

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Cecil L. Wilson, *Mikrochemie in Großbritannien*. Vf. berichtet über die in Großbritannien bestehenden Vereinigungen, Hochschulinstitute, Vorlesungen, Übungen usw., die sich die Pflege der Mikrochemie angelegen sein lassen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 352—60. 21/4. 1948. Belfast, The Queen's Univ., Chem. Dep., Microchem. Labor. [Orig.: engl.] 397.6)

Ss. I. Wolfkowitzsch, *Über den Unterricht in der allgemeinen chemischen Technologie*. Speziell wird auf die Notwendigkeit einer größeren Beachtung der histor. Entw., der physikochem. Grundlagen der technol. Prozesse, auf die Herst. von Lehrfilmen u. auf eine bessere Koordination von Teilkursen zu einem Ganzen verwiesen. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 733—43. Nov./Dez. 1948. Moskau.) 261.6

J. G. Daunt, R. E. Probst und H. L. Johnston, *Ein neuer Isotopeneffekt in flüssigem Helium*. (Vgl. C. 1948. I. 775.) In Fortführung ihrer Unterss. über das Verh. von ^3He in der fl. Phase wurde der folgende Vers. unternommen: In ein umgekehrtes U-Rohr war in den einen Schenkel ein Glasstopfen eingeschliffen, der den Übertritt von Gas aus dem anderen Schenkel verhindern sollte, nicht dagegen den freien Fluß von Fl. durch den Supraoberflächenfilm; durch Cu-Kappen an den beiden Enden des U-Rohres führten Glasröhren, durch die Gas in das U-Rohr eingeführt werden konnte. Der ganze App. wurde in fl. He II getaucht. In den rechten Schenkel wurde nun He mit einer Anfangskonz. von $^3\text{He}/^4\text{He} = 2,4 \times 10^{-5}$ eingeleitet, welches sich dort bei der Temp. von $1,57^\circ\text{K}$ kondensierte. Nach einer gewissen Zeit floß Fl. durch den Supraoberflächenfilm isothermal in den linken Schenkel; nach Erreichen des Gleichgewichts war das Flüssigkeitsniveau in dem rechten Schenkel 2,1 mm höher als in dem linken Schenkel. Um festzustellen, ob dieser Niveauunterschied ein reeller Effekt ist, wurde derselbe Vers. mit einem He durchgeführt, dessen Konz. $^3\text{He}/^4\text{He} = 1,6 \times 10^{-7}$ betrug; nach Gleichgewichtseinstellung wurde kein Niveauunterschied in den beiden Schenkeln festgestellt. Unter der Annahme, daß der Fluß durch einen Supraoberflächenfilm den Durchgang von ^3He verhindert, könnte man mit allem Vorbehalt die beobachtete Niveaudifferenz erklären als ein Anzeichen eines osmot. Druckes von ^3He , wobei der Supraoberflächenfilm als semipermeable Membran wirkt. (Vgl. auch C. 1949. I. 954.) (Physic Rev. [2] 73. 638. 15/3. 1948. Columbus, O., Univ., Dep. of Chem. and Dep. of Phys., Cryogenic Labor.) 110.13

Richard J. Hayden, *Massenspektroskopische Massenzuordnung von radioaktiven Isotopen*. Die folgenden Massenzuordnungen werden massenspektroskop. durchgeführt: ^{88}Y — 108 Tage, ^{91}Y — 57 Tage, ^{106}Ru — 1 Jahr, ^{144}Ce — 300 Tage, ^{147}Cl — 3,7 Jahre, ^{89}Sr — 55 Tage, ^{90}Sr — 25 Jahre, ^{90}Y — 60 Stdn., ^{140}Ba — 12,6 Tage, ^{140}La — 40 Stunden. (Physic. Rev. [2] 74. 650. 15/9. 1948. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Metallurgical Labor.) 387.13

Samuel L. Madorsky und Sidney Straus, *Elektrolytische Anreicherung von Kupfer 63 auf Grund verschiedener Ionenwanderungsgeschwindigkeiten*. Die Überführungszelle, mit CuSO_4 als Elektrolyt, mußte 400—500 Stdn. bei kontrollierten Bedingungen arbeiten, bis geringe Anreicherung von ^{63}Cu im Kathodenraum festgestellt werden konnte. Der zeitliche Isotopentrennungskoeff. betrug ca. $\frac{1}{3}$ desjenigen von Cl unter gleichen Umständen. Die App. wird genau beschrieben. (J. Res. nat. Bur. Standards 41. 41—44. Juli 1948. Washington.) 381.13

W. Paul, *Ein Massenspektrometer zur Bestimmung von Isotopenmischungsverhältnissen*. Zur Best. von Isotopenmischungsverhältnissen wird ein einfaches, ausheizbares Massenspektrometer entwickelt, welches bei einem Auflösungsvermögen von 500 die Zuss. mit einer Fehlergrenze unter 1% zu bestimmen gestattet. Der Gesamtaufbau (Vakuumkammern, Magnet, Ionenquelle — Ionenerzeugung durch Stoß pendelnder Elektronen, Schaltung usw.) wird ausführlich beschrieben. Die Messung des im FARADAY-Käfig aufgefangenen Ionenstromes geschieht mit einer Röhrenbrückenschaltung am Null-Spiegelgalvanometer. Die Prüfung des Spektrometers geschah mit den Elementen R, K u. Tl. Wesentlich für die Entfernung des Untergrundes der Restgasionen (bes. OH, CO usw.) war eine gründliche Ausheizung der Kammern. Die für eine Präzisionsbest. des Mischungs-

verhältnisses benötigten Substanzmengen sind sehr gering (z. B. 3 mg Ag; 0,5 mg KCl; 100 cm³ N₂ bei 1 Torr für je 10 Messungen). Die Dauer einer Meßreihe beträgt 15–20 Minuten. An Ergebnissen werden die Isotopenzuss. mitgeteilt: ⁸⁵Rb: ⁸⁷Rb = 2,64 ± 0,03; ²⁰³Tl: ²⁰⁵Tl = 0,43 ± 0,01; ⁴¹K: ³⁹K = 13,06 ± 0,1; ²⁰Ne: ²²Ne = 9,31 ± 0,1; ¹⁰⁷Ag: ¹⁰⁹Ag = 1,080 ± 0,006. In der Mischung der Molekülonen ¹⁴N¹⁴N mit ¹⁴N¹⁵N wurden 1,30% bzw. 1,42% ¹⁵N gemessen. (Z. Physik 124. 244–57. 1948. Göttingen, Univ., II. Physikal. Inst.) 204.13

W. W. Ipatjew, W. P. Teodorowitsch, A. P. Bresstkin und W. Ss. Artemowitsch, *Untersuchungen im Gebiet überhoher Drucke. I. Mitt. Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der Dampfphase im System Wasserstoff-Benzol bei Drucken bis zu 3000 Atmosphären.* Der Hauptteil der App. ist eine massive Dreikammerbombe. In der unteren wurde die Löslichkeit des Gases u. Dichte der fl. Phase, in der oberen Dichte u. Zus. der Dampfphase bestimmt; in der großen mittleren soll die Phasengrenzfläche auftreten. Die Messungen erfolgten bei 25–50–70–100–150° bei ~ 0–6–250–500–1000–2000–3000 at. — Bei der Best. der Gleichgewichtskonz. für Wasserstoff-Benzolgemische konnte gezeigt werden, daß die D. des gesätt. Benzoldampfes durch den H₂-Druck bedeutend ansteigt, mit steigender Temp. jedoch dieser Effekt abnimmt. Die Löslichkeit des H₂ in Bzl. weicht von HENRYs Gesetz bedeutend ab, befolgt jedoch die Gleichung von KRITSCHESKI u. KASARNOWSKI (C. 1936. II. 760). Bei 2000 kg/cm² H₂ wird Bzl. bei 25° fest. Die krit. Temp. des Gemisches bei 3000 kg/cm² liegt unterhalb 150° (die Zus. der fl. u. dampfförmigen Phase war gleich), tief unter 288,5° (krit. Temp. des reinen Benzol). Für den E. wird die Formel $dT/dp = T/Qu \cdot [(V_{fl} - V_{gas}) - RT k]$ aufgestellt ($k =$ HENRYs Löslichkeitskoeff.); hieraus folgt: wenig lösliche Gase müssen E. erhöhen, gut lösliche senken. H₂-Druck muß den E. weniger steigern als hydrostat. Druck. Oberhalb 4000 kg/cm² muß das heterogene Gleichgewicht Wasserstoff-Bzl. verschwinden. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 833–45. Juli 1948. Leningrad, Inst. für hohe Drucke.) 261.23

A. A. Miller und J. E. Willard, *Die Austauschreaktion zwischen Brom und Trichlorbrommethan.* Vff. studierten die Kinetik der Austauschrk. zwischen dem Brom im Trichlorbrommethan (I) mit Br₂ unter Verwendung von radioakt. Brom. Gearbeitet wurde bei Temp. von 100–135° in fl. I, von 135–170° in fl. Chlf., und von 150–220° in Gasphase. Nach Rk. wurde das Reaktionsgemisch mit wäss. NaJ-Lsg. versetzt, die Schichten getrennt u. mit einem GEIGER-MÜLLER-Rohr analysiert. Variiert wurden außerdem Reaktionszeit u. Br₂-Konzentration. Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor: Die Austauschgeschwindigkeit ist direkt proportional der Konz. von I u. der Wurzel der Konz. von Br₂, was auf einen atomaren Mechanismus hinweist. Die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten in fl. u. gasförmiger Phase sind nahezu gleich, wie auch die Aktivierungsenergien. Diese Äquivalenz zeigt, daß in fl. u. Gasphase die Einzelrkk. die gleichen sind u. in beiden Phasen die gleiche intermediäre Konz. an Bromatomen, bei sonst gleichen Bedingungen vorliegt. Unterschiede u. Analogien mit der Photo-Rk. werden diskutiert. Apparat. — Bilder, Tabellen, Diagramme. (J. chem. Physics 17. 168–75. Febr. 1949. Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) 471.28

Norman Davidson und John H. Sullivan, *Die Kinetik der Austauschreaktion von radioaktivem Brom zwischen Trichlorbrommethan und Brom in Gasphase.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. studierten die Kinetik der Austausch Rk. zwischen Br₂ u. Trichlorbrommethan (I) unter Verwendung von radioakt. Brom. Gearbeitet wurde von 420–455° K in Gasphase. Die Austauschgeschwindigkeit ist direkt der Konz. von I u. der Wurzel der Konz. von Brom proportional. Die Aktivierungsenergie der Elementar-Rk. zwischen Brom-Atomen u. I-Moll. beträgt 10,3 kcal. Aus den Resultaten geht ferner hervor, daß CCl₃-Radikale angewendet sind. Der Dampfdruck von fl. I ist gegeben durch die Gleichung: $\log p \text{ (mm)} = (-8240/4,574 T) + 7,64$. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert. — Tabellen. (J. chem. Physics 17. 176–81. Febr. 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr. of Chem.) 471.28

William H. Hamill und Russell R. Williams jr., *Chemische Kinetik von Brom nach Einfangen von Neutronen.* Die Verss. von SUESS (C. 1940. I. 1310. 3743) über die beim Neutroneneinfang gleichzeitig eintretenden chem. Rkk. werden zur Erzielung höherer Versuchsgenauigkeit mit einer stärkeren Neutronenquelle wiederholt. Die SUESSschen Befunde werden bestätigt; als vorläufiges Ergebnis kann darüber hinaus beim Neutroneneinfang neben der Rk. $HBr + n \rightarrow H + Br$ in geringem Ausmaß auch die bereits von SUESS vermutete Rk. $HBr + n \rightarrow HBr$ nachgewiesen werden. Ferner zeigt sich, daß bei Wasserextraktion einer bestrahlten gasförmigen Mischung von HBr, C₂H₅Br u. C₂H₄ das Verhältnis der Aktivitäten ⁸⁰Br (18 Min.): ⁸⁰Br (4,5 Stdn.) in beiden Phasen verschied. ist. Dies deutet darauf hin, daß für die beiden n,γ-Prozesse, die zu den Isotopen mit ver-

schied. Halbwertszeiten führen, das Geschwindigkeitsverhältnis der obigen Einfang-Rkk. nicht das gleiche ist; die 2. Rk. scheint bei ^{80}Br (4,5 Stdn.) seltener zu sein als bei ^{80}Br (18 Min.) oder prakt. überhaupt auszubleiben. Die Verss. sollen fortgesetzt u. auf Cl u. J ausgedehnt werden. (J. chem. Physics 16. 1171—72. Dez. 1948. Notre Dame, Ind., Univ. of Notre Dame.) 254.30

Nelson T. Williams und Harry Essex, *Der Einfluß elektrischer Felder auf den Zerfall von Stickoxyd durch Alpha-Strahlen.* (Vgl. KOLUMBAN u. ESSEX, C. 1941. II. 573) Der Einfl. des elektr. Feldes auf die Ionenausbente zeigt bei N_2O -Drucken von 100 u. 200 mm Abweichungen gegenüber dem früher untersuchten Einfl. bei Atmosphärendruck. Die Rekombination entgegengesetzt geladener Ionen spielt bei den niedrigeren Drucken keine Rolle bei der Einleitung der Zerfalles. In Abwesenheit eines Feldes wird der Zerfall augenscheinlich hauptsächlich durch Aufspalten der Moll. durch Elektronenstoß eingeleitet. Höhere Feldstärken, als sie zum Erreichen des halben Sättigungswertes erforderlich sind, steigern die Ionenausbente durch Beschleunigung der freien Elektronen des Feldes. Die Ionenausbente erreicht schließlich einen Grenzwert, der unabhängig von der Feldstärke ist. In diesem Gebiet sind alle Elektronen vor Erreichen der Elektrode bereits unter Ionenbildg. an Atome oder Moll. angelagert. Nimmt man an, daß bei Elektronenstoß die gleichen Rkk. eintreten wie bei der photochem. Rk. (vgl. NOYES, C. 1938. II. 2226), so ist aus der Art des Anstieges der Ionenausbente mit der Feldstärke zu schließen, daß pro Mol. N_2O , das unter Elektronenanlagerung spaltet, gleichzeitig mindestens 1,2 Moll. ohne Anlagerung spalten. Die Ionenausbente zeigt die gleiche Druckabhängigkeit (Abnahme mit fallendem Druck) wie die Quantenausbeute bei der photochem. Reaktion. (J. chem. Physics 16. 1153—57. Dez. 1948. Syracuse, N. Y., Syracuse Univ., Dep. of Chem.) 254.30

Henry Taube, *Manganionenkatalyse der Reaktion zwischen Brom und Oxalsäure. Stabilität der Manganionenkomplexe.* Die Unters. der katalyt. Wrkg. von Mn(III)-Ionen auf die Rk. von Oxalsäure mit Oxydationsmitteln (vgl. C. 1949. I. 970) wird auf die Rk. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Br}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- + 2\text{CO}_2$ ausgedehnt. Zum Vgl. mit der früheren Unters. werden einige Verss. mit 2n HCl-Lsg. durchgeführt, meist wird dagegen HClO_4 als starke Mineralsäure zugesetzt, um dadurch Schwierigkeiten durch die in unbekanntem Ausmaß eintretende Komplexbldg. zwischen Mn(III)- u. Halogenidionen zu vermeiden. Mn(III) wird meist erst in der Reaktionslsg. durch Oxydation von Mn(II) mit Ce(IV)-Ionen erzeugt; nur in Ggw. von Fluorid u. Persulfat (s. u.), in welchem Falle Ce(IV) nicht schnell genug red. wird, erfolgt direkte Zugabe in Form des Mn(III)-Sulfatkomplexes. Die Ergebnisse sind ähnlich wie bei der Cl_2 -Oxalsäurerk.: Neben Unabhängigkeit von der Halogenkonz. besteht die gleiche Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Oxalsäure- u. Mn(III)-Konz. u. Übereinstimmung der spezif. Geschwindigkeiten in 2n HCl-Lsg. in beiden Systemen. In HClO_4 -Lsg. kann darüber hinaus noch die Komplexbldg. zwischen Mn(III)-Ionen u. Oxalationen oder zugesetztem Chlorid, Fluorid u. Persulfat näher untersucht werden. Aus den kinet. Daten lassen sich folgende Gleichgewichtskonstanten errechnen, die für 25°U . eine Gesamtionenstärke 2 gelten: $\text{Mn}^{+++} + \text{C}_2\text{O}_4^{--} = \text{MnC}_2\text{O}_4^+$, $K = 9,5 \cdot 10^9$; $\text{MnC}_2\text{O}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{--} = \text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $K = 3,9 \cdot 10^6$; $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^- + \text{C}_2\text{O}_4^{--} = \text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{---}$, $K = 7,1 \cdot 10^2$; $\text{Mn}^{+++} + \text{Cl}^- = \text{MnCl}^{++}$, $K = 9 \pm 3$; $\text{Mn}^{+++} + \text{HF} = \text{MnF}^{++} + \text{H}^+$, $K = \text{ca. } 320$. Für die Bldg.-gemischter Komplexe mit Oxalat u. Chlorid liegen keine Anzeichen vor. Bei Persulfat treten anscheinend kompliziertere Gleichgewichte auf, deren nähere Unters. geplant ist. Der Mechanismus, nach dem der Katalysator verschwindet, ist in einem weiten Konzentrationsbereich der gleiche wie bei der Cl_2 -Oxalsäurerk.; bei hohen Br^- -Ionenkonz. sowie niedrigen Werten des Prod. aus Mn(II)- u. Oxalsäurekonz. tritt zusätzlich ein neuer Effekt auf: der Katalysator wird in diesem Gebiet schneller zerstört als unter gewöhnlichen Bedingungen, woraus auf die Umkehrbarkeit der Rk. $\text{Br}_2 + \text{Mn}^{++} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{MnC}_2\text{O}_4^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$, durch welche normalerweise der Katalysator regeneriert wird, geschlossen werden kann. Da atomares Cl ein sehr viel stärkeres Oxydationsmittel ist als atomares Br, erklärt sich das Ausbleiben des Effektes bei der analogen Rk. mit Chlor. Bei Verwendung von Jod oder Persulfat als Oxydationsmittel bleibt unter den Bedingungen der vorliegenden Unters. die Mn(III)-Ionenkatalyse aus. Es kann angenommen werden, daß das atomare Jod nicht imstande ist, Mn(II)-Ionen in merklichem Umfang zu Mn(III) zu oxydieren, während im Falle des Persulfats die Ursache nicht ganz geklärt ist. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3928—35. Nov. 1948. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, George Herbert Jones Labor.) 254.31

Robert H. Savage, *Vergiftung von Platinkatalysatoren bei hohen Temperaturen.* Beim Erhitzen von Pt im Dampf von Hexamethyldisiloxan mit ca. 10^{-3} mm Dampfdruck bildet sich auf dem Pt ein Film, wahrscheinlich aus Si-Oxyden, der die Wasserbildg. aus H_2 u. O_2

am Katalysator verhindert u. erst durch Glühen bei ca. 1440° K in Ggw. von H₂ entfernt werden kann. (J. chem. Physics 16. 237—40. März 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) 296.31

W. Esser, Formelsammlung und kurzer Abriss der Physik. 2. Aufl. Frankfurt a. M.: Schauer. 1949. (128 S.) 8° = Wirothsche Ausgaben. DM 3,20.

Alois Peham, Chemie des Lebens. Mit 19 Abb. auf 12 Bildtafeln nach Original-Mikroaufnahmen von Ewald Schild. Wien: Hollinek. 1948. (100 S.) 8° = Sammlung „Bios“. Bd. 2. S 18,—.

—, Die Chemie in den Veröffentlichungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Bd. I. M. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1947. (330 S.) 28 Rbl. [in russ. Sprache].

A₁. Aufbau der Materie.

