. Als inertes festes Material wird bes. Kohle oder Koks verwendet, welche in einer Verbrennungszone hoch erhitzt u. dann in die Reaktionszone geleitet werden, um die Verdampfung u. das Cracken des Öles zu bewirken. — Zeichnung. (A. P. 2 436 160 vom 10/12. 1943, ausg. 17/2. 1948.) 808.8197

Adsorptive Process Co., Chicago, Ill., übert. von: Arthur D. Smith, Park Ridge, Ill., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von schweren Kohlenwasserstoffen*, wie Gasöl, Kerosin, Naphtha, in leichte KW-stoffe mit hohen klopfischen Eigenschaften. Das Ausgangsgemisch wird in einer Rohrschlange vorerhitzt u. dabei ganz oder teilweise verdampft u. unter Druck u. Hitze in die Reaktionszone geleitet, wo das Dampfgemisch mit dem fein dispergierten Katalysator in ununterbrochenem Strom in Berührung kommt. Der verbrauchte Katalysator wird nach dem Abstreifen der adsorbierten KW-stoffe mit dem Wasserdampf in die Regenerierzone geleitet u. darin der anhaftende C unter solchen Bedingungen abgebrannt, daß dabei Methan u. CO entstehen, welche als Heiz- u. Brenngas verwendet werden. Dieses hat z. B. die Zus. 32(%) Methan, 12 CO, 11 CO<sub>2</sub> u. 35 H<sub>2</sub>. — Zeichnung. (A. P. 2 436 495 vom 26/12. 1945, ausg. 24/2. 1948.) 808.8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: John A. Crowley jr., Scarsdale, und Charles V. Hornberg, Wenonah, N. J., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von gasförmigen Produkten in Gegenwart von festen Stoffen*, bes. zum Cracken

von *KW-stoffen*, bes. *Petroleumgasölen* (Kp. 500—750° F), in Ggw. von festen Adsorptionsmitteln mit katalyt. Eigg., z. B. von natürlichen oder behandelten Tonen, Fullererde, Superfiltrol, Bauxit oder synthet. Prodd., wie  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  oder  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . Arbeitstemp. beim Cracken 800—950° F. Das den Umsetzungsraum verlassende Reaktionsgemisch besteht aus einem Gemisch der gas- u. dampfförmigen Prodd. mit feinen festen Katalysator-Teilchen, welches in einem Separator getrennt wird. Die zurückgewonnenen festen Teilchen werden in die Reaktionskammer zurückgegeben, indem sie mit dem sich in Bewegung befindlichen festen Katalysatorstrom vereinigt werden. — 3 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 441 311 vom 14/10. 1944, ausg. 11/5. 1948.) 808.8197

Adsorptive Process Co., Chicago, Ill., übert. von: Arthur D. Smith, Park Ridge, Ill., V. St. A., *Katalytische Spaltung von höhersiedenden Petroleumkohlenwasserstoffen*, wie Gasöl, Kerosindestillat, Naphtha oder Gemischen davon, wobei der Katalysator sich in dem fl. KW-stoffstrom in feiner Verteilung befindet. Der durch Kohlenstoffablagerung unwirksam gewordene Katalysator wird in eine Regenerier- u. Verbrennungskammer geleitet, wo er einem auf ca. 900—1300° F erhitzten Strom von Luft u. Wasserdampf entgegengeführt wird. Die Luft wird dabei im Überschuß angewandt, so daß hinreichend freier  $O_2$  vorhanden ist, um den C zu verbrennen. Die bei der Regenerierung auftretende überschüssige Wärme wird verwendet, um die zur Regenerierung notwendige Menge Luft u. Wasserdampf auf die notwendige Temp. zu bringen. Es wird dabei in ununterbrochenem Verf. bei konstanten Temp. gearbeitet. — Zeichnung. (A. P. 2 436 496 vom 11/1. 1946, ausg. 24/2. 1948.) 808.8197