W. Scherrer, *Gravitationstheorie und Elektrodynamik*. Vf. deckt einen Fehler in der MIESCHEN Theorie auf u. gibt eine neue Variante der Theorie an, in der das zentralsymm. u. stat. Feld sich genau bestimmen läßt, u. die eine endliche Selbstenergie liefert. In dieser Variante ist der Zusammenhang zwischen Gravitation u. Elektrizität ganz einseitig. Legt man nämlich ein EUKLIDISCHES Linienelement $f = g = 1$ zugrunde, so ergibt sich das gleiche elektrost. Potential u. die gleiche Energieverteilung. Die Struktur des Teilchens erscheint also im wesentlichen als eine rein elektr. Angelegenheit. Die Gravitation dagegen erscheint als passive Rk. des metr. Feldes, die örtlich wohl bis zur Entartung des Linienelementes $f = 0, g = \infty$ führt, in größeren Abständen aber fast unmerklich ist. Es liegt also ein genaues Vorbild für die klass. EINSTEIN'schen Gravitationsgleichungen vor. (Helv. physica Acta 22. 89—100. 15/2. 1949.) 397.78

Frederick J. Belinfante, *Über eine neue Form für die Wechselwirkung zwischen Diracs Elektronenfeld (ψ) und Maxwells elektromagnetischem Feld (Φ, A)*. Theoret. Abhandlung. (Physic. Rev. [2] 73. 641. 15/3. 1948. Vancouver, Univ. of British Columbia, Dep. of Phys.) 110.78

Boris Podolsky und Philip Schwed, *Überblick über eine verallgemeinerte Elektrodynamik*. Vff. geben einen Überblick über 5 Aufsätze, in denen eine verallgemeinerte Elektrodynamik entwickelt wurde. Dies geschieht im Hinblick auf eine erfolgversprechende Ausdehnung der Theorie auf Mesonenfelder. Soweit als möglich bleiben die üblichen Annahmen der MAXWELL-LORENTZ-Theorie unverändert. Die Feldgleichungen u. Bewegungsgleichungen für Teilchen ergeben sich aus der Variation des Zeitintegrals der LAGRANGE-Funktion, die sich aus den LAGRANGE-Funktionen des Feldes, der Teilchen u. ihrer Wechselwirkungen zusammensetzt. Diejenigen für die Teilchen u. ihrer Wechselwirkungen werden unverändert übernommen. Für die Feldgleichungen wird angenommen, daß sie linear in den Feldgrößen sind. Neu ist die Verallgemeinerung der LAGRANGE-Funktion des Feldes durch ihre Abhängigkeit von den ersten Ableitungen der Feldgrößen E u. H . Vff. legen Nachdruck auf eine folgerichtige Entw. der Gedanken u. auf die Darst. der anzuwendenden Methoden. Wesentlich ist dabei, daß diese Elektrodynamik frei von den Singularitäten ist, die gewöhnlich mit einer punktförmigen Ladung verbunden sind. (Rev. mod. Physics 20. 40—50. Jan. 1948. Cincinnati, O., Univ. of Cincinnati, Dep. of Phys.) 388.78

R. P. Feynman, *Weg zur nichtrelativistischen Quantenmechanik aus dem räumlich-zeitlichen Bewegungsablauf*. Vf. formuliert auf eine neue Weise die Quantenmechanik. Mathemat. ist sie äquivalent mit den gewöhnlichen Formulierungen. Es wird die Wahrscheinlichkeit betrachtet, mit der ein Teilchen seinen Weg irgendwo in einem Intervall des Raum-Zeit-Geschehens zurücklegt. Sie ist das Quadrat der Summe von Beiträgen, die jeder Weg in dem betreffenden Intervall liefert. Es wird gefordert, daß der Anteil einer einzelnen Bahn eine Exponentialfunktion mit der klass. Wirkungsfunktion der betreffenden Bahn als komplexe Phase ist. Der Gesamtbeitrag von allen Wegen, die den Punkt x, t erreichen, ist die Wellenfunktion $\psi(x, t)$. Sie genügt der SCHRÖDINGER-Gleichung. Vf. erörtert die Beziehung zu Matrix- u. Operatoralgebra. Als Anwendung wird die Eliminierung der Koordinaten der Feldoscillatoren aus den Gleichungen der Quantenelektrodynamik gezeigt. (Rev. mod. Physics 20. 367—87. April 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 388.78

T. S. Chang, *Feldtheorien mit hohen Ableitungen*. Die relativist. Feldtheorien von Elementarteilchen werden auf die Fälle ausgedehnt, bei denen die Feldgleichungen von LAGRANGE-Funktionen abgeleitet werden, die alle Ableitungen der Feldgrößen enthalten. Ausdrücke für Strom, Energieimpulstensor, Drehimpulstensor u. symmetrisierten Energieimpulstensor werden angegeben. Wenn das Feld mit einem elektromagnet. Feld in Wechselwrgk. tritt, führt Vf. eine Subtraktionsmeth. ein, mit welcher obige Ausdrücke maß-invariant gemacht werden. Die HAMILTON'sche Formulierung der Bewegungsgleichungen

wird auch in einer maßvarianten Form gegeben. (Proc. Cambridge philos. Soc. 44. 76—86. Jan. 1948. Cambridge, Fitzwilliam House.) 388.78

R. C. Majumdar und S. Gupta, *Das Mesonenfeld und die Bewegungsgleichung eines Spinteilchens*. Kurzes Ref. einer Herleitung der Bewegungsgleichung eines Spinteilchens im Mesonenfeld. (Nature [London] 161. 410—11. 13/3. 1948. Bombay, Tata Inst. of Fundamental Res.) 204.78

Carl-Erik Fröberg, *Berechnung des Potentials aus der asymptotischen Phase*. In der Theorie der S-Matrix wird angenommen, daß die fundamentale Rolle, die die HAMILTON-Funktion bei Atomproblemen spielt, durch eine unitäre Matrix übernommen werden kann, die eng mit dem Streuquerschnitt u. mit der asymptot. Phase verknüpft ist. Vf. zeigt, daß es zumindest formal möglich ist, das Potential aus der asymptot. Phase zu berechnen. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 34. Nr. 28. 1—16. April 1948. Lund, Inst. för mekanik och matematisk fysik.) 388.78

H. B. G. Casimir und D. Polder, *Der Einfluß der Verzögerung auf die London-van der Waals-Kräfte*. Der Einfl. der Verzögerung auf die Energie der Wechselwrg. zwischen 2 neutralen Atomen ist mit Hilfe der Quantenelektrodynamik erforscht. Die Unters. basieren auf der Arbeit von VERWEY u. OVERBECK. Der einleitende erste Teil enthält eine Diskussion der Wechselwrg. zwischen einem neutralen Atom u. einer leitenden Ebene. Man hat gefunden, daß der Einfl. der Verzögerung zu einer Red. der Wechselwirkungsenergie um einen Korrektionsfaktor führt, der monoton mit wachsender Distanz R abnimmt. Dieser Faktor ist gleich 1, wenn R klein ist im Vgl. zu der Wellenlänge, die der Atomfrequenz entspricht u. ist proportional zu R^{-1} für große R im Vgl. zur Wellenlänge. In diesem Falle ist die Gesamtenergie durch $3 h c \alpha / 8 \pi R^4$, wo α die stat. Polarisationsfähigkeit des Atoms ist, gegeben. Die Wechselwrg. zwischen 2 Atomen ist mathemat. viel schwerer zu behandeln, jedoch sind die Ergebnisse sehr einfach. Die Resultate sind analog denen im ersten Teil. Für die Energie ergibt sich hier $23 h c \alpha / 4 \pi R^7$. (Physic. Rev. [2] 73. 360—72. 15/2. 1948. Eindhoven, Niederlande, N. V. Philips Gloeilampenfabriken, Naturk. Labor.) 333.78

R. Fürth, *Bemerkungen zur Messung der Ruhemassen und zu den linearen Dimensionen von ultraschnellen Teilchen*. Es wird untersucht, ob es möglich ist, zwischen verschiedenartigen „ultraschnellen“ Teilchen (Teilchen mit kleiner Ruheenergie gegenüber ihrer Gesamtenergie E) auf Grund von Messungen der Ruhemassen u. Stoßquerschnitte zu unterscheiden. Jede solche Messung läßt sich auf Messungen von Energie u. Impuls des betreffenden Teilchens zurückführen, u. ihre Ungenauigkeit ist um den Faktor $(E/m c^2)^2$ größer als die resultierende Ungenauigkeit der Energie- u. Impulsmessung. Es folgt hieraus die prinzipielle Unmöglichkeit der Best. der Ruhemassen u. der linearen Dimensionen von ultraschnellen Teilchen. (Ann. Physik [6] 3. 7—10. 1948. London, Univ. Birkbeck Coll., Phys. Dep.) 286.78

A. H. Taub, *Bahnen geladener Teilchen in konstanten Feldern*. Lsgg. der relativist. Bewegungsgleichungen eines geladenen Teilchens in einem konstanten elektromagnet. Felde werden in Termen einer LORENTZ-Transformation, die durch den das Feld beschreibenden Tensor bestimmt ist, erhalten. Im ersten Anhang sind einige Ergebnisse von VEBLEU, GIVEUS u. dem Vf. über LORENTZ-Transformationen zusammengefaßt u. werden dazu benutzt, explizite Ausdrücke für die Bahnen zu erhalten. Die verwandten Methoden können angewandt werden auf die Bahn eines geladenen Teilchens in dem Feld einer Planwelle. Im zweiten Anhang sind die zugehörigen Bahnen im einzelnen diskutiert worden. Bei seinen Betrachtungen legt Vf. den 4-dimensionalen MINKOWSKI-Raum zugrunde. Nach der Best. der LORENTZ-Matrizen werden einzelne Spezialfälle genauer behandelt. (Physic. Rev. [2] 73. 786—98. 1/4. 1948. Seattle, Wash., Univ., Dep. of Math.) 333.78

F. T. Rogers jr., *Verringerung einiger Streueffekte bei der experimentellen Bestimmung von XR für hochenergetische Teilchen*. (Vgl. C. 1948. I. 1168) In Erweiterung einer früheren Unters. über das gleiche Thema (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 833) weist Vf. darauf hin, daß in gewissen Fällen u. mit gewissen Einschränkungen die in einem experimentellen App. benutzte Konfiguration des elektrost. Feldes zu XR -Bestimmungen führen kann, in denen die Subjektstreuung nur relativ kleine Störeffekte erzeugt. So hat z. B. der elektrost. Analysator mit zylindr. Elektrode fokussierende Eigg., die benutzt werden können, um die Effekte der Streuung des dünnen Fensters zu verringern; wenn das dünne Fenster benutzt wird als ein „Objekt“ u. wenn die Teilchendetckung in der entsprechenden „Bild“-Oberfläche erfolgt, dann können die linsenähnlichen fokussierenden Eigg. des Feldes das streuende Objekt unbeobachtbar u. damit größtenteils bedeutungslos machen. (Physic. Rev. [2] 73. 656. 15/3. 1948. Univ. of North Carolina.) 110.81

Julian Schwinger, Zur Quantenelektrodynamik und das magnetische Moment des Elektrons. Die bisherige Theorie der Elektrodynamik bedarf im Bereich der hohen Energien unzweifelhaft einer Revision, während sie bei mittleren Energien vermutlich genügend genau ist. VI. hat das Ziel durch Umgestaltung der HAMILTONschen Gleichungen der Lochtheorie erreicht. Der elektromagnet. Eigenenergie eines freien Elektrons kann eine elektromagnet. M. zugeordnet werden, die zu der mechan. M. des Elektrons hinzugefügt werden muß. Die Größe dieser Massenkorrektur beträgt ungefähr $(e^2/hc) m_0$, wobei m_0 die mechan. M. ist. Diese neue Theorie ist der alten in drei Punkten, die diskutiert werden, überlegen. Die Folgerungen aus der Anwendung der Theorie auf den Fall eines Elektrons in einem äußeren magnet. Felde bzgl. der Größe des Elektronenspins scheinen sich mit neueren Versuchsergebnissen zu decken. Eine detaillierte Darst. der Theorie ist in Vorbereitung. (Physic. Rev. [2] 73. 416—17. 15/2. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 333.81

P. V. C. Hough, Die Winkelverteilung von Elektronen bei Paarerzeugung und Bremsstrahlung. BETHE u. HEITLER (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 146. [1934.] 90) haben die grundlegenden Wirkungsquerschnitte für Paarproduktion u. Bremsstrahlung hergeleitet. Sie haben auch eine vollständige Winkelintegration, d. h. eine Integration über die Winkel von Elektron- u. Positron-Paar durchgeführt. Es fehlt jedoch die Integration nur über ein Paar. VI. hat eine solche Integration angegeben u. durch Approximation brauchbare Formeln für die Verteilung bei großen Winkeln u. hoher Energie (250 MeV) der paarerzeugten Elektronen u. Bremsstrahlung gewonnen. Er hat weiter gezeigt, daß die Ausdehnung auf kleinere Winkel die Berücksichtigung der Siebung verlangt. Der Effekt der endlichen Kerngröße ist abgeschätzt u. bei hohen Energien als groß gefunden. Auch die Einzelmesonenproduktion durch Quanten ist betrachtet worden. (Physic. Rev. [2] 74. 80—86. 1/7. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Labor. of Nuclear Studies.) 333.81

Heinz Koppe, Der Streuquerschnitt von Atomen für unelastische Streuung schneller Elektronen. Ausgangspunkt für die Unters. des VI. bildet das von der Elektronenmikroskopie gestellte Problem, die Anzahl von Elektronen anzugeben, die bei ihrem Durchgang durch die Materie aus dem in diesem Fall extrem kleinen Aperturwinkel hinausgestreut werden. Zu berechnen ist dabei der gesamte Streuquerschnitt, wie DEBYE ihn für die elast. Streuung unter Benutzung der universalen Dichteverteilung nach THOMAS-FERMI angegeben hat. Die entsprechende Ausdehnung dieser Berechnung auf die unelast. Streuung durch HEISENBERG führte zu einer Lösung, die es nicht erlaubte, einen Ausdruck für den Gesamtstreuquerschnitt anzugeben. VI. gibt in der vorliegenden Veröffentlichung einen rechner. Weg zur Beseitigung dieser Schwierigkeit an. (Z. Physik 124. 658—64. 8/9. 1948.) 251.81

Julian K. Knipp, Elektroneneinfang durch Ionen. Die OPPENHEIMER-BRINKMAN-KRAMERSsche Theorie des Einfangs von Elektronen durch α -Teilchen bei dem Durchgang durch Materie wird unter Verwendung einer Momentdarst. des Elektronen neu formuliert. Eine Behandlung des Atoms nach THOMAS-FERMI führt auf Einfangsquerschnitte, die außer für extreme Geschwindigkeitswerte mit den aus dem HARTREESchen Modell berechneten gut übereinstimmen. Der Einfang in angeregte Elektronenzustände wird ausschlaggebend für schwere Ionen, die eine Elektronenschale haben. Die Gesamtquerschnitte solcher Ionen lassen sich abschätzen, wenn man wasserstoffähnliche Bahnen der Elektronen im Einfangzustand sowie das THOMAS-FERMI-Modell des einfangenden Atoms annimmt. (Physic. Rev. [2] 73. 652. 15/3. 1948. Iowa State Coll.) 194.81

Boris A. Jacobsohn und Roald K. Wangsness, Formen von Kerninduktionssignalen. Die Bewegungsgleichungen des Gesamtmagnetmomentes des Kernes bei den Kerninduktionsverss. sind durch BLOCH (Physic. Rev. [2] 70. [1946.] 460) gegeben. Er diskutiert auch die Lsg. für den adiab. Fall, also für kleine Änderungen des starken Magnetfeldes. VI. behandelt ebenfalls die verschied. Formen der Kerninduktionssignale bei kleinen Störungswerten des Magnetfeldes. In dem Falle einer linearen Abhängigkeit des Feldes von der Zeit werden numer. Resultate z. B. für die Gesamtrelaxationszeit mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 73. 942—46. 1/5. 1948. Stanford, Calif., Univ.) 333.83

Hanne Höcker, Die Wefelmeierschen Modelle der höheren Atomkerne. Nach der Darst. des Grundgedankens des WEFELMEIERschen Kernmodells, nach welchem der Atomkern als ein aus α -Teilchen aufgebauter Kristall gedacht werden kann, wobei die α -Teilchen als kleine Kugeln angesehen werden, werden nach Angaben WEFELMEIERS (Naturwiss. 25. [1937.] 525; C. 1937. II. 2435) auch die höheren Atomkerne als solche α -Teilchenkristalle dargestellt. Dabei sollen die Teilchen möglichst dicht gepackt sein, daß sie sich untereinander möglichst oft berühren, u. es ist die für jedes Element energet. günstigste Packung zu suchen. Die bei den schwereren Elementen unterzubringenden Überschubneutronen werden den „inneren“ α -Teilchen als Neutronenschale zugeordnet. Ebenso

müssen bei den schwereren Kernen die α -Teilchenkugeln als leicht deformierbar angenommen werden. Die Packungen beim Th u. U werden bes. diskutiert. Für die schweren Kerne erscheint die für die leichteren Kerne zutreffende Übereinstimmung von ca. $25,6 \pm 0,3$ TME Massendefekt je Nachbarlage nicht mehr gesichert; ebenso erscheint die Th-Konstellation unbefriedigend. Eine Erklärungsmöglichkeit bieten die WEFELMEIER-Modelle für die beobachteten Quadrupolmomente. (Z. Naturforsch. 3a. 365—69. Juni 1948.) 204.83

H. A. Wilson, *Ein kugelförmiges Schalen-Kern-Modell*. Die experimentellen Ergebnisse scheinen zu zeigen, daß viele Atomkerne eine Reihe von annähernd gleich abgestuften Energieniveaus besitzen. Der Niveausprung beträgt 0,387 MeV. Das Tropfenmodell vermag keine Erklärung dieser Niveaus zu geben. Vf. schlägt das Modell einer hohlen kugelförmigen Schale vor u. zeigt, daß eine solche Schale eine Serie von nahezu gleich abgestuften Niveaus hat. Bei einer Niveaudifferenz von 0,387 MeV ergeben sich aus den Formeln bei Zugrundelegung des Schalenmodells Werte für die Radien der Kerne, die gut übereinstimmen mit denen, die mit anderen Methoden gefunden wurden. Energie u. Stabilität des Modells werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 73. 655. 15/3. 1948. Houston, Tex., Rice Inst.) 333.83

Cecil B. Ellis, *Über abgeschlossene Schalen im Kern*. Nach einer wiedergegebenen schiefwinkeligen photograph. Aufnahme der rechtwinkelig aufgetragenen Isotopen in Abhängigkeit von der Neutronenzahl können in dieser Darst. die bes. stabilen Kerne mit 20, 50, 82 oder 126 Neutronen oder Protonen nach MAYER (Physic. Rev. [2] 74. [1948.] 235) besser sichtbar gemacht werden. Weitere Diskontinuitäten sollen bei 32, 60 u. vielleicht bei 100 Neutronen vorkommen. Die Gebiete zwischen 20—32, 50—60 u. 82—100 sind anscheinend Übergangsgebiete stabiler Anordnungen. Anscheinend wechseln Gebiete, in denen ein Neutron einem hinzugekommenen Proton entspricht, ab mit solchen, in denen im Mittel 2 Neutronen auf 1 Proton kommen. (Physic. Rev. [2] 74. 1547. 15/11. 1948. Washington, D. C., Office of Naval Res.) 286.83

Maurice-E. Nahmias, *Über die Verteilung der Perioden und Maximalenergien der β -radioaktiven Elemente*. Die Zahl aller bekannten β -akt. Elemente hat bei der Periode $\log T = 3,5$ ein Maximum, wie Vf. bereits früher feststellte. Bei Annahme nur eines Maximums errechnet sich hieraus, in Übereinstimmung mit der Theorie von FERMI, eine wahrscheinliche maximale Energie von $E = 2,1$ MeV. Für $\log T = 3,6$ erhält man als wahrscheinlichsten Wert für das Energiemaximum 3,5 MeV, so daß die etwa 150 noch zu bestimmenden Energien das Maximum der Energieverteilung gegen 3 MeV verschieben können. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1267—68. 19/4. 1948.) 286.83

Marvin L. Goldberger, *Bemerkung über die Null-Null-Übergänge*. Null-Null-Übergänge sind durch SACHS (C. 1940. I. 3746) eingeführt worden, um die langlebigen Isomere zu erklären. Veranlaßt durch vorläufige Versuchsergebnisse von GOLDHABER u. Mitarbeiter (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 372) hat Vf. das Energiespektr. von γ -Strahlen u. die Lebensdauer für Null-Null-Übergänge, bei denen ein Elektron u. ein Quant emittiert werden, berechnet. Zum Vgl. ist die Lebensdauer für den Übergang $0g \rightarrow 0g$ oder $0u \rightarrow 0u$ durch direkte Emission eines Elektrons ermittelt worden. Die Kurven der Energiespektren für γ -Strahlen bei den betrachteten Übergängen sind angegeben, u. in einer Tabelle sind die berechneten Lebensdauern für die verschied. Übergänge zusammengestellt worden. Die experimentellen Ergebnisse bei Ir sind noch zu unzureichend, um definitive Schlüsse zu ziehen. (Physic. Rev. [2] 73. 1119. 1/5. 1948. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) 333.83

Ajitkumar Saha, Samarendranath Ghoshal und Sudhansu Das, *Kernenergien und β -Aktivität*. II. Mitt. *Die Gruppen I = 7 bis I = 20*. Aus der WEIZSÄCKER-BETHESchen Massendefektformel werden die Energiestörungen für die β -Aktivität instabiler Elemente berechnet u. mit den beobachteten Werten verglichen. Der Vgl. stellt eine Stütze für die SAHA-SAHASche Abänderung der Massendefektformel in einem spinabhängigen Ausdruck dar. Die Arbeit enthält auch eine erschöpfende u. krit. Übersicht über die Bestimmungen der Zerfallsperioden u. die zur Ermittlung der Energieumsetzungen bei diesen Umwandlungsprozessen durchgeführten Experimente. (Trans. nat. Inst. Sci. India 3. 1—66. 30/6. 1948. India, Nat. Inst. of Sci.) 283.83

Bruno Tousehek, *Zur Theorie des doppelten β -Zerfalls*. Es wird gezeigt, daß 3 von 5 möglichen Ansätzen der FERMI'schen Theorie des β -Zerfalls keinen doppelten β -Zerfall der Art liefern, daß im Endzustand nur 2 Elektronen u. keine Neutrinos vorhanden sind. Eine auf dem vierten Ansatz für die Wechselwrkg. aufgebaute Theorie liefert höchstens 1% des Effektes, der nach der fünften Theorie gefunden wird. Letztere ergibt selbst bei

Annahme eines Übergangsverbotes für die Lebensdauer einen Wert von ca. 10^{13} Jahren, der gerade beobachtbar sein müßte. (Z. Physik 125. 108—32. 30/10. 1948. Göttingen.) 283.83

H. Primakoff, *Über den durch γ -Strahlung herbeigeführten β -Zerfall. Theoretischer Teil.* Im Zusammenhang mit dem experimentellen Teil (vgl. BURLING u. KURIE, nachst. Ref.) wird darauf hingewiesen, daß die berichtete obere Grenze für den Reaktionsquerschnitt der Rk. $p + \gamma \rightarrow n + e^+ + \nu$ von $4 \cdot 10^{-32}$ cm² in Übereinstimmung sei mit der FERMISCHEN Theorie des β -Zerfalls, aus welcher sich für diese Rk. ein Querschnitt von ungefähr 10^{-46} cm² ergibt. Der zu diesem numer. Wert führende theoret. Weg wird skizziert. Im Zusammenhang damit wird das Ergebnis der Berechnung des Querschnittes der Rk. $p + e^- \rightarrow n + \nu$ zu ungefähr $2 \cdot 10^{-43}$ cm² für eine Elektronenenergie von 2 MeV angegeben. (Physic. Rev. [2] 74. 110. 1/7. 1948. St. Louis, Miss., Washington Univ., Dep. of Phys.) 387.83

R. L. Burling und F. N. D. Kurie, *Über den durch γ -Strahlung herbeigeführten β -Zerfall. Experimenteller Teil.* (Vgl. PRIMAKOFF, vorst. Ref.) Es wird experimentell nachgewiesen, daß der Querschnitt für die Rk. $p + \gamma \rightarrow n + e^+ + \nu$ (ν = Neutrino) wesentlich kleiner ist als derjenige für die Erzeugung von Photoneutronen aus Deuterium oder Beryllium. Als Strahlenquelle diente die γ -Strahlung aus ⁵⁶Mn. Es wird gefunden, daß das Verhältnis der Photoneutronenproduktion in H zu derjenigen in Be kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ sein muß, woraus als obere Grenze für den Reaktionsquerschnitt für die obige Rk. ein Wert von $4 \cdot 10^{-32}$ cm² bei 2 MeV γ -Energie gefolgert wird. (Physic. Rev. [2] 74. 109—10. 1/7. 1948. St. Louis, Miss., Washington Univ., Dep. of Phys.) 387.83

Lin Lew, *Die Hyperfeinstruktur und das Quadrupolmoment von ²⁷Al.* Die Hyperfeinstruktur des metastabilen ²P_{3/2}-Zustandes von Al wurde mit der Atomstrahlmeth. der Radiofrequenzspektroskopie gemessen. Aus der beobachteten Aufspaltung wird das Quadrupolmoment des Kernes berechnet. Spinquantenzahl, magnet. Moment u. g -Wert werden angegeben. (Physic. Rev. [2] 74. 1550—51. 15/11. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Phys. and Res. Labor. of Electronics.) 387.83

Morton Hamermesh, *Innere Umwandlung von ortho- und para-Deuterium infolge des Quadrupolmomentes des Deutons.* Die Wechselwrg. des Quadrupolmomentes des Deutons mit einem inhomogenen elektr. Feld läuft nach KOLCKAR u. TELLER (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 150. [1935.] 520) auf eine innere Umwandlung von ortho- u. para-D₂ hinaus. In Substanzen wie H₂O, die ein permanentes elektr. Feld, aber keine atomaren magnet. Momente haben, kann dieser Prozeß konkurrieren mit der magnet. Umwandlung infolge der Wechselwrg. des magnet. Moments des Deutons mit dem Spin u. den Rotationsmomenten in dem Molekül. Von CASIMIR (C. 1940. I. 3742) wurde theoret. die relative Wirksamkeit der beiden die Umwandlung hervorrufenden Wirksamkeiten abgeschätzt. Unsicherheiten betreffend der Wellenfunktionen wurden durch Ersatz des elektr. Dipols durch eine „äquivalente“ Ladung ausgeschaltet. Unter diesen Voraussetzungen fand CASIMIR (vgl. l. c.) eine Umwandlungsgeschwindigkeit in W. von $2,3 \cdot 10^{-6}$ Liter · Mol⁻¹ · min⁻¹ in befriedigender Übereinstimmung mit einem experimentellen Wert von $2,6 \cdot 10^{-5}$. Vf. weist nun darauf hin, daß CASIMIR ein Rechenfehler unterlaufen ist, nach dessen Beseitigung die Umwandlungsgeschwindigkeit einen Wert von nur $1 \cdot 10^{-5}$ erhält. Dieser Wert kann mit dem experimentellen Ergebnis nur in Einklang gebracht werden, wenn man die „äquivalente“ Ladung verdoppelt. (Physic. Rev. [2] 73. 638—39. 15/3. 1948. New York, N. Y., Univ.) 110.83

Tryggve Grottdal, *Einige technische Anwendungen der Kernphysik.* Als Beispiele werden erwähnt: Radioakt. Zusatzstrahlung in Gasentladungsröhren, Färbung von Kristallen, Ordnungsmessung in Fe-Ni-Legierungen mit Neutronen, Fehlerbest. in Werkstoffen, Wandstärkemessung mit radioakt. Strahlung, Ölnachw. beim Bohren mit Hilfe von Neutronen, radioakt. Integratoren u. Mikrometer mit α -Strahlung, Verstärkung des Ausschlags von Waagen mit einem radioakt. Präparat. (Tidsskr. Kjemii, Bergves. Metallurgi 8. 171—73. Dez. 1948.) 185.83

Banesh Hoffmann, *Trajektorien geladener Mesonprüfpartikel in der Ähnlichkeitsgeometrie.* In zwei Arbeiten (C. 1948. II. 270. 929) hat Vf. früher gezeigt, daß man eine einheitliche Theorie des Gravitations-, des elektromagnet. u. des Vektor-Meson-Feldes innerhalb des Syst. der Ähnlichkeitsgeometrie entwickeln kann. In der vorliegenden Arbeit setzt er bestimmte allg. Betrachtungen über die Ähnlichkeitstheorie fort u. führt die techn. Aspekte der Theorie einen Schritt weiter. Er zeigt, daß eine enge Verwandtschaft zwischen den bisher verschied. Theorien von WEYL u. KALUZA besteht. Er leitet einfache Gleichungen aus der Ähnlichkeitsgeometrie her, aus denen sich die genauen Trajektorien für geladene Mesonen ergeben. (Physic. Rev. [2] 73. 1042—46. 1/5. 1948. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Study.) 333.100

M. H. Shamos und M. G. Levy, *Über das Differentialenergiespektrum der Mesonen*. Vff. beschreiben eine App., die bes. geeignet ist, das Differentialenergiespektr. zu messen. Die Blindzeit des Gerätes beträgt 0,95 μ sec. Die Mesonenenergien wurden ausgewählt durch verschied. Dicken des Absorbers (11,2 cm Pb, 31,6 cm Pb u. 31,6 cm Pb + 25,4 cm Fe). Die durchschnittliche Weglänge durch das absorbierende Material wurde numer. berechnet u. ergab sich zu 1,1mal der Absorberdicke. Die aus den ROSSI-GREIZEN-Kurven (Rev. mod. Physics 13. [1941.] 240) entnommenen Äquivalentenergien sind: 180 MeV, 465 MeV u. 860 MeV. Als Kontrolle wurde die mittlere Lebensdauer der Zerfallsprozesse bestimmt. Ihr Wert betrug in allen Fällen 2,15 μ sec. Von den rund 1000 Mesonen, die pro Stde. in das Teleskop eintreten, wurden 10 im C-Absorber gebremst. Das Mesonenenergiespektr. wurde mit der WILSON-Kurve verglichen. (Physic. Rev. [2] 73. 1396—97. 1/6. 1948. New York, N. Y., Univ., Dep. of Phys.) 333.100

M. Hessaby, *Theoretischer Beweis für die Existenz eines leichten geladenen Teilchens mit einer Masse größer als die des Elektrons*. Aus früheren theoret. Betrachtungen des Vf. (Proc. nat. Acad. Sci. 1947. Juni) kann man ableiten, daß mit der Existenz von Teilchen zu rechnen ist, deren Ladung gleich der eines Elektrons oder deren M. 1,444 mal so groß ist. Nach der Theorie kann auch mit der Existenz eines positiven Gegenstücks des Elektrons gerechnet werden, das jedoch die Tendenz zeigen sollte, sich mit einem Elektron zu vereinigen. Experimentell haben SMITH u. GROETZINGER (C. 1946. I. 576) den Beweis für die Existenz eines Partikels (positiv) mit einer größeren M. als der eines Elektrons erbracht. Eine rohe Abschätzung der M. durch die Autoren ergab 1,5—2 mal der M. eines Elektrons. AUGER soll bei der kosm. Strahlung Partikel gefunden haben, deren M. 3 mal so groß wie die eines Elektrons ist. (Physic. Rev. [2] 73. 1128. 1/5. 1948. Chicago, Ill., Univ., Inst. for Nuclear Studies.) 333.100

R. Fürth, *Mesonmassen*. Ausgehend von der HEISENBERG'schen Ungenauigkeitsrelation, in der aber das Prod. der beiden korrelierten Größen genau gleich h gesetzt wird, erhält man die bekannte Beziehung für die Energie eines Photons, die Größe des Photons als einer Wellenlänge entsprechend, die DE BROGLIE-Wellenlänge u. die COMPTON-Wellenlänge. Für die beiden letzten muß noch die Massen-Energie-Beziehung verwendet werden. Zieht man außerdem ein aus der YUKAWA'schen Theorie folgendes Maß für die Größe eines Neutrons heran, so erhält man als Verhältnis zwischen der M. eines Protons (Neutrons) u. der eines Mesons 2π . Dieser Wert stimmt mit dem experimentell erhaltenen gut überein. Es werden außerdem Überlegungen über das Masseverhältnis der beiden bekannten Mesonenarten angestellt, wobei die Umwandlung als COMPTON-Effekt aufgefaßt wird (Streuung des π -Mesons am Neutron). (Nature [London] 162. 772—73. 13/11. 1948. London, Univ., Birkbeck Coll.) 431.100

Walter H. Barkas, Eugene Gardner und C. M. G. Lattes, *Abschätzung der Mesonenmasse durch Zählung der Körner photographischer Emulsionen*. Im 184 in.-Cyclotron erzeugte Mesonen wurden mittels der ILFORD-C₂-Platten, die eine Emulsionsdicke von 50 μ haben, untersucht. Die Mesonenspuren liegen etwa parallel zur Emulsionsebene u. endigen oft in der Emulsion. Die Emulsionskörner haben einen Durchmesser von ca. 0,35 μ . Durch Auszählung der Körner in den Mesonen- u. in Protonenspuren in der gleichen Platte kann das Massenverhältnis Meson/Proton ermittelt werden. Massenvergleiche am gleichen Teilchen wurden durch Zählung u. magnet. Ablenkung ausgeführt. Mit der Annahme, daß es 2 Mesonentypen gibt, werden für das leichte u. schwere Meson 202 bzw. 305 Elektronenmassen erhalten. (Physic. Rev. [2] 74. 1558. 15/11. 1948. Berkeley, Univ. of California.) 286.100

Kan-Chang Wang und Stanley B. Jones, *Über den Zerfall von Mesonen*. Eine Nebelkammer, die zwischen 0,63 cm dicken Pb-Platten fünf 0,081 cm dicke Al-Folien enthält u. die durch Koinzidenz- u. Antikoinzidenzzähler gesteuert wird, diente zur Beobachtung. Bis jetzt wurden 40 abgebremste Mesonen beobachtet. Von 20 in den Al-Folien gebremsten Mesonen zeigten 12 Folgeteilchen u. von 20 in der oberen Pb-Platte abgebremsten Mesonen 7 Folgeteilchen elektr. Charakters. In einem Falle konnte die Energie eines erzeugten Elektrons, das durch 3 Al-Folien ging, zu 52 ± 10 MeV bestimmt werden. In einem anderen Falle, in dem das Elektron nach Durchqueren der 1. Al-Folie u. der oberen Pb-Platte die Kammer verließ, konnte die untere Grenze seiner Energie zu ca. 10 MeV bestimmt werden. In einem weiteren Falle wurde das Meson in der 2. Al-Folie gebremst u. die davon ausgehende Spur, die auf der 3. Folie endet, könnte entweder als Protonenspur oder als abgelenktes Meson, das in der 3. Folie ohne sek. Äußerungen gebremst wird, gedeutet werden. Weitere 7 Fälle, bei denen keine sek. Äußerungen erfolgten, wurden beobachtet. (Physic. Rev. [2] 74. 1547—48. 15/11. 1948. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Phys.) 286.100

Eugene Gardner und C. M. G. Lattes, *Mesonenerzeugung im 184 in.-Berkeley-Cyclotron*. Durch Beschuß von C (u. a. Materialien) mit 380 MeV- α -Teilchen aus dem 184 in.-

BERKELEY-Cyclotron wurden Mesonen erzeugt, die in photograph. Emulsionen nachgewiesen wurden. Mit 300 MeV- α -Teilchen war die Ausbeute erheblich kleiner. Die M. der Mesonen wurde aus der Bahnkrümmung im Magnetfeld u. ihrer Reichweite in der Emulsion zu 316 ± 16 Elektronenmassen bestimmt. Hieraus u. aus den am Ende der Teilchenbahn der — negativ geladenen — Mesonen auftretenden Teilchensternen (Kernexplosionen) wird geschlossen, daß die künstlich erzeugten Mesonen mit den schweren Mesonen der kosm. Strahlung zu identifizieren sind. Eine energet. Abschätzung zeigt die Verträglichkeit der Mesonenbdg. aus Nucleon-Nucleon-Zusammenstößen. (Science [New York] 107. 270—71. 12/3. 1948. Berkeley, Univ. of California.) 204.100

A. S. Bishop, John Burfening, Eugene Gardner und C. M. G. Lattes, *Über den Nachweis von im 184 in.-Cyclotron erzeugten positiven Mesonen*. Die Erzeugungsmeth. positiver Mesonen ist ähnlich der von negativen (vgl. vorst. Ref.). Zur Aufnahme sind 2 Methoden günstig: 1. Die Platten werden unterhalb des Kreisstrahls in einem kleineren Radius als dem des Schirms angeordnet u. die vom Schirm emittierten Mesonen werden auf der Platte fokussiert. 2. Die Platten werden in der für Aufnahmen negativer Mesonen vorgesehenen Lage angeordnet, jedoch ist die Abschirmung so getroffen, daß sie von positiven Mesonen, die von der rückwärtigen Schirmseite kommen, getroffen werden. Auf diese Weise werden auf der einen Seite Spuren positiver u. auf der anderen Seite Spuren negativer Mesonen erhalten. In ca. der Hälfte der Fälle werden sek. positive Mesonen erhalten. Es wird angenommen, daß die prim. positiven Mesonen in sek. Mesonen zerfallen, die jedoch infolge ungünstiger Winkel oder starken Untergrunds nicht immer beobachtet werden können. (Physic. Rev. [2] 74. 1558. 15/11. 1948. Berkeley, Univ. of California.) 286.100

Wolfgang K. H. Panofsky, *Der Nachweis leichter und schwerer Mesonen außerhalb des Tanks des 184 in.-Cyclotrons*. Mittels eines speziellen magnet. Kanals können Mesonen mit $H\varrho = 148000$ Gauß/cm aus dem 14000 Gauß betragenden Feld in eines von 4000 Gauß gebracht werden. Leichte u. schwere Mesonen können darin nachgewiesen werden. Eine Best. der Lebensdauer des schweren Mesons erscheint in dieser Anordnung möglich. (Physic. Rev. [2] 74. 1558. 15/11. 1948. Berkeley, Univ. of California.) 286.100

A. Duperier, *Die Bildungshöhe der Mesonen*. Aus dem Vgl. der Temperatureffekte der harten Komponente der kosm. Strahlung, die für Tageswerte nur die Hälfte von dem Wert für Monatsmittel betragen, mit der Abhängigkeit der Intensität von der Temp. der höheren Luftschichten können die jahreszeitlichen Intensitätsschwankungen sowie die gemessenen Differenzen in den Temperatureffekten als durch den Mesonenzerfall bedingt erschlossen werden. Unter der Voraussetzung einer mittleren Lebensdauer von $2 \cdot 10^{-6}$ sec u. einer Mesonenmasse von 180 Elektronenmassen wird aus dem Temperatureffekt auf eine Bildungshöhe der Mesonen entsprechend einem Druck von 7,5 cm Hg geschlossen, welcher Wert dem PFOTZER-Maximum entspricht. Der experimentelle Befund, nach welchem die Intensität der harten Komponente bis zu 2 cm Hg zunimmt, kann dadurch erklärt werden, daß oberhalb 7,5 cm Hg zwar die Mesonenintensität abnimmt, dafür aber die Intensität der Protonen, die eine gegenüber den Mesonen nicht wesentlich verschied. Durchdringungsfähigkeit besitzen, entsprechend anwächst. (Nature [London] 161. 645. 24/4. 1948. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol., Dep. of Phys.) 204.100

Matthew Sands, *Die Intensität kosmischer Strahlen verschiedener Richtungen und in mehreren Höhen*. Die Vertikalintensität u. die Intensitäten bei Zenitwinkeln von 30° u. 60° der ionisierenden kosm. Strahlen, die 5 g/cm^2 -Messung durchdringen, sind mit einem Zählerteleskop in mehreren Höhen zwischen 0 u. 10700 m u. in einer Magnetbreite von nahezu 53° N gemessen worden. Die Fehler, die infolge der Zufallskoinzidenzen u. der Anzeigetragheit der Zähler entstehen, sind berechnet u. die so berichtigten Meßergebnisse eingehend diskutiert worden. (Physic. Rev. [2] 73. 1338—40. 1/6. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Labor. for Nuclear Sci. and Engng.) 333.100

I. F. Quercia, B. Rispoli und B. Sciuti, *Über den positiven Überschuß der durchdringenden Komponente der kosmischen Strahlung in 5000 m Höhe*. Zahlreiche Experimente legen die Vermutung nahe, daß die Mesonen erst in relativ geringen Höhen gebildet werden. In diesem Falle müßte in größeren Höhen der Überschuß an positiven Teilchen (Protonen) wesentlich zunehmen, sofern nicht ein größerer Teil langsamer Mesonen von neutralen Teilchen erzeugt würde. Mit einer 3fach-Koinzidenzapp., in der die Teilchen eines Vorzeichens durch magnet. Linsen ausgeblendet werden, wird der positive Überschuß in 100 u. 5000 m Höhe bestimmt. Die gemessenen Größen $\delta = 2(N^+ - N^-)/(N^+ + N^-)$ ($N^+ =$ Anzahl der $+$ bzw. — geladenen Teilchen) sind in 5000 m Höhe: $0,124 \pm 0,024$; $0,104 \pm 0,025$; $0,193 \pm 0,048$; in 100 m Höhe: $0,028 \pm 0,013$; $0,025 \pm 0,011$; $0,073 \pm 0,013$ für die einzelnen Zählergruppen (A B), (B C) u. (A B C). Berücksichtigt man, daß eine gewisse Anzahl

Teilchen mit gegenteiligem Ladungsvorzeichen mitgezählt wird, so ergibt sich in 5000 m Höhe ein Überschusseffekt von ca. 0,35, während in 100 m Höhe nur ca. 0,14 gemessen wird, womit trotz der Vorläufigkeit der Messungen das Ansteigen des positiven Teilchenüberschusses mit der Höhe gesichert erscheint. (Physic. Rev. [2] 73, 516. 1/3. 1948. Rom, Università, Inst. fisico, Centro di fisico nucleare del C. N. R.) 204.100

Raymond V. Adams, Carl D. Anderson, Paul E. Lloyd, R. Ronald Rau und Ram C. Saxena, *Kosmische Strahlen in 30000 Fuß Höhe*. In einer Reihe von Flügen mit einem B-29-Flugzeug sind in Höhen bis zu 40000 Fuß Intensitätsmessungen kosm. Strahlen mit einer Nebelkammer, die mit GEIGER-Zählern ausgerüstet u. mit einem Magnetfeld von 5500 Gauß bzw. 7500 Gauß umgeben war, durchgeführt worden. Die erhaltenen Daten der nahezu 9000 Aufnahmen werden diskutiert. Die Häufigkeit des Auftretens von Einzelteilchen u. von Elektronenschauern in Höhen von 800, 14100 u. 30000 Fuß wird verglichen. Ausführlich erörtert werden Beispiele schwer ionisierender Teilchen u. Kernumwandlungen. Verglichen werden direkte Energiemessungen kosm. Strahlenteilchen bei 30000 Fuß mit ähnlichen Messungen in Meereshöhe. Sehr sorgfältig ist die Deutung der Natur der Einzelteilchen (ob Elektron, Meson oder Proton) vorgenommen worden. Durch Best. der Krümmungen der Bahnkurven in dem Magnetfeld konnte man feststellen, daß bis zu $\frac{1}{3}$ die Teilchen aus Protonen u. der Rest aus Mesonen bei 30000 Fuß Höhe bestehen im Gegensatz zu Beobachtungen in Meereshöhe mit verschwindender Protonenzahl. (Rev. mod. Physics 20, 334—49. Jan. 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) 333.100