\* Standard Oil Development Co., *Katalysatoren*. Einen auf  $Al_2O_3$  niedergeschlagenen Metalloxydkatalysator erhält man dadurch, daß man  $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$  mit  $CH_3COOH$  reinigt, um den  $Na_2O$ -Geh. von ca. 1 auf 0,2% zu reduzieren, die Teilchengröße mit 2,5 Liter 99,5%ig.  $CH_3COOH$  pro 100 lbs  $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$  verringert, genügend  $(NH_4)_2MoO_4$  zugibt, um das Vorhandensein von annähernd 8%  $MoO_3$  im Endprod. zu gewährleisten, im Ofen trocknet u. bei 1150—1200° F aktiviert, Kaolin (ca. 31 Gewichts-%, bezogen auf  $Al_2O_3$ ) zugibt, mischt, anfeuchtet, verformt, trocknet u. erneut bei 1150—1200° F aktiviert. Das Prod. ist von hoher Hitzebeständigkeit u. großer mechan. Widerstandsfähigkeit u. ist verwendbar zur Umwandlung der Naphthene des Erdöls in aromat. KW-stoffe. (E. P. 599 920, ausg. 25/3. 1948.) 813.8197

Attapulugus Clay Co., Philadelphia, übert. von: Heinz Heinemann, Upper Darby, und Knut A. Krieger, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Regenerieren von synthetischen Metallsilicat-adsorptionsmitteln*, bes. *Magnesiumsilicat*, welche zum Raffinieren u. zur Umwandlung von KW-stoffen verwendet wurden, bes. zum Spalten von höhermol. KW-stoffen zwecks Gewinnung von Motortreibmitteln. Hierfür kommen die Silicate des Fe, Cu, Ni, Co u. Zn in Betracht. Die verbrauchten Katalysatoren enthalten bes. adsorbiertes Kohlenstoffmaterial. Sie werden zunächst mit Wasserdampf behandelt, darauf unterhalb 700° F getrocknet u. dann in einem Luftstrom, welcher nicht mehr als 3 mg W. im Liter bei 75° F u. 760 mm Druck enthält, bei 900—1400° F von den restlichen Kohlenstoffanteilen befreit. (A. P. 2 457 556 vom 28/7. 1945, ausg. 28/12. 1948.) 808.8201

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: William J. Sparks, Cranford, N. J., und Donald C. Field, Baton Rouge, La., V. St. A., *Zusatzmittel für Mineralschmieröle* zur Regulierung der Viscosität u. des Stockpunkts. Das Zusatzmittel besteht aus den Einwirkungsprodd. von Kautschukverbb. mit ungesätt.  $C_4$ -KW-stoffen, bes. mit *Isobutylen* oder *Butadien*. Als Kautschukausgangsmaterial dient unvulkanisierter Kautschuk, wie gebleichter Krepptgummi, sowie synthet. Kautschukmaterial, welches durch Polymerisieren von Butadien, Isopren oder von Gemischen von Diolefinen mit polymerisierbaren monomeren olefin. Verbb., wie Acrylaten, Styrolen oder Acrylonitrilen, gewonnen wurde. Das bevorzugte Mengenverhältnis für die Herst. des Umsetzungsprod. liegt zwischen 2 (Teilen) Kautschuk zu 1  $C_4$ -ungesätt. KW-stoff u. 1 Teil Kautschuk zu 10 u. mehr Teilen ungesätt.  $C_4$ -KW-stoff. Als Umsetzungskatalysatoren kommen bes. amphotere Metallhalogenide, wie  $SnCl_4$ ,  $SnBr_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ , in Lsg., z. B. von  $CH_2Cl_2$ , in Betracht. Davon verwendet man 0,2—5 Gewichts-% von der angewandten Menge der Umsetzungsprodukte. — Krepptgummi wird in Bzl. gelöst, u. bei 10° wird Isobutylen u. getrennt davon  $TiCl_4$  unter kräftigem Rühren langsam zugegeben. Es wird 24 Std. weiter gerührt. Danach wird das Umsetzungsprod. mit A. oder Aceton ausgeschieden, der Nd. abgetrennt u. bei 100° unter Vakuum getrocknet. Das gewonnene Kautschukharz wird einem Schmieröl zu 2% zugesetzt. (A. P. 2 451 048 vom 22/3. 1944, ausg. 12/10. 1948.) 808.8221