A. T. Biehl, R. A. Montgomery, H. V. Neher, W. H. Pickering und W. C. Roesch, *Neue Untersuchungen des Breiteneffektes kosmischer Strahlen in großen Höhen*. (Vgl. C. 1949. I. 1206) In Fortsetzung früherer Verss. haben Vff. mit einem verbesserten GEIGER-Zählerteleskop eine Reihe von Ballonflügen im Aug. u. Sept. 1947 an 7 Stationen von San Antonio in Texas (38,5° N) bis Saskatoon in Canada (60,0° N) durchgeführt. Die Achse der Teleskope war in allen Fällen senkrecht gerichtet. Es war Sorge getragen, daß die Ergebnisse möglichst unabhängig von dem einzelnen Meßgerät waren. Zwei Flüge wurden von jeder der 7 Stationen ausgeführt in einem Abstand von mehreren Tagen. Ihre Ergebnisse waren im allg. nicht übereinstimmend. Ebenfalls wurde kein monotonen Anwachsen der Strahlung mit zunehmender Breite beobachtet. Einwandfrei nachgewiesen wurden ziemlich große Schwankungen der Anteile der kosm. Strahlen der niedrigeren Energie in großen Höhen. Einige Gründe für diese Schwankungen werden diskutiert. (Rev. mod. Physics 20, 360—66. Jan. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 333.100

Marcel Schein, Victor H. Yngve und Henry L. Kraybill, *Die Ost-West-Unsymmetrie der harten Komponente der kosmischen Strahlung*. Die Ost-West-Unsymmetriemessungen von JOHNSON (C. 1939. II. 3238) ergaben bei einer Höhe über 5 cm Hg nur den Betrag von 7%. Daraus zog man den Schluß, daß die prim. Strahlung aus nahezu gleichviel positiven u. negativen Teilchen besteht. Auf Grund der Verss. von SCHEIN u. Mitarbeitern (C. 1942. I. 159) nahm man an, daß die Mehrzahl der Primärstrahlen aus Protonen besteht. ARLEY verband beide Ergebnisse in der Behauptung, daß die Primärstrahlen aus gleichviel positiven u. negativen Protonen bestehen. Vff. haben, um zu prüfen, ob die harte Komponente hauptsächlich durch positive Primärstrahlen erzeugt wird, die Ost-West-Unsymmetrie der Teilchen, die mehr als 22 cm Pb durchdringen können, über einen Breitenbereich von 27° 18' N bis 58° 30' N in Höhen zwischen 30000 u. 35000 Fuß gemessen. Bei einem Zenitwinkel von 45° wächst die Unsymmetrie von 1% am nördlichen Ende bis über 45% am südlichen Ende an. Weitere Messungen zeigen, daß die Unsymmetrie stark vom Zenitwinkel abhängt. Hierüber sind weitere Messungen geplant. Die für einen Zenitwinkel von 45° zwischen 27 u. 32° nördlicher Breite gemessene große Unsymmetrie von 46% stimmt generell mit der Theorie von LEMAITRE u. VALLARTA (Physic. Rev. [2] 49. [1936.] 719) überein, die besagt, daß alle diejenigen Primärstrahlen, die Mesonen von größerer Energie als $6 \cdot 10^8$ eV erzeugen, positiv geladen sind. (Physic. Rev. [2] 73, 928—29. 15/4. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Phys.) 333.100

T. Coor und G. A. Snow, *Ionisationskammer-Zersplitterungen in großen Höhen*. Ionisationskammern wurden in Ballons in Höhen gebracht, wo der Druck 1,5 cm Hg betrug. Die Häufigkeit der Zersplitterungen aller Größenordnungen von 0,8—20 mal dem Ionisationseffekt von $P_0\text{-}\alpha$ nahm bis zu der größten erreichten Höhe schnell zu. Für Zersplitterungen $> 2 P_0\text{-}\alpha$ entspricht die Zahl-Druck-Funktion einer exponentiellen Absorption in der Atmosphäre mit einer mittleren freien Weglänge von 160 g/cm². In dem Bereich 0,8 bis $2 P_0\text{-}\alpha$ ist die Zunahme mit der Höhe viel langsamer. Die durch Zersplitterungen $> 0,8 P_0\text{-}\alpha$ erzeugte Ionisation betrug bei einem Druck von 1,5 cm Hg 12% der Gesamtionisation. Die absol. Zahl ist in guter Übereinstimmung mit der in Flugzeugen photograph. fest-

gestellten Zahl der Sternproduktionen. Sehr naheliegend ist die Annahme, daß diese Zersplitterungen „Sterne“ sind u. eng verknüpft sind mit dem prim. Prozeß. (Physic. Rev. [2] 73. 1252. 15/5. 1948. Princeton Univ.) 333.100

A. T. Biehl, R. A. Montgomery, H. V. Neher, W. H. Pickering und W. C. Roesch, *Ein neues Kosmosstrahlenteleskop für große Höhen.* (Vgl. C. 1949. I. 1206) Ein Kosmosstrahlenteleskop, das eine Winkelaufslg. von nahezu $\pm 15^\circ$ hat, wird beschrieben. Der Abstand zwischen den beiden äußersten Auffangvorrichtungen, von denen jede 8 GEIGER-Zähler enthält, beträgt 1 m. Die Fläche einer jeden Vorr. beträgt rund $24 \times 24 \text{ cm}^2$. Alle Daten, einschließlich von Druck u. Temp., werden durch Übermittlungsgeräte am Boden registriert. Die erreichbaren Höhen liegen bei 85 000 Fuß. Der relative Wahrscheinlichkeitsfehler an der Spitze der Meßkurve beträgt ca. 1,5%. Zufallszählungen können fast vernachlässigt werden in allen Breiten u. Höhen, aber eine Korrektur, die sich auf den Verlust der Leistungsfähigkeit wegen der jedem Zähler innewohnenden Totzeit bezieht (Nichtansprechen bei sehr niedrigen u. sehr hohen Zählungsraten), ist notwendig. Eine absol. Best. der Intensität der kosm. Strahlen in der Vertikalrichtung wurde bei Pasadena durchgeführt, um die Ergebnisse so weit wie möglich unabhängig von der gebrauchten App. auszudrücken. (Rev. mod. Physics 20. 353—59. Jan. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 333.100

H. H. Klinger, *Über die Grundzüge einer Theorie der kosmischen Strahlung im Gebiet der HERTZschen Wellen.* Da die Theorien der kosm. Kurzwellenstrahlung, die entweder die „frei-frei-Übergänge“ von Elektronen in Protonenfeldern der interstellaren Materie als Ausgangspunkt der Strahlung ansehen oder (nach KIEPENHEUER) den Mechanismus der Strahlung auf in zeitlich veränderlichen Magnetfeldern der Sonnenflecken umlaufende Elektronen u. Protonen zurückführen, als unbefriedigend angesehen werden müssen, wird vermutet, daß mit den Kernfeldern der Atome eine Strahlung im Gebiete der HERTZschen Wellen verknüpft ist. Es wird angenommen, daß die mit kontinuierlichem Spektr. beim β -Zerfall auftretenden Neutrinos ihrerseits nach äußerst kurzer Lebensdauer in eine elektromagnet. Strahlung übergehen, die, wie nachgerechnet wird, gerade die kontinuierliche HERTZsche Strahlung ausmachen kann, die beobachtet wird. Mit dieser Auffassung würde sich der beobachtete enge Zusammenhang der kosm. Kurzwellenstrahlung mit der kosm. Ultrastrahlung zwanglos erklären. — Die Richtigkeit der Annahme könnte dadurch geprüft werden, daß in der Nähe starker β -Strahler, die im Brennpunkt eines HERTZschen Parabolreflektors angebracht werden, Rauschen im Mikrowellenspektr. nachgewiesen wird. (Funk u. Ton 3. 42—44. Jan. 1949.) 204.134

J. G. Bolton und G. J. Stanley, *Veränderliche Kurzwellenstrahlung aus dem Cygnus-Gebiet.* Im Bereich der kosm. Kurzwellenstrahlung von 100 Megahertz (Prüfungen auch bei 00, 86 u. 200 Megahertz) werden aus dem Cygnus-Gebiet veränderliche Impulse empfangen. Der Ursprungsort liegt bei R. A. 19 h 58 min 47 sec ± 10 sec; Dec. $+ 41^\circ 41' \pm 7'$; die Strahlenquelle sendet 2 Komponenten aus, von denen die eine konstante Intensität besitzt, die zweite beträchtliche zeitliche Variationen zeigt. Die Beobachtungen mit verschied. Frequenzen zeigen, daß die konstante Komponente ihre maximale Intensität bei ca. 100 Megahertz besitzt, während die variable Komponente mit abnehmender Frequenz eine wesentlich höhere Intensität aufweist u. auch die Periodendauer sich — ohne erkennbares Gesetz — verändert. — Die mutmaßliche Temp. des Strahlers von $4 \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{K}$ macht den therm. Ursprung der beobachteten Kurzwellenstrahlung im Cygnus-Gebiet zweifelhaft. (Nature [London] 161. 312—13. 28/2. 1948. Commonwealth of Australia, Council for Scientif. and Industrial Res., Dev. of Radiophysics.) 204.134

H. F. Willis, *Erdmagnetische Audiofrequenzschwankungen.* Erdmagnet. Störungen bei Frequenzen zwischen 5 u. 800 Megahertz werden im Anschluß an eine Arbeit von MENZEL u. SALISBURY (Nature [London] 161. [1948.] 91) laufend im Admiralty Res. Labor. registriert u. lassen auf Schwankungen der Horizontalkomponenten des Erdfeldes zwischen $6 \cdot 10^{-8}$ Gauß bei 5 Megahertz, abnehmend mit der Frequenz bis $4 \cdot 10^{-11}$ Gauß bei 800 Megahertz, schließen. In der Horizontalebene sind diese Schwankungen richtungsunabhängig. Die Vertikalkomponente zeigte möglicherweise wegen der in der Erde sich bildenden Wirbelströme oftmals sehr viel geringere Schwankungen. (Nature [London] 161. 887—88. 5/6. 1948. Teddington, Middlesex, Admiralty Res. Labor.) 319.134

J.O'Reilly und R.F.Christy, *Energieerzeugung in der Sonne.* Die von FOWLER u. HALL (Physik. Rev. [2] 74. [1948.] 1558.) beschriebenen Unters. zeigen, daß der Wirkungsquerschnitt für Protonen bei der Rk. $^{12}\text{C}(p,\gamma)^{13}\text{N}$ bei 100 keV ca. 100 mal größer als der bei der Berechnung der Energieerzeugung der Sterne gebrauchte ist. Unter der Annahme, daß der C-Zyklus für die Energieerzeugung der Sonne maßgeblich ist, muß die innere Temp. der Sonne viel kleiner sein als bisher angenommen wurde. Vorläufige Berechnungen ergeben einen

Wert von $15 \cdot 10^6$ °. Diese geringe Temp. ergibt zusammen mit den Stabilitäts- u. Helligkeitsgleichungen ein mittleres Mol.-Gew. von 0,6 u. eine Konz. der schweren Elemente von nur 1 Gew.-%. (Physic. Rev. [2] 74. 1559. 15/11. 1948. California, Inst. of Technol.) 286.134

Junior Gauzit und Paul Proisy, *Über die Bestimmung der stellaren Temperaturstufen durch visuelle Photometrie*. Vff. untersuchten die Farbtemp. von 146 Sternen verschied. Spektraltyps u. kleiner als vierter Größe. Jeder Stern wurde aus verschied. Zenitabständen an mehreren aufeinanderfolgenden Nächten beobachtet u. seine Temp. unmittelbar durch Vgl. mit einer Eichlampe abgeschätzt. Die Ergebnisse werden später veröffentlicht werden. Sterne AO (Klassifikation nach HARVARD) wurden zu $T = 17400^\circ \text{K} \pm 1000$ bestimmt, u. die Riesensterne des Typs KO zu $T = 4670^\circ \text{K} \pm 120$. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1431—32. 3/5. 1948.) 287.134

H. H. Klinger, *Der Einfluß der Atmosphäre gegenüber Mikrowellen*. Intensitätsmessungen an cm-Wellen bei der Ausbreitung in der Atmosphäre (7 km-Versuchsstrecke) ergaben: Im Gegensatz zu 8,6- u. 3,8 cm-Wellen werden 1,36 cm-Wellen von leicht dünnster Atmosphäre merklich absorbiert (Absorptionsstelle des Wassermol., VAN VLECK, Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 425). Regen hat auf 8,6 cm- keinen, auf 3,8 cm- schwachen u. auf 1,36 cm-Wellen sehr starken dämpfenden Einfl., der auf Streuung (STRATTON, Proc. I. R. E. 38. [1931.] 162) u. Dipolabsorption des W. (ESAU u. BÄZ, C. 1938. I. 817) zurückgeführt wird. (Z. Meteorol. 2. 314—16. Okt. 1948. Rostock, Physik. Inst.) 292.139

Hans Hendus, *Die Atomverteilung im flüssigen Quecksilber*. Die mit monochromat. CuK_α u. AgK_α -Strahlung ermittelte Röntgenstreuungintensitätskurve von fl. Hg bei 18° wird mit den bisher vorliegenden Ergebnissen verglichen. Die experimentelle Anordnung ist bereits (C. 1948. II. 934) beschrieben. Im fl. Hg ist der kleinste Atomabstand mit $3,0 \text{ \AA}$ genau so groß wie im Krystall. Auch der nächstfolgende Abstand im Gitter ($3,47 \text{ \AA}$) tritt in der Fl. auf. Die erste Koordinationszahl ist 6, also ebenso groß wie im Krystall, während im Abstand von $3,47 \text{ \AA}$ statt 6 nur 4 Atome sich befinden. Mit zunehmendem Abstand nimmt die Atomordnung in bezug auf ein beliebiges Zentralatom ab. In ca. 6 \AA befindet sich, in der Lage etwa zusammenfallend mit 2 benachbarten 12er Koordinationen im Krystall, ein Ordnungs- u. Dichtemaximum, während in noch größeren Abständen eine fast ungeordnete Atomverteilung vorliegt. (Z. Naturforsch. 3a. 416—22. Juli 1948. Stuttgart, KWI für Metallforsch., Inst. für Metallphys.) 236.142

L. G. Carpenter, L. J. C. Connell und A. B. Osborn, *Unterkühlung von Quecksilber*. Sehr reines Hg wurde in zwei evakuierbaren Pyrexgefäßen untergebracht; die Gefäße waren zwecks Abkühlung in Bohrungen eines Cu-Blockes gestellt. Bei Luftgegenwart betrug die Unterkühlung (U) $1-2^\circ$, im Vakuum ca. 12° , sofern das Hg vorher auf ungefähr 200° erhitzt worden war. Änderung der Atmosphäre bewirkt Änderung von U, jedoch mit Zeitverzögerung. Die durch eine bestimmte Behandlung hervorgerufene Änderung von U war bei beiden Gefäßen die gleiche, die Größe der U war jedoch verschieden. Die Größe der U blieb bei beiden Gefäßen tagelang konstant, d. h. auch die Unterschiede von U der beiden Gefäße blieben trotz ihrer ident. Behandlung gleichfalls bestehen. Der Krystallisationsbeginn trat in den Gefäßen nicht gleichzeitig auf, Erschütterungen lösten die Krystallisation nicht aus. (Nature [London] 163. 23. 1/1. 1949. Farnborough, Hants.) 205.142

F. Sauerwald und E. Osswald, *Über die röntgenographische Untersuchung schmelzflüssiger Metalle und Legierungen*. II. Mitt. Es werden Angaben über Röntgeninterferenzen an fl. Hg, Pb, Sn, Tl sowie Hg-Pb, Hg-Tl-Legierungen mitgeteilt. Aus der Abweichung der Periodenwerte für Hg unter Gas bzw. Vakuum wird auf die Beeinflussung der Flüssigkeitsstruktur durch diese Faktoren geschlossen. Aus der Streuung der Meßwerte für Legierungen dicht bei ihrem Schmelzpunkt wird die Annahme hergeleitet, daß sich bei geringen Temperaturänderungen wesentliche Änderungen in der Flüssigkeitsstruktur vollziehen. (Z. anorg. Chem. 257. 195—98. Nov. 1948. Halle (Saale), Univ., Inst. für physikal. Chem.) 244.142

Laura L. Sun und Kuan Han-Sun, *Absorption und Durchlässigkeit von Glas für Röntgenstrahlen*. Der „Massenabsorptionskoeff.“ u. die Durchlässigkeit von Gläsern für Röntgenstrahlen werden aus den entsprechenden Werten für die einzelnen glasbildenden Elemente theoret. berechnet. — Tabelle über die Massenabsorptionskoeff. von ca. 80 glasbildenden Oxyden für verschied. Wellenlängen, 6 Diagramme. — Aus den theoret. Unterss. geht hervor, daß PbO die am besten geeignete Glaskomponente für die Erzielung einer möglichst hohen Röntgenstrahlenabsorption ist, es ist jedoch für die Glasherst. prakt. nicht verwendbar. Am nächsten kommen ihm in dieser Beziehung GeO_2 u. B_2O_3 . (Glass Ind. 29. 686—91. 714. 716. Dez. 1948.) 121.143

G. O. Jones, *Altern von Glas*. Die Betrachtung von COX (C. 1949. I. 1331) über die Abweichung des Alterungsverlaufes des Glases vom MAXWELLSchen Gesetz stützt sich auf die Annahme einer progressiven Änderung der Zähigkeit, bedingt durch Änderung in Gleichgewichtsbedingungen unter Wrkg. vorhandener Kräfte. Vf. weist darauf hin, daß diese Erscheinung als „verzögerte elast. Effekte“ (delayed elastic effects) gedeutet werden kann. Unter diesem Gesichtspunkt würden auch diesbezügliche Verss. des Vf. betrachtet werden können. COX's Annahme wurde für die reversible verzögerte elast. Spannung zu einem formelmäßigen Ansatz der Art $\{1 - \exp(-t/\tau)\}$ führen, während für Glas der Ansatz $\{1 - \exp(-\sqrt{t/\tau})\}$ wahrscheinlich ist. S. M. COX weist in einer Nachschrift demgegenüber darauf hin, daß der Einfl. der Stabilisierung bzgl. der Temp. rätselhaft bleibt. Auch bei den JONESschen Unterss. unterblieb die Stabilisierung des Glases bzgl. der Temperatur. Bei seinen Biegeverss. treten Dehnung u. Kompression zugleich auf, so daß eine etwaige Temperaturstabilisation ohne Einfl. bleiben kann. Es sind ferner Gläser verschied. Zus. untersucht worden, so daß ein Vgl. nicht einwandfrei durchführbar ist. (Nature [London] 161. 813. 22/5. 1948.) 322.143

Joseph S. Lukesh, *Strukturphasen in dem Silicatglassystem: CaO·Na₂O·SiO₂*. Trägt man die Dichten von CaO·Na₂O·SiO₂-Gläsern graph. gegen die Verhältnisse Na/O u. Ca/O auf, so erhält man dreidimensionale Gebilde, deren Oberflächen aus Ebenen bestehen. Diese Ebenen werden durch gerade Linien begrenzt, welche rationale Zuss., die sogenannten „Strukturphasen“, verbinden. Die Daten lassen sich unter der Annahme deuten, daß die „Strukturphasen“ diejenigen Zuss. sind, in denen die Verhältnisse von Si-Atomen zu O-Atomen denen kristalliner Silicatstrukturtypen, wie Glimmer, Amphibol u. Pyroxen entsprechen. (Amer. Mineralogist 33. 76—83. Jan./Febr. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Geol., Crystallographic Labor.) 110.143

Ss. I. Gubkin, *Die Theorie der Deformierbarkeit als eine der wichtigsten Aufgaben der Rheologie des festen Körpers*. Die Rheologie, die sich aus einem mathemat., einem physikal. u. einem physikal.-chem. Zweig zusammensetzt, hat die Grundbedingungen des Verh. eines Körpers unter Belastungen zu ermitteln; abweichend von der amerikan. Anschauung sieht Vf. die Hauptursache aller rheolog. Prozesse in der Entfernung der Atome aus ihrer Ruhelage. Nach eingehender Definition der Begriffe Plastizität, Brüchigkeit, zähe bzw. spröde Zerstörung usw. untersucht Vf. die Faktoren, aus denen sich die Deformationskoeff. zusammensetzen, die ihrerseits wieder zu komplexen integralen Koeff. vereinigt werden können, z. B. Struktur-Temperaturkoeffizient. Aus entsprechenden Diagrammen lassen sich die physikal. Bedingungen ablesen, unter denen ein Stoff plast. oder brüchig ist. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1948. 51—59. März/April.) 496.145