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Hermann D. Kluge, Wappinger Falls, N. Y., und John A. Patterson, Newburgh, N. Y., V. St. A., *Rostschutzmittel*. Als rostschützenden Zusatz zu Schmiermitteln u. Anstrichfarben verwendet man ein Gemisch aus Dicarbon-

säuren u. sauren Alkylestern einer Phosphorsäure in Mengen von höchstens 3%, vorzugsweise 0,1—1%, Säure u. 5%, vorzugsweise 0,001—1%, Ester. Die Säuren sollen mindestens 10 C-Atome u. ein C-Atom zwischen den COOH-Gruppen besitzen, u. die letzteren sollen sich in cis-Stellung befinden; es kommen hierfür bes. *Alkylphthal*-, *Alkylhexahydrophthal*-, *Alkylmalon*-, *Alkylcitracon*- u. *Alkylmaleinsäure* in Frage, bes. die letztgenannte. Die Ester sollen mindestens ein durch O an P gebundenes H-Atom aufweisen u. als Säurerest *Ortho*-, *Meta*- oder *Pyrophosphorsäure* oder ihre polymeren Formen. Man benutzt z. B. *saures Dilaurylpyrophosphat*, *saures n-Butyloleylphosphat*, *saures Monolaurylorthophosphat* oder *saures Butyllaurylorthophosphat*. (A. P. 2 452 321 vom 5/11. 1943, ausg. 26/10. 1948.) 805.8221

B. H. Well and J. C. Lane, Synthetic Petroleum from the Synthine Process. New York: Reimsen Press, Division Chemical Pub. Co. 1948. \$ 0,75  
—, Guide de Pétrole 1947; Son industrie, son commerce, leurs fournisseurs. Paris: Olivier Lesourd. 1948. (415 S.) fr. 840,—.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

G. I. Kutjanin, *Die Rolle der von der Haut gebundenen, mit Wasser auslaugbaren Gerbstoffe*. Die Bindung der pflanzlichen Gerbstoffe u. des Kollagens kommt — nach der derzeitigen Ansicht — zustande, indem Phenolhydroxyle der Gerbstoffe sich mit Amino- u. Peptidgruppen der Eiweiße vereinigen, wobei die gebundenen Gerbstoffe teils durch W. unauswaschbar, teils auswaschbar sind. Bei denjenigen synthet. Gerbstoffen, bei denen Phenolhydroxyle fehlen (Naphthalinsulfonsäuren, Gerbstoffe der Sulfitcelluloseablage usw.), fehlen auch die gebundenen, aber mit W. auslaugbaren Gerbstoffe. So z. B. enthalten die Leder, mit pflanzlichen Gerbstoffen oder Resorcin-synthanen hergestellt, 18,6 bis 23,8% auswaschbare Gerbstoffe, dagegen die Leder mit Extrakten aus Sulfitcelluloseablage u. a. Synthanen ohne nennenswerten Geh. an Phenolhydroxylgruppen enthalten nur 1—3,4% auswaschbare Gerbstoffe. Andererseits scheinen die gebundenen, aber mit W. auswaschbaren Gerbstoffe eine ausschlaggebende Rolle zu spielen bei der Bldg. der Lederstruktur (Fülle, Stand u. damit verbunden das Ledervolumenrendement). Dies wird bekräftigt nicht nur durch Parallelität dieser Eig. mit dem Vorhandensein großer Mengen der gebundenen, aber mit W. auswaschbaren Gerbstoffe, sondern auch direkt: das Leder, mit Eichengerbstoffen hergestellt, besitzt bei längerem Wässern nach dem Trocknen ein kleineres Vol. als vorher. — Die Best. der von der Haut gebundenen, aber mit W. auswaschbaren Gerbstoffe hat also eine große prakt. Bedeutung: dadurch werden sofort die vollwertigen Gerbstoffe von den nicht vollwertigen unterschieden, sowohl bei der Unters. der Gerbestrikte als auch bei der Unters. des fertigen Leders. (Легкая Промышленность. [Leichtind.] 8. Nr. 12. 12—13. Dez. 1948.) 461.8336