Per-Olov Löwdin, *Quantenmechanische Berechnung der Kohäsionsenergie, des Ionenabstandes und der elastischen Konstanten einiger Ionenkristalle*. In der Ein-Elektronnäherung kann durch Lsg. der FOCKSchen Gleichung für das gesamte Gitter mit Wellenfunktionen vom HEITLER-LONDONSchen Typus ein Ionenkristall behandelt werden. Vf. entwickelt eine erste Näherung u. gebraucht als Wellenfunktion für ein Elektron eine orthogonalisierte Zusammenstellung von linearen Kombinationen von HARTREE-Funktionen der freien Ionen. Es lassen sich dann exakte Ausdrücke für die Kohäsionsenergie des Kristalls ableiten. In Anwendung der Theorie werden Kohäsionsenergie, Gitterkonstante u. elast. Konstanten für LiCl, NaCl u. KCl mit den experimentellen Werten verglichen u. in leidlicher Übereinstimmung gefunden. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 35. Nr. 9. 1—10. April 1948.) 388.145

Per-Olov Löwdin, *Quantenmechanische Berechnungen der Kohäsionsenergie, des Ionenabstandes und der elastischen Konstanten einiger Ionenkristalle*. II. Mitt. *Die elastischen Konstanten c_{12} und c_{44}* . (I. vgl. vorst. Ref.) Aus dem quantenmechan. Ausdruck für die Kohäsionsenergie eines willkürlich gestalteten Gitters werden die elast. Konstanten als partielle Ableitungen zweiter Ordnung in bezug auf die Komponenten der Spannung abgeleitet. Im einzelnen werden nur flächenzentrierte kub. Kristalle behandelt. Es ergeben sich verschied. Werte für c_{12} u. c_{44} . Diese Abweichung von den CAUCHY-Relationen hängt von einem Glied in der Kohäsionsenergie ab, das formal dem Potential einer Vielkörperkraft entspricht. Die elast. Konstanten werden für LiCl, NaCl, KCl, LiF, NaF u. KF berechnet. Ein Vgl. mit den Experimenten zeigt, daß das Vorzeichen von $c_{12}-c_{44}$ richtig ist, jedoch sind die theoret. Werte von c_{44} etwas zu hoch u. diejenigen von c_{12} etwas zu klein. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 35. Nr. 30. 1—18. Sept. 1948. Upsala, Univ. of Upsala, Inst. of Mechanics and Theoret. Physics.) 388.145

Kathleen Lonsdale, *Schwingungsamplituden von Atomen in kubischen Kristallen*. Es wurde zunächst eine Gleichung abgeleitet zur Berechnung der mittleren quadrat. Ampli-

tuden von Atomschwingungen unter der Voraussetzung, daß die DEBYE'sche charakterist. Temp. bekannt ist. Mit Hilfe dieser Gleichung wurden die Quadratwurzeln der mittleren Quadrat. Amplituden für die folgenden kub. Elemente u. Verb. berechnet u. tabellar. angegeben: *Pb, Ca, Sr, Al, Ag, Au, Cu, Pd, Pt, Ir, K, Na, α -Fe, Ta, Cr, Mo, W, Diamant, Ge, Sn, NaF, NaCl, NaBr, NaJ, KF, KCl, KBr, KJ, RbF, RbCl, RbBr, RbJ, CsF, CsJ, AgJ, LiH, LiD, PbS, Zinkblende, FeS₂, CaF₂, u. NaClO₃*. Hierauf wurde die räumliche Verteilung der durch die Wärmeschwingungen bedingten atomaren Verschiebungen aus den elast. Konstanten berechnet für *Pb, Al, Ag, Au, Na, α -Fe, W, Diamant, NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ, PbS, Zinkblende, FeS₂, CaF₂, u. NaClO₃*. Es wird auf die Beziehungen hingewiesen, die bestehen zwischen den Amplituden reiner longitudinaler u. transversaler durch die Würfelkanten, Flächendiagonalen u. Würfeldiagonalen fortschreitenden Wellen u. den Strukturen dieser Krystalle. Aus den Daten wurde die Intensität des diffusen Streuvermögens im reziproken Raum hergeleitet u. mit den experimentellen Ergebnissen monochromat. LAUE-Diagramme verglichen. (*Acta crystallogr.* [London] 1. 142 bis 149. Juli 1948. London, Univ. Coll.) 110.145

D. Harker und J. S. Kasper, *Bestimmung der Phasen von Fourier-Koeffizienten direkt aus Krystallbeugungsdaten*. (Vgl. C. 1948. II. 934) Es wird gezeigt, daß die Anwendung der Ungleichungen von SCHWARZ u. CAUCHY auf die Formeln zur Berechnung von F_{hkl} aus der D. der streuenden Materie u. den Atompositionen in einem Krystall zu Beziehungen zwischen den Größen einiger F_{hkl} u. den Vorzeichen oder Phasen anderer führt. Diese Beziehungen haben die Form von Ungleichheiten, die sich mit der Symmetrie des betrachteten Krystalls ändern. Es wird eine Tabelle der einfachsten Ungleichheiten angegeben, die anwendbar ist auf Krystalle, welche die einfachen Symmetrieelemente besitzen. (*Acta crystallogr.* [London] 1. 70—75. Mai 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) 110.146

J. Gillis, *Die Anwendung der Harker-Kasper-Methode der Phasenbestimmung*. An Hand einiger Beispiele (Oxalsäuredihydrat u. PCl_6) erörtert Vf. die Anwendung der Meth. der Ungleichheiten von HARKER u. KASPER (vgl. vorst. Ref.) auf die Best. der Phasen einiger Strukturaktoren. (*Acta crystallogr.* [London] 1. 174—79. Sept. 1948. Reihvoot, Weizmann Res. Inst., Dep. of Applied Math.) 110.146

E. G. Cox und D. W. J. Cruickshank, *Die Genauigkeit von Elektronendichtediagrammen in der Röntgenstrukturanalyse*. Mathemat. Behandlung des Problems. Als Beispiel wird die Best. der Länge der zentralen C—C-Bindung im Dibenzyl angeführt. (*Acta crystallogr.* [London] 1. 92—93. Mai 1948. Leeds, Univ., Chem. Dep.) 110.146

G. E. Bacon, *Bestimmung der Elementarkörperdimensionen von nichtkubischen Substanzen*. Es wird eine graph. Meth. zur Best. der Elementarkörperdimensionen von nicht kub. Substanzen beschrieben. Das Prinzip der Meth. ist, daß die zu untersuchende Substanz mit etwas kub. Substanz gemischt wird, die so ausgewählt wird, daß ihre Linien die der zu untersuchenden Substanz nicht überlappen. Extrapolation der berechneten d-Werte für jede der kub. Linien erlaubt die Best. eines Korrektionsfaktors für jede Stelle des Films. Diese Korrektur kann dann auf den gemessenen Netzebenenabstand jeder Linie der nichtkub. Substanz angewandt werden. Als Beispiel wird die Best. der Gitterdimensionen von BeO bei Zumischung von NaCl gebracht. (*Acta crystallogr.* [London] 1. 337. Dez. 1948. Harwell, Didecot, Atomic Energy Res. Establishment.) 110.146

F. Ebert, *Zahlentheoretische Zusammenhänge zwischen Gitterstrukturen und quadratischen Formen von Debye-Scherrer-(Hull)-Diagrammen kubischer Symmetrie*. Tabellentheoret. Überlegungen. (*Acta crystallogr.* [London] 1. 338—39. Dez. 1948. Drütte I über Braunschweig, Materialprüfanstalt Watenstedt, Reichswerke A. G. für Erzbergbau u. Eisenhütten Watenstedt-Salzgitter.) 110.146

H. Lipson und C. A. Taylor, *Eine photoelektrische Anordnung zur Auswertung von Strukturaktoren*. Kurze Beschreibung der Anordnung. (*Acta crystallogr.* [London] 2. 130. April 1949. Manchester, Coll. of Technol., Phys. Dep.) 110.146

J. W. Jeffery, *Krystallorientierung durch Röntgenstrahlen*. Es wird theoret. u. prakt. eine Meth. beschrieben, mit der es möglich ist, einen Krystall, der bei der ersten Aufnahme keine erkennbaren Schichtlinien lieferte, in günstigen Fällen mit einer Genauigkeit von 0,05° einzujustieren. (*Acta crystallogr.* [London] 2. 15—21. März 1949. London, Univ., Birkbeck Coll., Res. Labor.) 110.146

James W. Edwards, Rudolph Speiser und Herrick L. Johnston, *Röntgenhochtemperaturbeugungskamera*. Die entwickelte Röntgenbeugungskamera enthält einen hochfrequent-induktiv geheizten, dünnwandigen Ofen (Graphit, Ta, Mo, W), in welchem das stab-

förmige Präp. auf 3000° K erhitzt werden kann. Ofen u. Präp. rotieren u. sind durch wassergekühlten Cu-Mantel mit Strahlungsschlitzen abgeschirmt. Thermostasierung auf $\pm 0,2\%$. Temperaturmessung mit Glühfadenpyrometer. Gelungene Probeaufnahmen an Mo bei 2500° K wurden mit 2std. Expositionszeit erzielt. (Physic. Rev. [2] 73. 1251. 15/5. 1948. Ohio State Univ.) 277.146

Pieter J. G. de Vos, *Die Benutzung des „Fly's Eye“-Apparates zur Untersuchung von Kristallstrukturen mit Atomen von verschiedenem Streuvermögen.* Der zuerst von BRAGG (C. 1946. I. 297) angegebene u. von STOKES (Proc. phys. Soc. 58. [1946.] 306) verbesserte App. zur photograph. Wiedergabe von Kristallstrukturen wurde vom Vf. auf verschied. Strukturen (NaCl, Pyrit u. Diopsid) angewandt. Die Theorie des App. wird ausführlich auseinandergesetzt. (Acta crystallogr. [London] 1. 118—23. Juli 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallogr. Labor.) 110.146

P. M. de Wolff, *Vielfach-Guinierkameras.* Beschreibung der Kameras. (Acta crystallogr. [London] 1. 206—11. Sept. 1948. Delft, Techn. Phys. Dienst T. N. O. en T. H.) 110.146

G. F. Komowski, *Ein einfaches Modell eines Röntgenspektrographen mit gebogenen Kristall und dessen Herstellung.* Beschreibung der Herst. eines Röntgenspektrographen zu Analysen nach CAUCHOIS (der App. kann auch nach dem Verf. von JOHANN arbeiten unter Anbringung kleiner Änderungen). Die Hauptschwierigkeit (Herst. u. Aufstellung eines Muscovit-Glimmerplättchens 40×15 mm) wird ausführlich beschrieben u. illustriert. Die gebauten App. gaben bei $R = 185$ mm eine Lineardispersion von 26,6 XE/mm u. damit eine genügend klare Trennung von $\text{CuK}\alpha_1$ u. $\text{CuK}\alpha_2$. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 59—63. Jan. 1948. Staatl. Inst. für seltene u. geringe Metallvorkommen.) 261.146

M. A. Rumsch, *Über Elektronenbeugung in „gekrümmten“ Glimmerplättchen.* Aus 8 Elektronenbeugungs-KIKUCHI-Aufnahmen von Glimmerplättchen ist die Verschiebung des Intensitätsmaximums von Flecken mit kleineren Diffraktionswinkeln nach solchen mit größeren zu erkennen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 289 bis 294. März 1948.) 421.146

G. Möllenstedt, *Kinematographie und vollautomatische Serienaufnahmen schnellveränderlicher Elektroneninterferenzen.* Vf. berichtet über verschied. Methoden zur Herst. von Serienaufnahmen u. der Kinematographie schnell veränderlicher Elektroneninterferenzen. a) Um die Benutzung von Schmalfilmen in Elektronenbeugungsapp. zu ermöglichen, wurde die Mikrointerferentechnik entwickelt, bei der auf AGFA-Mikratplatten mit bes. feinem Korn Kleindiagramme von nur 5 mm Durchmesser erzeugt werden. Die Elektronenintensität des Beugungsbildes wurde durch Einführung des FRAUENHOFERschen Strahlenganges erhöht. Spätere opt. Vergrößerung ermöglicht dann die genaue Beobachtung der Beugungsbilder. b) Eine Abwandlung des beschriebenen Verf. arbeitet mit einer opt. Kamera außerhalb des Vakuumgefäßes, wobei das Beugungsbild auf einem strukturlosen Leuchtschirm aus Uranglas erzeugt wird. Die techn. Einzelheiten der entwickelten Aufnahmegerate werden dargestellt u. einige Aufnahmeserien wiedergegeben. (Optik [Stuttgärt] 3. 68—74. 1948. Heidenheim.) 251.146

A. B. Schechter, Ss. S. Roginski und Ss. W. Ssacharowa, *Elektronenmikroskopische Struktur von frisch aus Lösungen erhaltenen Niederschlägen.* Die submkr. Struktur frischer, sowohl leicht- wie schwerlös. Ndd. wird elektronenmkr. photographiert u. untersucht (AgCl , BaCr_2O_7 , BaSO_4 , CuCr_2O_7 , PbCl_2 , MnO_2 , ZnS , NaCl , KCl , NaNO_3). Die Ndd. wurden teils direkt auf dem Kolloidumfilm erzeugt, teils nach vorherigem Ausfällen u. Waschen auf den Film gebracht. Es konnte gezeigt werden, daß bei rasch erfolgtem Ausfällen von schwer lös. Ndd. die prim. Teilchen letzterer in einer abgerundeten Form vorliegen, die in sek. netzförmige poröse Aggregate übergehen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 205 bis 207. März/April. Inst. für phys. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.146

James W* McBain und Sullivan S. Marsden jr., *Die strukturellen Typen von wässrigen Systemen von oberflächenaktiven Substanzen und ihre charakteristischen Röntgenbeugungseffekte.* Vf. unterteilen wss. Systeme von oberflächenakt. Substanzen zunächst in zwei gesonderte Phasen, u. zwar in anisotrope oder flüssig-kristalline Phasen (I) u. in rein isotrope Lsgg. (II). I kann weiter in lamellare u. faserige Teilchen unterteilt werden. Die Unterscheidung zwischen beiden erfolgt durch Röntgenuntersuchung. Der lamellare Typ der prim. koll. Teilchen, wie er bereits häufiger von MCBAIN untersucht worden ist, besteht aus einer Doppellage von Seite an Seite liegenden, dichtest gepackten Moll. mit ihren hydrophilen Teilen Ende zu Ende, so daß alle hydrophilen Enden an der äußeren Oberfläche der Lamelle liegen. Die Dicke dieser MCBAIN-Micelle ist daher gleich der

doppelten Länge der oberflächenakt. Moll., multipliziert mit einem Faktor $\sin \beta$, wo β den Neigungswinkel der Moll. innerhalb der Schicht bedeutet. Den lamellaren Typ kann man nun seinerseits wieder unterteilen in einen ausdehnungsfähigen u. einen nicht ausdehnungsfähigen Typ. Bei dem ersten nimmt der lange Netzebenenabstand bei Zufügen von W. zu. Es wird angenommen, daß das W. in Schichten gleicher Dicke zwischen die MCBAIN-Micellen eintritt. Die Struktur besteht dann aus einer bimol. Schicht von oberflächenakt. Substanz + einer Schicht Wasser. Bei dem nicht ausdehnungsfähigen Typ ändert sich der lange Netzebenenabstand nicht bei Verdünnung. In diesem Fall tritt das W. zwischen die oberflächenakt. Moll. innerhalb der Schicht der oberflächenakt. Moleküle. Der faserige Typ besteht aus langen Fasern, die hexagonal in bezug zueinander angeordnet sind mit W. zwischen ihnen. Die Dimensionen der faserigen Micellen sind nicht bekannt. Man nimmt an, daß sie stark verlängerte Ellipsoide von kreisförmigem oder ellipt. Querschnitt bilden. — II kann man in drei Typen unterteilen, entsprechend der Art der Micellen, die darin enthalten u. wie sie aus den Röntgenunterss. nachweisbar sind. Diejenigen, die lamellare Micellen vom Typ HESS enthalten, können sowohl große wie auch kleine Netzebenenabstände geben, wobei die großen Netzebenenabstände bei Verdünnung größer werden; ein zweiter Typ gibt nur kurze Netzebenenabstände. Andere isotrope Lsgg., die zweifellos vollständig koll. sind, sowie alle genügend verd. Lsgg., geben kein Röntgenbeugungsdiagramm. (Acta crystallogr. [London] 1. 270—72. Nov. 1948. Stanford, Univ. of California.) 110.147

E. G. Steward, *Die Messung kleiner Unterschiede zwischen Gitterabständen von zwei festen Lösungen*. Die vorgeschlagene Meth. besteht darin, ein Diagramm der beiden festen Lsgg. auf einem Film anzufertigen. Die kleinen Verschiebungen zwischen Paaren von Reflexionen bei hohen Winkeln ergeben einen Linienverbreiterungseffekt. Dieser ist mit einem Mikrophotometer meßbar u. kann in eine Gitterabstanddifferenz umgewertet werden. In der Praxis verfährt man so, daß man ein Diagramm der festen Lsg. A oder B, sowie eines Gemisches gleicher Mengen A + B herstellt. Mikrophotometr. Auswertung z. B. eines $\alpha\alpha_2$ -Dubletts vom großen BRAGG-Winkel ergibt bei der Aufnahme A oder B eine Kontrolllinienbreite. Aus dieser u. der auf dem Film des Gemisches gemessenen Linienbreite erhält man die Linienverbreiterung, die durch die Differenz der Gitterabstände bedingt ist. In einem Probebeispiel wurde eine Differenz der Gitterabstände von 0,0003 Å bestimmt. (Acta crystallogr. [London] 1. 339. Dez. 1948. Wembley, General Electric Co., Res. Labor.) 110.147

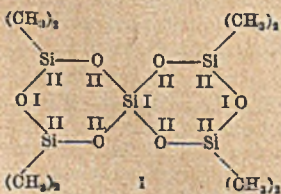
Te-Yen Sun und Sheng-Lin Ch'ü, *Röntgenbeugungsdiagramme von einem Steinsalzkrystall unter Druck*. Es wurden LAUE-Aufnahmen hergestellt von einem Steinsalzkrystall, bei welchem Drucke von 0,51—2,44 kg/mm⁻² auf eine der natürlichen Spaltflächen u. senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl ausgeübt wurden. Bei einem Druck von 0,51 kg/mm⁻² traten noch keine Veränderungen gegenüber den Aufnahmen eines unbelasteten Krystalls auf. Bei Erhöhung des Druckes auf 1,15 kg/mm⁻² trat eine Verlängerung der Interferenzen in nahezu kreisförmige Bogen ein mit Ausnahme einer Ecke der Photographie, wo die Interferenzen kürzer wurden. Dieser Typ der Verlängerung war bisher noch nicht beobachtet worden. Bei schrittweiser Erhöhung des Druckes trat zunächst eine weitere Verlängerung der Interferenzen ein, die jedoch später nur noch sehr gering war. Aufspaltung der Flecken in Komponenten erfolgte bei einem Druck von 1,46 kg/mm⁻², zusätzlich wurde bei 2,13 kg/mm⁻² eine radiale Verbreiterung der Interferenzen beobachtet. Bei noch weiterer Erhöhung des Druckes verbreiterten sich die Interferenzen noch mehr u. nahmen dreieckige Form an. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß sich der Krystall nicht gleichförmig mit Zunahme des Druckes deformiert; ein gewisser Typ der Deformation tritt plötzlich auf, wenn der Druck einen krit. Wert erreicht; weitere Erhöhung des Druckes hat keinen Einfl. mehr auf diesen Deformationstyp. Der Krystall unterliegt demnach zwei Deformationsstufen bei den verschied. Drucken. Weitere Aufnahmen ergaben dann noch, daß die Deformation plast. Natur ist. Die erste Deformationsstufe läßt sich erklären durch eine einfache Biegung des Krystalls um eine feste Achse, die nahezu senkrecht zur größten Oberfläche des Krystalls verläuft. Die zweite Deformationsstufe ist kompliziert u. konnte im einzelnen noch nicht erklärt werden; sie besteht vielleicht aus Biegungen um Achsen parallel zur größten Achse oder um unter kleinen Winkeln zu ihr geneigten. (Acta crystallogr. [London] 1. 135—37. Juli 1948. Peiping, China, Yenching Univ., Dep. of Phys.) 110.147

R. E. Rundle, *Eine neue Deutung von Verbindungen mit Zwischengitterplätzen — Metallcarbide, -nitride und -oxyde der Zusammensetzung MX*. Es ist bekannt, daß eine große Anzahl von Metallen mit H, B, C, N u. gelegentlich auch mit O metallähnliche Phasen bilden. Die metall. Eig. dieser Verb. oder Phasen beziehen sich auf Elektronenleitfähigkeit, hohe therm. Leitfähigkeit u. Metallglanz, nicht aber auf Dehnbarkeit u. Hämmer-

barkeit. Nach HÄGG kann man diese Phasen auffassen als feste Lsgg. mit den leichten Elementen auf Zwischengitterplätzen des Metallgitters. An Hand der bekannten Literaturdaten wird gezeigt, daß fast alle Monocarbide, Mononitride u. Monoxyde, die metall. Charakter haben, NaCl-Struktur besitzen. Es handelt sich hauptsächlich hierbei um Verb. mit Metallen der 3., 4. u. 5. Gruppe. Diese Phasen mit Zwischengitterplätzen kann man auffassen als Elektronendefizitstrukturen, in denen das Nichtmetall mehr Bindungen bildet als es Bindungsbahnen besitzt. Es wird angenommen, daß hybride sp-Bahnen zusammen mit p-Bahnen durch das Nichtmetall benutzt werden bei den Bindungen an das Metall. Eine einzelne p-Bahn wird benutzt, um zwei Bindungen unter einem Winkel von 180° zu bilden; die zwei Bindungen oder Halbbindungen enthalten nur ein Elektronenpaar. Resonanz von sp- u. p-Bindungen führt zu oktaedr. Bindung des Nichtmetalls. Der Begriff der Halbbindungen wird benutzt, um die Struktur, Härte, Sprödigkeit, Leitfähigkeit u. die hohen Schmelzpunkte der Phasen mit Zwischengitterplatzbesetzung mit NaCl-Struktur zu erklären. Die Bindungslängen entsprechen diesem Bild. Die Bedingungen zur Bldg. von Halbbindungen werden diskutiert u. es wird geschlossen, daß sie gebildet werden können zwischen den Nichtmetallen H, B, C, N u. möglicherweise O mit den weniger elektropositiven Metallen der A-Gruppe, wobei unter Metallen der A-Gruppe solche Elemente verstanden werden, die mehr stabile Bindungsbahnen besitzen als Valenzelektronen. Die Entfernungen Metall-Nichtmetall in den Phasen mit Zwischengitterplatzbesetzungen stimmen gut überein mit den nach der PAULINGschen Regel zu erwartenden Entfernungen für $\frac{2}{3}$ - oder $\frac{1}{2}$ -Bindungen. (Acta crystallogr. [London] 1, 180—87. Sept. 1948. Ames, Iowa, State Coll., Inst. for Atomic Res. and Dep. of Chem.) 110.147

L. Pauling und A. M. Soldato, *Die Natur der Bindungen in Einkristallen FeSi und verwandten Kristallen*. Erneute röntgenograph. Unters. von FeSi-Einkristallen ergab eine Bestätigung der bekannten Struktur. Raumgruppe ist $T^4-P 2_1 3$ mit $a = 4,489 \pm 0,005$ Å. Es liegen je 4 Fe- u. Si-Atome in $(x x x; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x; \bar{x})$ mit $x_{Fe} = 0,1370 \pm 0,0020$ u. $x_{Si} = 0,842 \pm 0,004$. Die Liganden eines jeden Fe-Atoms in FeSi sind 7 Si-Atome in Abständen von 2,29 Å (1), 2,34 Å (3) u. 2,53 Å (3), ferner 6 Fe-Atome in 2,75 Å Entfernung. Berechnet man die entsprechenden Bindungszahlen unter Annahme n. Einfachbindungsradien von 1,165 Å für Fe u. 1,173 Å für Si, so erhält man 1,21, 1,00, 0,50 u. 0,20. Die Summe dieser Werte für die durch ein Fe-Atom gebildeten Bindungen ist 6,91, welche stark von dem erwarteten Wert 5,78 abweicht. Jedes Si-Atom ist von 7 Fe-Atomen in 2,29 Å (1), 2,34 Å (3) u. 2,52 Å (3) umgeben; die entsprechenden Bindungszahlen sind 1,21, 1,00, 0,50 u. 0,19, die berechnete Valenz von Si demnach 6,85; sie ist damit sehr viel größer als der n. Wert 4. Weitere Betrachtungen unter Zugrundelegung der Resonanzvalenzbindungstheorie der Metalle von PAULING (Nature [London] 161. [1948.] 1019) führten zu dem folgenden Bild: Das Si-Atom benutzt eine seiner 4 tetraedr. sp³-Bindungsbahnen zur Bldg. einer Einzelbindung ohne Resonanz mit einem Fe-Atom in 2,29 Å; bei den anderen drei Bahnen besteht Resonanz zwischen den 3 Fe-Atomen in 2,34 Å u. den drei in 2,52 Å, wobei die letzten drei um den Faktor $\frac{1}{2}$ weniger begünstigt werden, wahrscheinlich wegen ihrer nicht ausreichenden Beziehung zu den Tetraederrichtungen. Das Fe-Atom andererseits in FeSi ist sechswertig. Es benutzt vier seiner Bahnen zur Bldg. von Bindungen mit den 7 umgebenden Si-Atomen — eine Einfachbindung, drei $\frac{2}{3}$ -Bindungen u. drei $\frac{1}{3}$ -Bindungen — u. zwei der übrigbleibenden Bahnen u. die entsprechenden Valenzelektronen zur Bldg. von sechs $\frac{1}{3}$ -Bindungen mit 6 benachbarten Fe-Atomen. Die bei den Bindungen mit Si beteiligten Bahnen sind im hybriden Charakter verschieden, von denen, die bei den Bindungen mit dem Fe beteiligt sind; sie besitzen zwischen 45 u. 53% d-Charakter, während die Bindungen mit Fe nur 31% d-Charakter besitzen. Die metall. Bahn hat im wesentlichen denselben hybriden Charakter, 34% d, wie die Bindungsbahn mit dem kleinsten d-Charakter. Ähnliche Verhältnisse liegen bei CrSO, MnSi, CoSi u. NiSi vor. (Acta crystallogr. [London] 1, 212—16. Sept. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. of Chem.) 110.147

Walter L. Roth und David Harker, *Die Kristallstruktur von Octamethylspiro-[5.5]-pentasiloxan: Rotation um die Silicium-Sauerstoff-Ionenbindung*. Octamethylspiro-[5.5]-pentasiloxan (I) krist. aus Toluol in nadelförmigen Kristallen. LAUE-Diagramme ergaben die Symmetrieklasse $4/m m m$. Aus Schwenk- u. Drehkristallaufnahmen ergaben sich die Dimensionen der tetragonalen Zelle zu $a = 14,09 \pm 0,03$ Å, $c = 10,18 \pm 0,03$ Å. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist $D_{4h}^2 - I 4/amd$. Die Struktur wurde mit Hilfe von PATTERSON u. FOURIER-Analysen aufgeklärt. In dem Gitter liegen 4 Si_I (Bezeichnung s. oben) in 4(a), 8 O_I in 8(e) mit $z = 0,326$, 16 Si_{II} in 16(h) mit $x = 0,107$,



$z = 0,255$, 16 O_{II} in 16(h) mit $x = 0,093$, $z = 0,098$ u. 32 CH₃ in 32(i) mit $x = 0,107$, $y = 0,178$, $z = 0,307$. In dem Gitter liegen die Si_{II}- u. O_{II}-Atome auf wechselseitigen senkrechten vertikalen Spiegelebenen u. die Si₅-Atome haben die Punktsymmetrie $\bar{4}2m$. Die sechsgliedrigen Si—O-Ringe sind planar mit dem mittleren Si—O-Abstand 1,64 Å; es ist dies der gleiche Abstand wie im Quarz u. den Silicaten, doch erheblich kürzer als der Wert von 1,83 Å, den man als Summe der kovalenten Radien von Si u. O erhält. Das zentrale Si-Atom ist tetraedr. von 4 O-Atomen umgeben. Die Methylgruppen sind unter dem Tetraederwinkel an das Si gebunden; der Si—C-Abstand von $1,88 \pm 0,03$ Å ist nur wenig kleiner als die Summe der kovalenten Radien von Si u. C mit $1,94$ Å. Diese Kürzung ist vielleicht durch einen geringen ion. Beitrag zu der Si—C-Bindung zu erklären. (Acta crystallogr. [London] 1. 34--42. März 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) 110.147

A. F. Wells, *Gegabelte (bifurcated) Wasserstoffbindungen*. Vf. wendet sich krit. gegen die von ROGERS u. HELMHOLZ (C. 1941. I. 3479) angegebene Struktur von α -HJO₃, in der sie „gegabelte“ O—H—O-Bindungen angenommen hatten. α -HJO₃ ist rhomb. mit 4 Moll. in der Zelle. In der Zelle sind daher dreimal je vier O-Atome (O₁, O₂, O₃) enthalten. Die nächsten Nachbarn der Atome sind die folgenden: J—3O in 1,80, 1,81 u. 1,89 Å, die eine pyramidale JO₃-Gruppe bilden u. 3 weitere O-Atome in 2,45, 2,70, 2,90 Å, die mit den ersten 3 Atomen zusammen eine verzerrte oktaedr. Anordnung bilden. O₁ hat 3 O-Atome in 2,78 Å, andere in 2,90 Å oder mehr, O₂ 4 O-Atome in 2,78 Å, andere in 3,10 Å oder mehr u. O₃ 3 O-Atome in 2,78 Å u. andere in 2,90 Å oder mehr. Zwei der nächsten O-Nachbarn jedes O-Atoms sind zwei, die zu der gleichen JO₃-Gruppe gehören, innerhalb der der Abstand O—O 2,78 Å ist; dies ist der gleiche Abstand wie die kürzesten Abstände zwischen 2 O-Atomen verschied. JO₃-Gruppen. ROGERS u. HELMHOLZ (vgl. l. c.) betrachten nun alle die letzteren (vier pro JO₃-Gruppe) als H-Bindungen u. beschreiben sie als „gegabelt“, da doppelt so viele Bindungen vorhanden als H-Atome verfügbar sind. Vf. sieht diese Deutung als nicht richtig an. Bei Unterss. der Struktur der ebenfalls rhomb. kristallisierenden H₂SeO₃ findet Vf. eine sehr ähnliche H-Bindung. Dieser strukturelle Typ ist immer dann zu erwarten, wenn in Säuren das Verhältnis H:O = 2:3 ist, aber nicht für H:O = 1:3. Nimmt man im Gitter von α -HJO₃ verzerrt oktaedr. JO₆-Gruppierung an mit drei schwachen Sekundärbindungen des J-Atoms, dann zeigt sich, daß zwei der vier „gegabelten“ H-Bindungen jeder JO₃-Gruppe Kanten der JO₆-Koordinationsgruppe sind. (Acta crystallogr. [London] 2. 128—29. April 1949. Manchester, Imperial Chemical Industries, Dyestuffs Div., Res. Laborr.) 110.147

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

H. v. Steinwehr, *Denkschrift über die Einführung neuer elektrischer Einheiten. Über den Ersatz der internationalen elektrischen Einheiten durch das Maßsystem von Giorgi unter Beibehaltung des Wertes für das internationale Ohm*. Vf. nimmt zu der Frage Stellung, wie wohl am besten die Bestimmungen über die Grundeinheiten u. die Entscheidungen bzgl. der elektr. Einheiten (absol. oder internationale) getroffen werden sollten. Nach teils histor., teils krit. Ausführungen über das absol. u. GIORGISCHE Maßsystem wird empfohlen, „das GIORGISCHE Syst. zu wählen, das ja das absol. Maßsystem mit dem Zusatz beibehält, daß als vierte Dimension der elektr. Widerstand u. als vierte Einheit das internationale Ohm festgesetzt wird, wobei die Verbindung der beiden Maßsysteme nicht über die Einheit der Kraft, sondern über die der Energie (s. nachst. Ref.) hergestellt wird“. Die im Oktober 1948 gefällte internationale Entscheidung hat diese berechtigte Forderung nicht berücksichtigt u. die absol. elektr. Einheiten eingeführt. Es wird Aufgabe der Zukunft sein, im Rahmen dieser internationalen Beschlüsse die Anregungen des Vf. in das Syst. einzubauen. (Z. Physik 124. 315. 1948.) 322.160

H. v. Steinwehr, *Über eine calorimetrische Kompensationsmethode zur Bestimmung der Werte von Ampere und Volt im Giorgischen Maßsystem*. Bei Zugrundelegung des GIORGISCHEN Maßsystem (neben m, kg u. s das Ohm als 4. Grundeinheit, vgl. vorst. Ref.) müssen die hieraus abzuleitenden Werte der Stromstärke (Ampere) oder der Spannung (Volt) entsprechend bestimmt werden. Der Zusammenhang wird hergestellt, indem das elektr. Joule gleich dem mechan. sein soll. Daraus folgen die Beziehungen

$$1 \text{ Ampere} = \sqrt{\frac{1 \text{ mechanisches Joule}}{1 \text{ Ohm} \cdot 1 \text{ Sekunde}}}; \quad 1 \text{ Volt} = \sqrt{\frac{1 \text{ mechanisches Joule} \cdot 1 \text{ Ohm}}{1 \text{ Sekunde}}}$$

Es wird darauf hingewiesen, daß die bereits im Jahre 1901 vom Vf. entwickelte Differentialcalorimeter-Meth. geeignet sein sollte, die Beziehung zwischen dem mechan. u. elektr.

Joule mit einer Genauigkeit von wenigen Hunderttausendsteln zu ermitteln. Ein konstruktiver Vorschlag für das dabei zu verwendende Calorimeter wird mitgeteilt. (Z. Physik 124. 322. 1948.) 322.160

Ross Gunn, *Die Stärke des elektrischen Feldes im Inneren natürlicher Wolken*. In der Arbeit sind viele Einzelbeobachtungen aus Ballon- u. Flugzeugaufstiegen zusammengetragen. Als bei einem Flug durch ein Gewitter in das Flugzeug ein Blitz einschlug (in 12900 Fuß Höhe), wurde die Feldstärke unmittelbar vorher zu 3400 Volt/cm bestimmt. Als Mittel aus 9 Gewitterbeobachtungen ergaben sich 1300 Volt/cm. Gewöhnliche Regenwolken weisen Feldstärken unter 40 Volt/cm auf, Wolken ohne Niederschläge weniger als 10 Volt/cm. Große Feldstärken traten nur im Inneren von Wolken auf u. in Höhen, in denen der Ausfrierprozeß einsetzte. Häufig werden Umkehrungen des elektr. Feldes in diesen Gebieten beobachtet. Die Störungen des elektr. Feldes durch den Flugzeugkörper selbst wurden aus Modellverss. berechnet. (J. appl. Physics 19. 481—84. Mai 1948. Washington, D. C., US Weather Bureau, Div. of Phys. Res.) 287.160

E. J. Workman und **S. E. Reynolds**, *Ein vermullicher Vorgang bei der Erzeugung von Gemitterelektrizität*. Vf. bewiesen bereits 1946, daß beim plötzlichen Gefrieren von W. Potentialdifferenzen zwischen fester u. fl. Phase auftreten, die bis zu 90 Volt betragen können. Die in Metallschalen durchgeführten Verss. zeigten, daß bei Vorhandensein einer Eisschicht zwischen Metallwand u. W. das Vorzeichen der Spannung zwischen Metall u. W. sich kurz vor dem völligen Gefrieren umkehrte. Der elektr. Widerstand des W. war dann kleiner als bei der vorher vorhandenen umgekehrten Polung. Bei W. mit geringem Widerstand (z. B. NaCl-haltiges W.) wurde eine umgekehrte Polung gegenüber dem reinen W. beobachtet. Tropfte verhältnismäßig gut leitendes W. auf Eis, so wurde dieses negativ aufgeladen. Das ablaufende, nicht festgefrorene W. war positiv geladen. War dagegen das Eis durch stetiges Auftropfen vom W. soweit erwärmt, daß kein teilweises Frieren des Tropfens mehr stattfand, nahmen die im folgenden aufblühenden Tropfen negative Ladungen vom Eis weg. Diese Prozesse scheinen an der Aufrechterhaltung der elektr. Felder bei Gewittern maßgeblich beteiligt zu sein. (Physic. Rev. [2] 74. 709. 15/9. 1948. Albuquerque, New Mexico, New Mexico School of Mines.) 287.160

Ernst Wall, *Die elektrischen Vorgänge in der Atmosphäre als geschlossene Erscheinung*. Vf. befaßt sich mit der Kolloidelektrik der Atmosphäre, beschreibt die elektr. Ladungsverteilung auf der Erde u. in der Atmosphäre, den Einfl. der Gewitter u. Gewitterstürme, die Eiskrystall- u. Wolkenbildg., die Ionisation u. das durch diese verursachte erhöhte elektr. Leitvermögen, den Temperatureinfl. u. die Polarität der elektr. atmosphär. Vorgänge. (Meteorol. Rdsch. 1. 195—200. Jan./Febr. 1948.) 287.160

F. Früngel, *Leuchtdichten intensiver Funkenentladungen*. Vf. hat eine Funkenentladungsapp. entwickelt, die Leuchtdichten von 10^8 Stlß für Zeitdauern von 10^{-7} Sek. liefert. Der Funke wird in einem Edelgas (Ar, Kr oder X) bei 5—10 at Druck u. einer Spannung von 10—15 kV gezündet u. der zeitliche Ablauf der Leuchtdichte mittels einer Vakuumphotozelle oscillographiert. Der ultraviolette Anteil ist kurzlebig als der rote. Die erzielte Leuchtdichte entspricht der Temp. eines Schwarzen Körpers von 10^6 Grad. Die Leuchtdichte ist bei Edelgasen höher als bei N_2 . Die Unterss. wurden zum Teil an abgeschmolzenen Osram-Entladungslampen, zum Teil an besonderen demontierbaren Entladungsgefäßen vorgenommen. Die Einzelheiten der Meßapp. u. die Meßmethodik werden eingehend beschrieben. (Optik [Stuttgart] 3. 128—36. 1948. Hamburg.) 251.163

Paul B. Weisz, *Strahlenchemie bei der Entladung von Geiger-Müller-Zählern*. Es werden die beim Löschvorgang eine Rolle spielenden Effekte: Kinetik der Ionenneutralisation an Metalloberflächen, Beweglichkeit vielatomiger Ionen u. Kinetik der Dissoziationsprodd. ausführlich behandelt. Speziell wird darauf hingewiesen, daß bei der Ionisation komplexer Moll. nicht notwendigerweise Ionen mit der gleichen M., sondern häufig auch Ionen mit kleinerer als dem ursprünglichen Mol. entsprechenden M. entstehen. (J. physic. Colloid Chem. 52. 578—85. März 1948. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Labor., Res. and Development Dep.) 286.163

K. R. Dixit, *Joshi-Effekt*. Der JOSHI-Effekt besagt, daß bei Anlegung eines Wechselfeldes an Gase bei niedrigen Drucken der Gasstrom abnimmt, wenn die Entladungsröhre dem Licht ausgesetzt wird. Diese Verminderung des Gasstroms, der ein Ionenstrom ist, wurde in einer Anzahl von Gasen u. bei Bestrahlung mit Licht verschied. Wellenlänge beobachtet. Da die Frequenz des einfallenden Lichtes im allg. nicht ausreicht, um Photoelektronen in dem Gas zu erzeugen, kämen als Ursachen der Red. des Ionenstroms nur „Photoionisation“ oder „Resonanzanregung“ in Frage. Beide Effekte bedingen jedoch in Wirklichkeit eine Zunahme des Ionenstroms. Dieser kann geschrieben werden als

$Q = \Sigma n e v$, wo n die Anzahl der geladenen Teilchen bedeutet, die die Ladung e tragen u. sich mit der Geschwindigkeit v bewegen. Der Ionenstrom kann aber auch ausgedrückt werden durch den Ausdruck $Q = \Sigma n e k x$, wo k die Ionenbeweglichkeit u. x die Feldstärke bedeuten. Aus den Gleichungen ist zu ersehen, daß Q red. werden kann durch Änderung von n , e oder k . Das heißt, eine Änderung in dem Entladungsstrom wird erzeugt entweder durch Änderung der Anzahl der geladenen Teilchen oder ihrer mittleren Ladung, oder ihrer Beweglichkeit. Vf. ist der Ansicht, daß der JOSHI-Effekt bedingt wird durch eine Änderung in der Anzahl der Teilchen als ein Ergebnis von komplexer mol. Bldg. oder durch eine Änderung in der Ionenbeweglichkeit, oder aber auch durch beide Effekte. Zur genauen Aufklärung des Mechanismus des JOSHI-Effektes sind noch weitere experimentelle Unterss. notwendig, u. zwar hauptsächlich 1. genaue Best., u. zwar in der Größenordnung von wenigstens einer Mikrosek., der Zeit zwischen An- u. Abschalten der Strahlung u. Red. oder Wiederherst. des Ionenstroms; 2. Best. der Änderung in den Werten e/m u. der Ionenbeweglichkeit u. 3. genaue Messung der Änderung der Anzahl der Teilchen nach der Belichtung. (J. chem. Physics 16. 742—43. Juli 1948. Bombay, India, Royal Inst. of Sci.) 110.163