I. P. Strachow, *Der Einfluß der Bindungsart von Chromverbindungen mit Hauteiweißen auf die Ergebnisse einer Nachgerbung mit pflanzlichen Extrakten*. Wird die Blöße mit einem positiv geladenen Cr-Komplex (I) gegerbt, so nimmt sie beim nachträglichen Nachgerben mehr von pflanzlichem Gerbstoff als beim Vorgerben mit einem negativ geladenen I auf. Zu gleicher Zeit werden von den Cr-Salzen durch die pflanzliche Nachgerbung im ersten Fall mehr entfernt als im zweiten. — Diese Cr-Entfernung wird nur von Nichtgerbstoffen hervorgerufen. Die pflanzlichen Gerbstoffe dagegen geben dabei mit I unlösl. „Lacke“. Durch weitere Verss. stellt Vf. fest: Nach der Einbad-Chromgerbung mit positiven Cr-Komplexen werden beim Nachgerben 29,54% pflanzlichen Gerbstoffs aufgenommen, beim Zweibadverf. 24,12%. Dabei werden im ersten Fall 26,2% des Cr entfernt, im zweiten Fall aber nur 6,2%, d. h. das Zweibadverf. verhält sich so wie das Chromieren mit negativem I. (Легкая Промышленность. [Leichtind.] 8. Nr. 10. 20. Okt. 1948.) 461.8336

S. Je. Sinkow, *Die Wärmewirkung bei der Herstellung des Eichengerbextraktes und die Umwandlung der Gerbstoffe und der Nichtgerbstoffe unter dem Wärmeeinfluß*. Sowohl das Erhitzen (100°) der Extraktflg. als auch des Extraktpulvers rufen keine nennenswerten Veränderungen hervor, höchstens vielleicht eine kleine Steigerung des Unlöslichen. (Легкая Промышленность. [Leichtind.] 8. Nr. 10. 27—28. Okt. 1948.) 461.8344

G. Maube, Chemie für den Gerber. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940. (196 S.)

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

Friedr. v. Artus, *Leim und Leimsurrogate*. Nach Erläuterungen über das Wesen der umgebenden Substanzen u. die Wichtigkeit des Leims im Wirtschaftsleben beschreibt Vf. die Herst. von fl. bleibenden Leimen, bes. für Zwecke der Lederausputzmittel-Industrie. Es wird die Rolle des unter den Leimsurrogaten an erster Stelle stehenden

Fischleims besprochen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 135—36. Juni 1948. Mügeln, Bez. Leipzig.) 355.8384

Frederick G. Sawyer, T. S. Hodgins und J. H. Zeller, *Phenolharzleime für Sperrholz*. Vff. geben einen kurzen Überblick über die Herst. härtender Kunstharze u. ihre Anwendung als Leime für Sperrholz. Die Eigg. von Kunstharzleimen (Phenol-Formaldehyd, Resorcin-Formaldehyd, Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd u. a.) werden zusammengestellt u. mit natürlichen Leimen verglichen. Eine durch die REICHHOLD CHEM. INC. zur Versorgung der Douglas-Tanne verarbeitenden Sperrholzfabriken mit Kunstharzleimen in Seattle, Wash., errichtete Fabrik wird beschrieben. Die Herst. eines Phenolharzes u. eines Harnstoffharzes in diesem Betrieb wird wiedergegeben (Fließdiagramme, Arbeitsvorschriften) u. die Prüfung von Kunstharzleimen kurz gestreift. (Ind. Engng. Chem. 40. 1011—18. Juni 1948. Seattle, Wash., Reichhold Chemicals Inc.) 468.8388

—, *Die Herstellung von Kunstharzklebstoffen. Neue Anlagen der Brit. Industrial Plastics Ltd.* Harnstoffharzleime (beetle cements) bestehen aus Härter u. fl. Leim. Als erstere Komponente dienen gewöhnlich Ammoniumsalze, die aus dem freien Formaldehyd des Harzes Säure in Freiheit setzen. Beschreibung der Herst. von Harnstoff-Formaldehyd u. Härter in der neuen ROOD END Anlage der BRIT. INDUSTRIAL PLASTICS in Oldbury. Die Kondensation erfolgt mit 30% Formaldehyd, das Kondensat wird anschließend von 47 auf 78% Harzgeh. konz. (*Beetle Cement W 2*). Gegebenenfalls wird noch Verdickungsmittel (Getreidemehl) eingearbeitet u. auf  $p_H = 7,5-8,0$  neutralisiert (*Beetle Cement W*). Als Porenfüller dient eine Mischung aus W 2 mit Holzmehl u. Benzylalkohol, wobei letzterer als Plastifikator dient. Es kommen Ein- u. Zweilagehärter zur Anwendung. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 24. 448—53. Juli 1948.) 253.8388

Donna Price, *Zusammensetzung der Harzleimfällungen. Analyse von Standard-Leimfällungen*. Bei Analysen von Harzleimfällungen (I) beschränkte man sich zumeist üblicherweise auf die Best. der Asche u. die Extraktion. Die zwischen 4,78 u. 5,69% schwankenden Aschenwerte der I deutet man häufig dahin, daß das Material im wesentlichen aus *Al-Triresinat (-abietinat)* bestehe, dem ein theoret. Aschengeh. von 5,5% entspräche. Nach vorliegenden Unterss. wird eine vollständigere Analyse durch Best. des Kohlenstoff-Aluminium-Verhältnisses (C/Al) erzielt. C/Al ist vom Feuchtigkeitsgeh. der I unabhängig u. dient zur Ermittlung ihrer Zus., wobei die Leime verschied. Geh. an freiem Harz aufweisen, u. zur Identifizierung der aus Papier extrahierten Leime. Als Extraktionsmittel wurde PAe. verwendet, weil er die Zus. des Fällungsrückstandes nicht ändert wie andere Lösungsmittel u. die frischen I prakt. keine oxydierten Harzsäuren, die darin unlös. sind, enthalten. Diese Änderung der Zus. äußert sich in einer Hydrolyse durch Wasserspuren. Ac. u. A. zeigen diese Wirkung. Die frischen I wurden nach standardisierter Meth. (vgl. D. PRICE, C. 1948. I. 422) durch Verdünnung von 25 ml einer 3%ig. Leimlsg. mit 1 Liter dest. W. u. Zugabe von Al-Sulfat bis zum  $p_H = 4,5$  gewonnen. Die Petrolätherextraktion von I u. geleimten Papieren lieferte Al-Triabietinat. Dies wurde unabhängig vom 0—75% betragenden Geh. an freiem Harz festgestellt. I bildet sich nach allen analyt. Feststellungen gemäß der Reaktionsgleichung  $Al^{+++} + 3(Res.)^{--} + H_2O \rightarrow Al(Res.)_3OH \downarrow + H(Res.) \downarrow$  (Res. bedeutet die verschied. Harzsäurenreste der Harzleimlsg.). — Tabellierung der Analyseergebnisse. (Analytic. Chem. 20. 444—49. Mai 1948. Wilmington 99, Del., Hercules Exp. Stat., Hercules Powder Comp.) 339.8414

W. Küch, *Ermittlung der Verwendungsdauer von Kunstharzleimen durch Viscositätsmessungen*. Die Gebrauchsdauer eines mit Härter versehenen Phenol- oder Harnstoffharzleimes wird durch Messung der Viscositätszunahme ermittelt. Bestimmt wird die Zeit, die ein zylindr. Stab benötigt, um 100 mm in das Prüfgut (Abb.) einzusinken. Der stählerne Tauchstab (300 × 4 mm) ist zur Verminderung der Fallbewegung an einer Schnur befestigt, die über eine Rolle läuft u. am anderen Ende ein Gegengewicht trägt. Das Prüfgut befindet sich in einem zylindr. Gefäß (40 × 150 mm). Das Gerät erfährt bes. günstig die um die Streichfähigkeitsgrenze liegenden Zähigkeiten. Eichung des Geräts durch Vergleichsmessungen im HÖPPLER-Viscosimeter. Untersucht wurden Kauritleime u. Phenolharzleime. Die Meßwerte werden mit der bei der Verarbeitung der Leime beobachteten prakt. Streichfähigkeitsgrenze verglichen. (Kunststoffe 38. 95—98. Mai/Juni 1948. Dortmund.) 253.8416

Kirchdorfer-Tede, Kette und Klebstoffe, Fleckenentfernungsmittel. Augsburg: H. Ziolkowsky. 1949. DM 10,50.