B. Collinge, *Verringerung der toten Zeiten in Geiger-Müller-Zählern*. Mittels einer Schaltung wird das Drahtpotential nach jedem Stoß ca. 1 μ sec lang auf 20—30 Volt gegen die Kathode verringert. Dadurch wird die tote Zeit nach jedem Impuls auf insgesamt 3—4 μ sec herabgesetzt. Unechte Impulse treten dadurch weniger hervor. (Nature [London] 162. 853—54. 27/11. 1948. Liverpool, Univ., George Holt Phys. Labor.) 286.163

B. Anorganische Chemie.

Margot Goehring und Ursula Feldmann, *Neue Verfahren zur Darstellung von Kalium-pentathionat und von Kaliumhexathionat*. Die Lsg. von SCl_2 in CCl_4 gibt mit wss. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. bei gleichzeitigem Ansäuern mit 18%ig. HCl , wenn man das überschüssige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ anschließend sofort mit FeCl_3 -Lsg. entfernt u. unter 0° arbeitet, eine wss. Lsg., die nach Aufarbeitung in guter Ausbeute $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, bzw. je nach den Konzentrationsbedingungen $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ liefert. (Z. anorg. Chem. 257. 223—26. Dez. 1948. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) 296.238

Margot Goehring und Klaus-Dietrich Wiebusch, *Zur Kenntnis der niederen Oxyde des Schwefels*. Beim Einleiten von H_2S u. SO_2 in frisch dest. CHCl_3 , das bereits etwas SO_2 enthält, bei Ggw. von Spuren H_2O unter Köhlen auf -15° entsteht eine gelbe Lsg., die über P_2O_5 im Wasserstrahlvakuum von überschüssigem H_2S u. SO_2 befreit, wss. HJ -Lsg. u. N_3H -Lsg. oxydiert u. bei -20° über P_2O_5 einige Stdn. beständig ist. Auf Grund der Analyse u. der Mol.-Gew.-Best. handelt es sich um niedere Schwefeloxyde der ungefähren Formel S_nO_2 (mit $n = 8-16$). Therm. zerfallen diese Polyschwefeloxyde in S u. SO_2 . Bei der Verseifung mit H_2O entstehen die niederen Sauerstoffsäuren des S , $\text{S}(\text{OH})_2$, $\text{S}_2(\text{OH})_2$ u. vielleicht auch noch schwefelreichere Säuren im Gleichgewicht. (Z. anorg. Chem. 257. 227. Dez. 1948.) 296.238

Ja. Je. Wilnjanski und O. I. Pudowkina, *Das Wechselsystem $\text{CaCrO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CaCO}_3$* . Die Unters. sollte die Vorgänge bei der Gewinnung von NaCrO_4 ermitteln u. ergab, daß das Syst. nicht völlig irreversibel ist, wenn auch das Gleichgewicht stark auf die rechte Seite verschoben ist. Es bildet fünf krystall. Phasen: CaCrO_4 , Calcit, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, eine feste Lsg. von CaCO_3 in Na_2CO_3 , eine feste Lsg. von CaCrO_4 in Na_2CrO_4 . Im Diagramm der Schmelzpunkte existieren 7 eutekt. Linien, die sich in 3 eutekt. Punkten (bei 648° , 655° , 668°) treffen. Am leichtesten schmelzbar sind Gemische von der Zus. längs der die eutekt. Punkte verbindenden Linien. In Ggw. von Soda bildet sich aus der Reaktionsmasse der Chromatöfen unter 700° eine fl. Phase. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 21. 1242—48. Dez. 1948. Ural-wiss. Forschungsinst. für Chemie.) 496.338

M. Ss. Barwinok, *Spektralphotometrische Untersuchung der Kobalt(II)-Halogenidkomplexe*. Zur Anwendung gelangte $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), welches zum Unterhalten einer konstanten Ionenkonz. mit der entsprechenden Menge an reinem NaClO_4 versetzt wurde. Die Messungen erfolgten mit einem photoelektr. Quarz-Spektrophotometer von BECKMANN bei $20 \pm 1^\circ$; Reproduzierbarkeit bis auf 0,2% genau. — In wss. I-Lsgg. (0,1 mol.) konnte Komplexbldg. erst ab 2 mol/Liter HCl beobachtet werden. Da bei dieser hohen Konz. die Befolgung des BEERSchen Gesetzes zweifelhaft war, wurden für die weiteren Verss. Aceton-Lsgg. verwendet. Nunmehr konnte Komplexbldg. nachgewiesen werden bei Lsg. von I + LiCl (Gesamtkonz. 0,01 Mol/Liter), I + LiBr (0,01 Mol/Liter), I + LiJ (0,0025 Mol/Liter). In diesen Fällen entstehen die Komplexionen CoCl_4^{--} , CoBr_4^{--} , CoJ_4^{--} , da in allen Fällen die Maxima auf den Kurven \bar{D} (opt. D.) — Zus. beim Gramm-

ionverh. Co:Hal = 1:4 erschienen. Die Best. wurde nach JOB (Ann. Chim. 8 [1928.] 113) ausgeführt. (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 22. 1100—07. Sept. 1948. Leningrad, Militär-Transport-Akad.) 261.347

A. A. Grünberg und Ch. I. Gildengerschel, *Von den Säureeigenschaften der Ammoniakate und Aminate des vierwertigen Platins*. Im Anschluß an die Arbeit von GRÜNBERG u. FAJERMAN (Mitt. des Inst. für Pt-Forsch. 1931. Nr. 8, 115, russ.) werden die Säureeigg. folgender Verb. untersucht (En = Äthylendiamin): $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$, $[Pt(NH_3)_5Cl](NO_3)_3$; $[Pt(NH_3)_5Br](NO_3)_3$, $[Pt(NH_3)_5OH]Cl_2 \cdot H_2O$; $[PtEn_3]Cl_4 \cdot 0,5 H_2O$, $[PtEn(NH_3)_4]Cl_2 \cdot 2 H_2O$; $[PtEn_2Cl_2]Cl_2$, $[PtEnNH_3(NO_3)_2]Cl$. Außerdem wird $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ orientierungsmäßig potentiometr. titriert, endlich die sauren u. bas. Eigg. der Verb. $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$ (I) untersucht. Die pH-Messungen wurden mit einer Glaselektrode aus Mg-Glas durchgeführt (Zus. des Glases 6% MgO, 30% Na₂O, 64% SiO₂). Die Kalibrierung der Glaselektroden erfolgte wie üblich mit Pufferlsgg., deren pH mit der H-Elektrode bestimmt wurde. Die Titrationen zeigten befriedigende Reproduzierbarkeit. Zum Vgl. diente die theoret. Wasser-, Titrationen-Kurve. — Es wurden dabei die früher gefundenen Werte der Dissoziationskonstanten verbessert u. gefunden, daß die Ammoniakate des Pt^{IV} nicht ein-, sondern mehrbas. Säuren darstellen, wobei die Werte für die Konstanten der stufenweisen Dissoziation für eine Anzahl Verb. erhalten wurden. Der amphotere Charakter der Verb. I wird qualitativ u. quantitativ gekennzeichnet u. die Säureeigg. der Äthylendiaminverb. des Pt^{IV} nachgewiesen u. quantitativ bestimmt. — Es wurde gefunden, daß für das Ion $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ $k_1/k_2 \approx 160$, für das Ion $[Pt(NH_3)_5OH]^{3+} \approx 140$, für $[PtEn(NH_3)_4]^{4+} \approx 7000$, für $[PtEn_3]^{4+} \approx 20000$ ist; hingegen ist k_2/k_3 in den wenigen Fällen, wo es bestimmbar war, viel kleiner, z. B. für $[PtEn_3]^{4+} \approx 5$. Unter Hinzuziehung der Formel von BJARRUM $\lg(k_1/k_2) = 0,434 e^2/DrkT$ zur Best. der Beziehung zwischen den Dissoziationskonstanten u. der Entfernung zwischen dem abzuspaltenden Proton u. dem Schwerzentrum der positiven Ladungen (im Mol.) finden Vff. für $k_1/k_2 = 160$ mit $r = 1,36 \text{ \AA}$ u. für $k_1/k_2 = 20000$ mit $r \approx 0,7 \text{ \AA}$ (für das stark saure Ion $[PtEn_3]^{4+}$). — Für I wird wahrscheinlich gemacht, daß in Lsgg. die cis-Stellung von NH₂ u. Cl statist. die trans-Stellung überwiegt (die 4NH₃ in einer Ebene, Cl u. NH₂ oberhalb u. unterhalb dieser Ebene = trans). (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 479—92. Sept./Okt. Leningrad, Technol. Lenzowjet-Inst.) 261.355

L. J. Andrews und R. M. Keefer, *Cuprochloridkomplexe der Malein- und Fumarsäure*. Es wurden Löslichkeitsmessungen von CuCl in wss. Lsgg. von Malein- u. Fumarsäure bei verschied. H-Ionen-Konz. zwecks Unters. der Komplexbldg. vorgenommen. Zur Strukturklärung dienten die Absorptionsspektren. Ein Säuremol. bindet 1 Mol. CuCl. Fumarsäure besitzt für CuCl eine größere Komplexbildungstendenz als Maleinsäure. Bei letzterer bilden sich sowohl mit der reinen Maleinsäure als auch mit dem Maleinat-Ion Komplexe. Vff. nehmen an, daß die Verb. die Struktur der Silber-Ionen-Olefinkomplexe (WINSTEIN u. LUCAS, C. 1939. I. 1741) besitzen, demnach dem Metall-Olefin-Typus zuzuordnen sind. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3261—65. Okt. 1948. California Univ., Coll. of Agriculture.) 200.358

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

K. J. Laidler und E. J. Casey, *Der Elektronenzustand des Methylenradikals*. Da zwischen den Zuständen verschied. Multiplizität kaum Resonanz auftritt, scheint die C—H-Bindung eine sp-Bindung mit teilweise Ionencharakter zu sein. Die Überlegungen stimmen mit dem Befund von PEARSON, PURCELL u. SAIGH, (J. chem. Soc. [London] 1948. 409, nach dem das Methylenradikal viel weniger reaktionsfähig ist als das Methylradikal u. das deshalb keine unpaarigen Elektronen besitzen soll, überein. (J. chem. Physics 17. 213—14. Febr. 1949. Washington, The Catholic Univ., Dep. of Chem.) 286.400

Jacques Metzger und Alberte Pullman, *Elektronenstruktur und chemische Reaktivität des Methyl-4-thiazols*. Für das von ERNE u. ERLÉNMEYER (C. 1949. I. 884) synthet. erhaltene Methyl-4-thiazol (I) stellen Vff. in gleicher Art wie für die Methyl-2- u. 5-thiazole (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. [1948.] 1021) ein Elektronendiagramm auf u. kommen zu dem Ergebnis, daß die Konjugation des Alkyls mit der Peripherie des Mol. bei I bedeutend schwächer ist als bei den beiden anderen Formen, was wiederum eine Schwächung der Reaktionsfähigkeit der 4-substituierten Form zur Folge hat. Ihre theoret. Feststellung stimmt mit dem Experiment insofern überein, als weder die CH₃-Gruppe des di- noch die der monosubstituierten Prodd. mit Benzaldehyd reagieren. Es findet vielmehr in jedem Fall eine Addition der negativen CHO-Gruppe an die CH-Gruppe in

2-Stellung statt, wo hohe freie Valenz u. positive Ladung vorhanden ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1186—67. Nov./Dez. 1948. Nancy, Labor. P. Donzelot u. Paris, Inst. du Radium.) 407.400

Maxwell Gordon, John G. Miller und Allan R. Day, *Einfluß der Struktur auf die Umsetzungsbereitschaft*. I. Mitt. *Ammonolyse von Estern besonders mit Beziehung auf die Wirkung des LöSENS von Elektronen bei Alkyl- und Aryl-Gruppen*. Die bimol. Geschwindigkeitskonstanten der Ammonolyse von Estern werden in wss. 1.4-Dioxan-Lsg. (bei der Reihe der Methylester in Methanol) bei 25 bzw. 30 oder 35° mit einer Fehlergrenze von 2% beim Einzelvers. u. 5% bei der Gesamtauswertung bestimmt durch Titration des nach 10, 20, 30, 50 bzw. 100, 200, 300, 400, 500 Stdn. unverbrauchten Ammoniaks. Verfahrensweise u. Fehlerquellen sind genau beschrieben u. die Ergebnisse in umfangreichen Tabellen zusammengestellt. Die rückläufige Rk. (z. B. Acetamid + Alkohol) verläuft unter den gewählten Bedingungen nicht, dagegen ist die Hydrolyse u. a. bei den Acetaten allenfalls für ein leichtes Abfallen der K-Werte bei längerer Dauer verantwortlich, meist aber gegenüber der Ammonolyse ohne Bedeutung. Aktivierungsenergien nach der ARRHENIUS-Formel sind für Methylacetat u. die Lactate erhalten, während wegen der zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit der übrigen u. der sehr hohen bei Methylformiat die Temperaturabhängigkeit nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnte. Die Ergebnisse stehen mit der Vorstellung im Einklang, daß die Polarisation des Carbonyl-Kohlenstoffatoms (positive Aufladung) bzw. deren mehr oder weniger große Minderung durch Ladungsausgleich (Elektronenverschiebung seitens der angelagerten Alkyl- u. Arylgruppen, vorwiegend der des Alkohols) die Bindung des Amid-Ions bzw. mol. Ammoniaks beeinflusst. Die Ammonolyse-Geschwindigkeit der Acetate nimmt ab in der Reihe Phenyl, Vinyl, Methyl, Benzyl, Äthyl, n-Propyl-, n-Butyl, n-Amyl, Isopropyl, Isobutyl, symm. Butyl, tert. Butyl, β -Naphthyl, α -Naphthyl. Die hohen Werte der beiden ersten werden auf stark polarisierte Resonanzstrukturen des Mol. zurückgeführt, die Trägheit der Naphthyl-Ester auf ster. Behinderung. Bei den Benzoaten, deren entsprechende Reihe Phenyl, Methyl, Benzyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, tert. Butyl lautet, wird am Beispiel des Methylbenzoats ein in umgekehrter Richtung wirkender Polarisierungseffekt der Resonanzstrukturen des Esters gezeigt. Lactate, nach abfallender Reaktionsneigung geordnet: Methyl, Allyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Amyl, Isobutyl, Isopropyl, symm. Butyl, tert. Butyl. Reihe der Methylester: Formiat, Lactat, Acetat, Phenylacetat, Propionat, Benzoat, Isobutytrat, Trimethylacetat. Methylcrotonat setzt sich größtenteils zu Methyl- β -aminobutytrat um. Im Gegensatz zu allen übrigen untersuchten Estern zeigt hier die Reaktionsgeschwindigkeit einen leichten Anstieg. Die sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit von Methylformiat ist noch ungeklärt; eine auffallend hohe Hydrolyse trat gleichzeitig auf. Die höhere Ammonolysegeschwindigkeit von Benzylacetat im Vgl. zu Äthylacetat u. von Allyllactat im Vgl. zu Propyllactat würde auf geringere polarisierende Wrkg. der Benzyl- bzw. Allylgruppe deuten im Einklang mit deren geringerem Dipolmoment, u. nur in scheinbarem Gegensatz zu der größeren Reaktionsfähigkeit dieser Gruppen in Form der entsprechenden Halogenide stehen. Letztere Eig. tritt in der ammoniakal. Lsg. nicht hervor, da sie nur den ionisierten Gruppen eigen ist. — Methanol u. Trimethylacetat bilden eine azeotrope Mischung bei 12,8 Gew.-% des Esters. Kp. 65,0°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1946—53. Mai 1948. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Dep. of Chem. and Chem. Engng.) 332.400

Elliot R. Alexander und Robert E. Burge, *Untersuchungen über den Mechanismus der Desaminierung von Diazoniumsalzen mit unterphosphoriger Säure*. Bei dem Vers., ein Deuteriomatom in die m-Stellung des Nitrobenzols (I) in der Weise einzuführen, daß man diazotiertes m-Nitranilin in 30%ig. D₂O mit H₃PO₂ in 50%ig. D₂O umsetzt, entstand D-freies I. Auf Grund dieses Befundes wird von Vff. angenommen, daß bei der Desaminierung ein H-Atom aus einem anderen Kern beansprucht wird, da die H-Atome der wss. Lsg. mit D-Atomen im Gleichgewicht stehen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 876—77. Febr. 1948. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Chem.) 179.400

Ahmed Mustafa, *Photochemische Wirkung von Äthylorthoformiat*. Vf. findet, daß sich unter Einw. des Sonnenlichtes aus Benzophenon, p,p'-Ditolylketon, p,p'-Dimethoxybenzophenon bzw. p,p'-Dichlorbenzophenon zusammen mit Äthylorthoformiat die entsprechenden Pinakone: Benzpinakon, 4,4',4'',4'''-Tetramethyl-, 4,4',4'',4'''-Tetramethoxy-, u. 4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzpinakon bilden. Deoxybenzoin gibt Deoxybenzoinpinakon, dagegen Benzil Benzilbenzoin. Andererseits wirkt Äthylorthoformiat auf p-Benzochinon, Toluchinon, Chloranil u. Phenanthrenchinon unter Bldg. von Hydrochinon, Toluhydrochinon, Tetrachlorhydrochinon u. 9,10-Dioxyphenanthren ein. Die Identifizierung der Reaktionsprodd. erfolgte durch Best. des F. u. Mischschmelzpunktes. Kontrollverss. im Dunkeln unter sonst gleichen Bedingungen ergaben keine Reaktion. (Nature [London] 162. 856 bis 857. 27/11. 1948. Abbassia, Cairo, Fouad I Univ., Fac. of Sci., Chem. Dep.) 286.400

R. T. Lagemann, D. R. McMillan jr. und Martha Woolsey, *Ultraschallgeschwindigkeit in einer Reihe von 1-Olefinen*. Gemessen wurden die Ultraschallgeschwindigkeiten (Frequenz $500\,000 \pm 20$ Cyclen/Sek.) in 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Tridecen u. 1-Pentadecen bei 10, 20 u. 30°. Außerdem wurden bei den gleichen Temp. die DD. u. die Brechungsindizes für die D-Linie bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. Der Temperaturkoeff. der Schallgeschwindigkeit ist für den untersuchten Temperaturbereich konstant u. der gleiche für die fünf höheren Verb. der Reihe. Für 1-Hepten u. 1-Octen scheint die Änderung der Geschwindigkeit mit der Temp. nicht linear zu sein, oder, wenn man sie als linear ansieht, unterscheidet sie sich wenigstens für 1-Hepten von der der anderen Verbindungen. Die Werte der mol. Schallgeschwindigkeit bleiben substantiell konstant in dem untersuchten Temperaturbereich, obgleich eine Tendenz dafür vorzuliegen scheint, daß sie mit zunehmender Temp. abnehmen. (J. chem. Physics 16. 247—49. März 1948. Georgia, Emory Univ.) 110.400

George Glockler, *Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsenergien*. Trägt man die Kraftkonstanten K (CC) u. K (CH) für die aliph. Strukturen C_2H_2 , $C_2(^3II_n)$, C_2H_4 , Diamant, C_2H_6 , CH_4 u. $CH(^2II_r)$ graph. gegen den internuklearen Abstand R (CC) u. R (CH) auf, so ergibt sich, daß die größeren Kraftkonstanten den kürzeren Bindungen entsprechen. Um die entsprechenden C—C-Bindungsenergien D (CC) u. die mittleren C—H-Bindungsenergien D (CH) zu erhalten, wurden die atomaren Bildungswärmen der Moll. berechnet, wobei für die Sublimationswärmen des Kohlenstoffs L (C) die beiden in der Literatur angegebenen Werte 5,888 bzw. 7,334 eV benutzt wurden. Vf. zeigt nun, daß man annehmbare Werte für die Bindungsenergien nur erhält, wenn man den niedrigeren Wert für die Sublimationswärme des C in Ansatz bringt. Die Ergebnisse sind tabellar. u. zum Teil graph. wiedergegeben. (J. chem. Physics 16. 842—44. Aug. 1948. Iowa City, State Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engng.) 110.400