## XXIV. Photographie.

John Eggert, *Einige statistische Versuche über die Kontrastempfindung an Bildern mit oder ohne Umfeldbeleuchtung*. VI. stellt statist. Verss. mit 67 Versuchspersonen über den

psycholog. Einfl. der Umfeldbeleuchtung auf die Kontrastempfindung von Schwarzweißbildern an. Ein Versuchsfeld, auf dessen linker Hälfte Schwarzweißkopien von 3 Landschaftsaufnahmen mit Vorherrschenden von Lichtern bzw. Schatten bzw. Mittelönen u. auf dessen rechter Seite eine empfindungsgemäß gleichgestufte Grauleiter angebracht waren, wurde den Versuchspersonen bei heller Raumbelichtung dargeboten. Dieses Original war hinsichtlich gleichen empfindungsgemäßen Kontrastes zu vergleichen mit 4 Projektionsbildern des gleichen Originals, aber bei dunklem Umfeld, wobei die Diapositive einen 0,8-, 1,11-, 1,49- u. 1,66fachen  $\gamma$ -Wert des Originals hatten. Das Original u. die Diapositive wurden abwechselnd unter gleichzeitigem Wechsel der Umfeldbeleuchtung den Versuchspersonen dargeboten, die das Diapositiv empfindungsgemäß gleichen Kontrastes wie das Original auszuwählen hatten. Es ergab sich Gleichheit der Kontrastempfindung bei einem Mittelwert von  $\gamma_{\text{Bild}} = 1,44$ . Das Diapositiv, das, ohne Bezug auf das Original, ästhet. am weitestgehenden befriedigte, hatte ein  $\gamma_{\text{Bild}} = 1,27$ . Die Werte sind von der Entfernung zwischen Versuchsfeld u. Beobachter abhängig. (Sci. Ind. fotogr. [2] 19. 41—45. Jan. 1948. Zürich, Eidgen. TH, Photogr. Inst.) 378.8592

**Hans Ammann-Brass, Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine.** Nach einleitender Besprechung der SHEPPARDschen u. STEIGMANNschen Prüfungsmethoden u. der FEYGLschen Jodazid-Rk. wird ein Photozellen-Trübungsmeßer beschrieben, bei dem die Eigenabsorption von Gelatine u. Chlorsilber durch ein Orangefilter ausgeschaltet wird. Aus der zu prüfenden Gelatine werden Emulsionen hergestellt, die sich lediglich in der Gelatinekonz. (0,5—10 Gewichts-%) unterscheiden u. die bei 77° gereift werden. Die Trübung wird in Abhängigkeit von der Reifungsdauer gemessen, wobei jeweils eine bestimmte Menge Emulsion mit einer bestimmten Menge kalten dest. W. zwecks Unterbrechung der Reifung verd. wird. Dieses Verf. der Trübungsmessung gestattet eine Einteilung der photograph. Gelatinen nach Typen u. erleichtert die Auswahl gleichwertiger Ersatzgelatinen. An Hand von 12 Beispielen werden die verschied. Gelatinegruppen diskutiert. Bei schwach gehemmten Gelatinen nimmt die Trübung mit zunehmender Gelatinekonz. ab. Bei kleiner Gelatinekonz. u. 1—8 Min. Reifungsdauer wird eine Gesetzmäßigkeit mit der Trübung festgestellt. Bei Gelatinen, die labilen S nach der FEYGLschen Jodazid-Rk. enthalten, wird ein Trübungsminimum in Abhängigkeit von der Gelatinekonz. gefunden, das seine Ursache in der Anwesenheit von Reifungskörpern hat. Der Wiederanstieg der Trübungskurve bei steigenden Gelatinekonz. wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Hemmungskörpern zum Teil gestört. Ein starker Trübungsabfall läßt auf einen außergewöhnlich starken Hemmungsgrad schließen. Die Gelatinen werden in 2 Hauptgruppen zusammengefaßt: akt. (mit Reifungskörper) u. inakt. Gelatinen (ohne Reifungskörper). Die Trübungsprüfung ermöglicht, auch die Änderung der Eigg. bei Mischungen zu überwachen. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 110. 105—25. Aug. 1948. Fribourg, Schweiz.) 286.8600

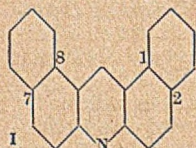
**W. F. Berg, Eine neue Ursache für die Abweichung vom Reziprozitätsgesetz bei geringer Intensität.** Wird eine teilweise abgedeckte photograph. Platte sehr lange mit niedriger Intensität belichtet u. anschließend — nach Entfernung der Abdeckung — kürzer nachbelichtet, so ist längs der Kante der Abdeckung ein im lediglich nachbelichteten Gebiet liegender Streifen der photograph. Schicht desensibilisiert, was durch eine verminderte Schwärzung erkennbar ist. Vf. weist an Hand von Verss. nach, daß die Desensibilisierung von Bromionen herrührt, die durch die Vorbelichtung in Freiheit gesetzt wurden u. in den unbelichteten Teil der photograph. Schicht diffundieren, wo sie die Reifkeime zerstören. Vf. zeigt, daß in einem ähnlichen Effekt auch Silberkeime (eines latenten Bildes) zerstört werden. Die genannte Desensibilisierung kann unterdrückt werden durch Wässern der Platte nach der Vorbelichtung oder durch Zugabe eines Bromacceptors zur Emulsion vor der Belichtung. Die Desensibilisierung ist unabhängig von der Art des Entwicklers u. betrifft das latente Bild sowohl an der Kornoberfläche als auch im Korninnern. Unterhalb einer bestimmten Belichtung wachsen die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz mit fallender Belichtung stark an. (Trans. Faraday Soc. 44. 783—90. Okt. 1948. Wealdstone, Harrow, Middlesex, Mitt. Nr. 1163H der Kodak-Forschungs-Laborr.) 378.8606

**L. V. Chilton, Fortschritte der empfindlichen Schichten und der Technik der photographischen Registrierung.** Neben der laufenden Verbesserung der photograph. Emulsionen, bes. hinsichtlich der Feinkörnigkeit u. Empfindlichkeit, steht die Schaffung von Spezial-emulsionen u. neuen Methoden für ihre Verwendung. Herst. neuer Sensibilisatoren zur strengen Nachbildg. der spektralen Hell-Empfindlichkeitskurve des Auges. Schaffung neuer Emulsionen mit hoher Bromsilberkonz. (Q-Platten von ILFORD) für die Registrierung von UV- oder Kathodenstrahlen geringer Energie u. für sehr kurzwellige Strahlen (Röntgen-,  $\gamma$ - u. Protonenstrahlen), Erzeugung von Bildern durch Sekundärstrahlen, die

durch Röntgenbestrahlung von Pb ausgelöst u. leicht von der Emulsion absorbiert werden. Neue Methoden der Spektralanalyse mittels Eichsubstanzen (étalon interne). Photograph. Schichten mit nahezu konstantem  $\gamma$  (bis ca. 400  $m\mu$ ) für die UV-Spektralanalyse („Uniform-Gamma“ — Platte von KODAK). Normierung der Entwicklungsbedingungen u. der Dichtemessung; dadurch Herabsetzung des mittleren Fehlers spektroskop. Analysen bis auf 1%. Fortschritte auf dem Gebiet der Oberflächenvergütung von Linsen. (Rev. Opt. théor. instrument. 27. 678—82. Nov. 1948. Ilford Ltd., Laborr.) 378.8608

L. Pawlow, *Die Gewinnung von Silber aus den Abfällen von Photobetrieben*. Man kann je kg verbrauchten  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (kryst.) mit einem Verbrauch von 25—28 g metall. Ag rechnen. Die einfachste Meth. zu dessen Wiedergewinnung beruht auf der Einw. von  $\text{Na}_2\text{S}$  u. KOH in wss. Lösung. Ein zweites Verf. ist die Abscheidung mit Fe-Draht- oder -Feilspänen oder Zn-Staub, ein drittes die Zers. des Doppelsalzes  $\text{Na}_4\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_3$  durch Kochen der Lsg. während 15—20 Min.; dieses Verf. liefert aber nur einen kleinen Teil des Ag. Zweckmäßig u. ziemlich vollständig ist die elektrolyt. Abscheidung an Cr-Ni-Stabelektroden bei einer Anfangsspannung von 20 mV, wobei die Elektroden nach 7—8 Tagen ausgewechselt u. vom Ag befreit werden. Als Maßnahme zur Ag-Ersparnis empfiehlt Vf. die Verwendung schwarzer Schirmblätter u. Schablonen. (Полиграфическое Производство (Polygraph. Betrieb) 1948. Nr. 3. 16—17. März.) 185.8612

Polaroid Corp., Cambridge, Mass., übert. von: Vlasos Georgian, Quincy, William F. Amon jr., Roxbury, Ralf Gofstein, Haverhill, Edwin H. Land, Cutler D. West und Robert B. Woodward, Cambridge, Mass., V. St. A., *Herstellung von Polarisationsfolien*. Als polarisierende, orientierte Krystalle werden solche aus 1.2.7.8-Dibenzacridin



(I), den Additionsprodd. mit Jod u. den Jodierungsprodd. von verschied. Reduktionsstufen von I, bes. von 1.2.7.8-Hydrodibenzacridin, verwendet. Die Herst. erfolgt durch Schmelzen von 2 (Teilen) 2-Naphthol u. 0,2 Naphthylamin auf dem Ölbad bei 155—165° u. portionsweiser Zugabe von 3 Trioxymethylen unter ständigem Rühren. Die Schmelze stellt ein Gemisch aus I + Hydro-I dar u. wird nach dem Abkühlen gemahlen, in Celluloseacetat oder Nitrat suspendiert u. dann jodiert. Man verührt z. B. 0,32 g I in 16 g Celluloseacetat, das in 112  $\text{cm}^3$  eines Gemisches von 5 (Teilen) Äthylacetat, 1 Methanol, 0,5 konz. Phosphorsäure gelöst ist, u. gibt eine Lsg. von 16 g Jod in 500  $\text{cm}^3$  Methanol zu. Die Farbe der Krystalle schlägt dabei von orangerot in braun um. Man gibt noch 64 Äthylacetat zu u. orientiert die Krystalle nach einem der bekannten Verfahren. Der Säurezusatz bewirkt die Bldg. langer nadelförmiger Krystalle; ihre Form u. Größe kann durch Verwendung anderer Mineralsäuren etwas variiert werden. Die Menge des zugegebenen J soll ca. 2 Atome auf 1 Atom N betragen. Bei zu großem Überschuß bildet sich HJ, ebenso bei Entstehung von J-Ionen, z. B. in Fe-Gefäßen. Diese wird deshalb durch Zugabe von neutralem Pb-Acetat verhindert, z. B. von 0,07 g zu obigem Beispiel. Zur Herst. der polarisierenden Krystalle können auch *quaternäre I-Verbb.* benutzt werden, man erhält dabei jedoch dieselben Reaktionsprodd. wie mit I u. Hydro-I. (A. P. 2 441 019 vom 16/12. 1943, ausg. 4/5. 1948.) 805.8601

Joseph B. Brennan, Euclid, O., übert. von: John J. Moynihan, Chicago, Ill., V. St. A., *Röntgenphotographische Materialuntersuchung*. Um das Untersuchungsobjekt u. das Aufnahme negativ untrennbar miteinander zu verbinden u. Verwechslungen zu vermeiden, wird der zu untersuchende Gegenstand auf einer oder mehreren Seiten mit einer lichtempfindlichen Schicht überzogen, die unter der Einw. von Röntgenstrahlen ein latentes entwickelbares Bild gibt, u. dann so durchleuchtet, daß die Strahlen erst durch den Gegenstand gehen u. dann die Schicht treffen. Diese wird dann in der üblichen Weise entwickelt, fixiert usw. u. gibt ein mit dem Gegenstand fest verbundenes Bild von evtl. Fehlerstellen. Zum gleichen Zwecke kann auch Photopapier mit einem Klebstoff befestigt werden, der gegen die photograph. Bäder widerstandsfähig ist. (A. P. 2 437 572 vom 25/2. 1942, ausg. 9/3. 1948.) 805.8609

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979 u. 6191; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin, Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 426918. Postscheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/13-14 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 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.