J. R. Platt und H. B. Klevens, *Weitere Spektren von Alkylbenzolen bis 1750 Å*. Untersuchungen der Absorptionsspektren von *n*-Butylbenzol (I), sek. Butylbenzol (II), tert. Butylbenzol (III) u. 1.3.5-Trimethylbenzol (Mesitylen) (IV) bis zu ca. 1750 Å. Die erhaltenen Spektren sind qualitativ u. quantitativ denen der früher untersuchten Alkylbenzole (PLATT u. KLEVENS, C. 1948. I. 1191) ähnlich mit einer Bande mittlerer Intensität in der Nähe von 2100 Å u. einem starken erlaubten Übergang bei kürzeren Wellenlängen. Die Absorptionskurve von I koinzidiert innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen von ca. 10% mit der des früher untersuchten Äthylbenzols; die Oszillatorenstärken oder die f -Werte unterscheiden sich nur um ca. 7%. Diese Übereinstimmung stützt die allg. Regel, daß die mol. Absorption fast unabhängig ist von der Länge der gesätt. Seitenketten. Gegenüber I sind die Absorptionskurven von II u. III um ca. 250 cm^{-1} bzw. 350 cm^{-1} nach kürzeren Wellenlängen zu verschoben, und liegen danach in der gleichen Richtung wie die in den 2600 Å-Bändern der gleichen Substanzen beobachteten Verschiebungen. Die Intensitätsänderungen andererseits ändern sich in der entgegengesetzten Richtung wie die Intensitätsänderungen in den längerwelligen Banden; das Verhältnis der f -Werte von III zu I beträgt ca. 1,5 gegenüber ca. 0,8 in den 2600 Å-Banden. Das Spektr. von IV ist gegenüber *m*-Xylol um ca. 1000 cm^{-1} nach dem roten Ende zu verschoben u. die Oszillatorstärke ist auf ca. 0,89 red. u. liegt hiermit beinahe so niedrig wie die von Bzl. selbst. (J. chem. Physics 16. 832—34. Aug. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Phys. and St. Paul, Minn., Univ., Dep. of Biochem.) 110.400

A. J. Everett und G. J. Minkoff, *Mitteilung über das Ultraviolettabsorptionsspektrum von Formaldehyd*. Vff. finden am Formaldehyddampf neue Banden zwischen 2310 u. 2500 Å, die zur selben Serie gehören, wie die schon bekannten zwischen 2590 u. 3700 Å. Die Arbeitsbedingungen der Vff. werden beschrieben, Wellenlängen u. Intensitäten der neuen Banden werden angegeben, jedoch keine Zuordnung. (Trans. Faraday Soc. 44. 816—18. Okt. 1948. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol., Dep. of chem. Engng. and Technol.) 345.400

W. E. Kaskan und A. B. F. Duncan, *Die Fluorescenz von festem Aceton*. Untersucht wurde das Fluorescenzspektr. von festem Aceton bei 83° K nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 3130 Å. Das Spektr. besteht aus einer breiten, bei ca. 4000 Å beginnenden u. sich zu ca. 5000 Å erstreckenden Bande mit einem breiten Maximum bei angenähert 4556 Å. Unter den gleichen Bedingungen wurden die Spektren von Methyläthylketon u. Diäthylketon untersucht, die ähnliche Grenzen der kurzwelligen u. langwelligen Seite zeigten mit Intensitätsmaxima bei 4675 u. 4707 Å. Das Absorptionsniveau von dampfförmigem Aceton liegt wahrscheinlich $30\,800\text{ cm}^{-1}$ oberhalb des Grundzustandes. Anregung durch 3130 Å entspricht ca. $31\,900\text{ cm}^{-1}$, während das kurzwellige Ende der Fluorescenz ca. $25\,000\text{ cm}^{-1}$ entspricht. Festes Aceton zeigte keine Fluorescenz im Ultraviolett zwischen 3130 u. 4000 Å. Hieraus wird geschlossen, daß Resonanzfluorescenz unter diesen Bedingungen nicht auftritt. Wenn das Absorptionsniveau in einer kondensierten Phase tat-

sächlich niedriger ist als im gasförmigen Zustand, dann kann die blaue Fluoreszenz noch herrühren von dem durch Absorption erreichten Niveau. Photograph. Unters. des Absorptionsspektr. von fl. Aceton in einer 1 m dicken Schicht ergab vollkommene Durchsichtigkeit oberhalb 3440 Å; das obere Niveau in Absorption ergibt sich hiermit zu mindestens 29100 cm^{-1} oberhalb des Grundzustandes. Nimmt man an, daß dies auch für festes Aceton gilt, dann ist der Unterschied zwischen dem Fluoreszenzmaximum u. dem tiefsten Teil des Absorptionsniveaus ca. 6500 cm^{-1} . Nimmt man ferner an, daß die Fluoreszenz vom tiefsten Schwingungsniveau des Absorptionsniveaus stattfindet, dann entspricht die höchste in der Fluoreszenz beobachtete Frequenz einem Übergang, der an einem Schwingungsniveau 3600 cm^{-1} oberhalb des Nullniveaus endet. Die Lebensdauer der Fluoreszenz von festem Aceton bei 83° K wurde gemessen zu 10×10^{-6} Sekunden. Für Diacetyl u. Diäthylketon ergaben sich mittlere Lebensdauern von 12×10^{-6} bzw. 8×10^{-4} Sekunden. (J. chem. Physics 16, 223—24. März 1948. Rochester, N. Y., Univ.) 110.400

W. A. Plotnikow und M. L. Kaplan, *Physikochemische Untersuchung der Ätherate des Aluminiumchlorids und -bromids*. Es wird die spezif. (elektr.) Leitfähigkeit der Verb. $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (I) in Br, CHCl_3 u. CS_2 sowie des $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (II) in Br gemessen u. in allen 4 Lsgg. eine ähnliche Kurvenform mit Maximum gefunden; die Maxima betragen für I in Br $1,35 \cdot 10^{-3}$ (3,0 Mol.-%), in CHCl_3 $1,77 \cdot 10^{-3}$ (39,0 Mol.-%), in CS_2 $2,87 \cdot 10^{-3}$ (45,0 Mol.-%) u. für II in Br $1,96 \cdot 10^{-3}$ (45 Mol.-%). Die mathemat. Bearbeitung zeigt Parabelform aller 4 Kurven. Eine therm. Analyse des Zustandsdiagrammes für 5,21 bis 29,1 u. 41,6—54,6 Mol.-% Ac. ergab die Nichtexistenz einer Verb. $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Alle Ätherate leiten gut in diesen nach der Theorie von NERNST-THOMSON „nichtionisierenden“ Lösungsmitteln, wobei für CS_2 hiermit erstmalig ein guter Elektrolyt gefunden wurde — obgleich alle 3 Lösungsmittel eine nur geringe DE. aufweisen. Daß die Bldg. der Ätherkomplexe mit tiefen chem. Änderungen erfolgt, ist von PLOTNIKOW (Z. anorg. Chem. 56, [1907.] 53), ein hohes Dipolmoment des I von NESPITAL (Z. physik. Chem. 16, [1932.] 153) gefunden worden. (Известия Академии Наук СССР., Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 256—61. März/April. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.400

June M. Broomhead und A. D. I. Nicol, *Die Kristallstrukturen von Zink- und Magnesiumbenzolsulfonat*. Die Unters. ergeben, daß *Magnesiumbenzolsulfonat* (I), $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, u. *Zinkbenzolsulfonat* (II), $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, isomorph sind, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisieren u. je 2 Moll. in der Elementarzelle enthalten. Die Elementarkörperdimensionen der Zelle wurden bestimmt zu $a = 22,6$ Å, $b = 6,32$ Å, $c = 6,94$ Å, $\beta = 93^\circ 36'$ für I u. $a = 22,5$ Å, $b = 6,32$ Å, $c = 6,98$ Å, $\beta = 93^\circ 96'$ für II. Die Struktur wurde durch zwei FOURIER-Projektionen entlang der b- u. c-Achse bestimmt. Es wurden die folgenden Parameter (alle in Å) bestimmt: Mg oder Zn (x) = 0, (y) = 0, (z) = 0, S (der in Klammer gesetzte Wert bezieht sich auf die Zn-Verb.) 2,37 (2,36), 2,44 (2,44), 3,60 (3,64), O_1 2,30 (2,29), 0,98 (1,02), 3,60 (3,64); O_2 2,11 (1,91), 3,03 (3,03), 4,85 (4,79); O_3 1,73 (1,73), 3,03 (3,03) 2,46 (2,48); (H_2O)₁ 0,98 (0,98), 1,75 (1,72), 0,13 (0,08); (H_2O)₂ 1,24 (1,35), 5,60 (5,60), 1,68 (1,62); (H_2O)₃ 1,28 (1,28), 5,60 (5,60), 5,55 (5,45); C_1 6,85 (6,84), 3,25 (3,28), 3,53 (3,45); C_2 6,44 (6,45), 1,97 (1,79) 3,93 (3,95); C_3 5,12 (5,06), 1,80 (2,72), 3,93 (3,93); C_4 4,22 (4,13), 2,80 (3,99), 3,48 (3,44); C_5 4,48 (4,58), 4,01 (4,29), 3,03 (3,06); C_6 5,99 (5,98), 4,29 (4,29), 3,04 (3,11). — In dem Gitter werden die Metallatome von regulären Oktaedern umgeben, deren Ecke die Wassermol. besetzen, wobei der mittlere Abstand Metall-W. bei I 2,04 Å, bei II 2,08 Å beträgt. Das S-Atom ist von einer Gruppe umgeben, die aus 3 O-Atomen des Sulfonatradikals u. einem C-Atom des Benzolringes besteht. Der mittlere Abstand S—O beträgt bei I 1,39 Å u. bei II 1,42 Å. Der S—C-Abstand in I beträgt 1,90 Å, bei II 1,82 Å. Der Benzolring selbst ist planar mit einem mittleren C—C-Abstand von 1,40 Å. Es besteht Wasserstoffbindung zwischen den die Metallatome umgebenden Wassermol. u. den O-Atomen der Sulfonatgruppen. Jedes Wassermol. ist an ein Metallatom u. 2 O-Atome verschied. Sulfonatgruppen gebunden, wobei die Bindungen nahezu in einer Ebene liegen. Der mittlere Abstand H_2O —O beträgt 2,77 Å. Die geringsten Abstände zwischen benachbarten Moll., u. zwar zwischen C-Atomen benachbarter Ringe betragen 3,5 u. 3,6 Å. — Die bei den Kristallen sehr häufig auftretenden Zwillingsverwachsungen lassen sich durch die Lage u. die Orientierung der Moll. in der Struktur zwanglos erklären. (Vgl. auch C. 1948. II. 179) (Acta crystallogr. [London] 1. 88—92. Mai 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallogr. Labor.) 110.400

J. Pearson, *Reduktion von Nitroverbindungen an der Quecksilbertropfkathode*. I. Mitt. *Die Nitrobenzole und Nitrotoluole*. 1. Ein- und mehrfach nitrierte Benzole und Toluole. Das Verh. von Nitrobenzol u. Nitrotoluol gegen die Hg-Tropfkathode wurde zur Ermittlung der Wrkg. des Lösungsm. auf den Reduktionsprozeß u. das Reduktionspotential

geprüft. Die erreichte Reduktionsstufe der Nitrogruppe hängt von der Acidität des Lösungsm. ab: In alkal. neutralem Medium wird allg. nur das Stadium der Polyhydroxylaminverbindungen erreicht. In saurem Medium läßt sich die Red. schrittweise über die Hydroxylamine bis zu den Polyaminen verfolgen. In schwach saurem Medium (p_H 3—6) wird nur ein Teil vollständig red., während ein Teil — auch bei niedriger Abscheidungs-spannung — nur unvollständig red. verbleibt. Es hat sich gezeigt, daß die Potentiale der halben Wellen lineare Funktionen des p_H sind, die Kurvensprünge jedoch in jedem Medium den erreichten Reduktionsstufen entsprechen. Der Zusammenhang zwischen den Sprüngen u. Reduktionsstufen wird gedeutet u. mathemat. gefaßt. Wie es die Gleichung von ILKOVIĆ fordert, ist der Diffusionsstrom für einen gegebenen Reduktionsprozeß der Konz. der zu reduzierenden Verb. proportional. — 2. *Nitrophenole*. Die Einführung einer OH-Gruppe in einen nitrirten arom. Kern hat folgende Wirkungen auf die Reduzierbarkeit u. die Reduktionspotentiale: Ihre elektronliefernde Wrkg. erniedrigt das Halbwellenpotential, wie Vgl. mit dem analogen einfachen Nitrokörper zeigt, obgleich die H-Bindung, wenn die $-\text{NO}_2$ - u. $-\text{OH}$ -Gruppen benachbart sind, diesen Effekt abschwächt. Obgleich die Red. von Nitrophenol in saurem Medium im wesentlichen gleich der des Nitrobenzols verläuft, scheint die $-\text{OH}$ -Gruppe die Bldg. von Phenylhydroxylammonium-Ionen zu verhindern, da der Verlauf der Halbwellenpotentiale gegen den p_H eine Gerade formt im Gegensatz zu der ungleichförmig verlaufenden Kurve mit einem Sprung bei p_H 4, wie sie die Nitrobenzole u. -toluole zeigen. Es scheint auch, daß die chinoiden Formen im allg. die Red. bis zum Amin erleichtern, wo die entsprechenden Nitrobenzole u. -toluole nur bis zu den Hydroxylaminen red. werden. Die Red. von p-Nitrophenol in alkal. Medium durchläuft die Nitrosostufe. Dies ist der einzige Fall, in dem ein Zwischenprod. gefaßt wurde. (Trans. Faraday Soc. 44. 683—97. Sept. 1948. Swansea, Sketty Hall, Brit. Iron and Steel Res. Ass.) 381.400

Albert Z. Conner, Philip J. Elving und Samuel Steingiser, *Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte in dem binären System Acetaldehyddibutylacetal-n-Butanol*. Bestimmt wurde das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht, die Siedepunkte u. die spezif. Gewichte des Syst. Acetaldehyddibutylacetal-n-Butanol bei Atmosphärendruck. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden die isopiäst. Aktivitätskoeff. berechnet. Für Acetaldehyddibutylacetal ergab sich die folgende Beziehung zwischen Dampfdruck u. Temp., $\log p = (8,232 \pm 0,005) - 2470 \pm 5/T$. (Ind. Engng. Chem. 40. 497—99. 2/3. 1948. Philadelphia, Publikler Industries.) 110.400

L. Saunders, *Messung spezifischer Oberflächen von calcinierten und wasserhaltigen Aluminiumoxyd-Pulvern durch Adsorption von n-Heptylsäure aus wäßrigen Lösungen*. Bas. Pulver, wie Al-Oxyd, adsorbieren aus einer verd. wss. Lsg. einen orientierten Fettsäurefilm, wie z. B. n-Heptylsäure. Dazu müssen die Oberflächen zunächst von lösl. Alkali befreit werden. Die Menge der adsorbierten Säure wird direkt durch das Oberflächenspannungsgleichgewicht gemessen u. ist von dem Gewicht u. der Korngröße des Pulvers abhängig, mit dem die Lsg. geschüttelt wurde. Das Verhältnis des Gewichtes von adsorbierter Säure zu dem vom Adsorbat ist unabhängig 1. von der Berührungzeit des Pulvers mit der Lsg., vorausgesetzt, daß vollständige Mischung erreicht ist; 2. von der Temp. in dem Bereich zwischen 10 u. 30°; 3. von der Anfangskonz. der Säurelösung. Es ist ferner konstant für einen weiten Gewichtsbereich des Adsorbens es; wird jedoch kleiner, wenn zu große Oberflächen eines Pulvers mit einer sehr verd. Säurelsg. geschüttelt werden: unter diesen Bedingungen wird wahrscheinlich nicht ein kondensierter Film erreicht. Diese Konstanz des Verhältnisses deutet auf die Bldg. eines stabilen, adsorbierten Filmes definierter Struktur hin; es ist eine einmol., orientierte kondensierte Schicht mit einer minimalen Fläche von $20,5 \text{ \AA}^2$ pro Säuremolekül. Daraus lassen sich Minimalwerte für die wahre spezif. Oberfläche der Pulver errechnen. Diese Werte stimmen ausreichend mit denen überein, die nach andern Methoden bestimmt wurden. (J. chem. Soc. [London] 1948. 969—73. Juli. Gerrards Cross, Bucks., Chalfont Park, Brit. Aluminium Co. Ltd., Res. Labor.) 311.400

Werner Kuhn und Hans Kuhn, *Unbeweglichkeit von Lösungsmitteln in regellos verknäulten Kettenmolekülen*. Es wird bekanntlich allg. angenommen, daß Kettenmoll. in geeigneten Lösungsmitt. die Form eines statist. Knäuels annehmen. W. KUHN (Kolloid-Z. 68. [1934.] 2) behandelte das hydrodynam. Verh. eines Knäuels in einer Fl., u. zwar den Grenzfall, daß die Fl. innerhalb des Knäuels vollkommen unbeweglich ist, wenn der Knäuel eine Translationsbewegung ausführt oder wenn er in einer Fl. mit Fließgradient suspendiert ist. In diesem Fall ist der Zähigigkeitswert proportional der Quadratwurzel aus dem Polymerisationsgrad Z , die Sedimentationskonstante s u. die Diffusionskonstante D proportional $Z^{1/2}$ bzw. $Z^{-1/2}$. Unter Benutzung der KUHNschen Voraussetzungen untersuchte HUGGINS (C. 1939. I. 616) das hydrodynam. Verh. eines Knäuels, das von dem

Lösungsm. frei durchflossen werden kann. In diesem Fall ist der Zähigungswert proportional Z , s unabhängig von Z u. D proportional Z^{-1} . Die niederen Glieder einer homologen Reihe nähern sich dem zweiten Grenzfall, die höchsten Glieder dem ersten Grenzfall. Die Richtigkeit ergab sich aus empir. Daten über die Diffusion, Sedimentation, Viscosität u. Strömungsdoppelbrechung. Außerdem fanden sie eine Stütze durch Unters. an makroskop. Modellen. Der hydrodynam. Einfl. einer teilweisen Unbeweglichkeit auf den translator. Widerstand eines statist. Knäuels, d. h. die Kraft K , welche notwendig ist, um den Knäuel mit gleichbleibender Geschwindigkeit u durch die Fl. zu bewegen, ist $K = \lambda_{\text{trans}} \eta_0 Lu$, wo η_0 die Viscosität des Lösungsm., L die hydrodynam. Länge (Ende-zu-Ende-Abstand in der maximal ausgedehnten Kette) u. λ_{trans} einen numer. Faktor bedeutet, der von der Form des Knäuels abhängt. Aus Modellunters. ergab sich für λ_{trans} die Beziehung $\lambda_{\text{trans}} = 1/[0,02 + 0,16 \log^{10}(A_m/d_h) + 0,1(L/A_m)^{1/2}]$. In dieser Gleichung bedeuten d_h die hydrodynam. Dicke der Kette u. A_m die sogenannte Länge des bevorzugten Elements. Diese beiden Formeln schließen die beiden obigen Grenzfälle mit ein. Aus den Gleichungen werden Beziehungen für s u. D hergeleitet. Unter Berücksichtigung noch weiterer Modellvers. wurde auch eine empir. Gleichung für den Zähigungswert abgeleitet. (J. chem. Physics 16, 838—39. Aug. 1948. Basel, Univ., Dep. of Phys. Chem.) 110.400

Frederick M. Lewis, Cheves Walling, William Cummings, Emorene R. Briggs und Frank R. Mayo, *Copolymerisation*. IV. Mitt. *Temperatur- und Lösungsmittelinfluß auf die Reaktivitätsverhältnisse von Monomeren*. (II. u. III. vgl. C. 1947, 177) Für die Systeme *Styrol-Methacrylsäuremethylester* (I), *Styrol-Acrylsäuremethylester* (II), *Styrol-Maleinsäurediäthylester* (III), *Styrol-Fumarsäurediäthylester* (IV) u. *Styrol-p-Chlorstyrol* (V) wurden bei 60 u. 131° die Differenzen der Aktivierungswärmen u. -entropien für die Rkk. jedes Radikals mit den beiden Monomeren bestimmt. Mit Ausnahme von III sind die Differenzen der Aktivierungsentropien innerhalb der Versuchsfehler null, so daß die Unterschiede der Reaktionsfähigkeit hauptsächlich auf die Differenzen der Aktivierungswärmen zurückzuführen sind. Lösungsmittel sind ohne Einfl. auf die Reaktivitätsverhältnisse. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1519—23. April 1948. Passaic, N. J., V. S. Rubber Co.) 102.400

Frank R. Mayo, Cheves Walling, Frederick M. Lewis und W. F. Hulse, *Copolymerisation*. V. Mitt. *Einige Copolymerisationen von Vinylacetat*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Copolymerisationen von *Vinylacetat* (I) mit *Styrol*, *Methacrylsäuremethylester*, *Acrylsäuremethylester*, *Acrylsäurenitril*, *Vinylbromid*, *Vinylchlorid*, *Vinyläthyläther* oder *Trichloräthylen* durchgeführt. Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß die Doppelbindung von I nicht reaktionsfähig ist. — *Vinylbromid*, C_2H_3Br , aus Äthylenbromid durch Einw. von alkoh. NaOH, Kp.₇₆₃ 15,5—16,0°. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1523—25. April 1948.) 102.400

Kenneth W. Doak, *Copolymerisation*. VI. Mitt. *Die Copolymerisation von Chloräthylenen mit anderen Monomeren*. (V. vgl. vorst. Ref.) An einigen neuen Systemen von Chloräthylenen mit anderen Monomeren werden die Reaktivitätsverhältnisse von Monomeren bestimmt. Es ergibt sich folgende Reihenfolge der Reaktionsfähigkeit: *Vinylidenchlorid* > *Vinylchlorid* > *Trichloräthylen* > *trans-Dichloräthylen* > *cis-Dichloräthylen* u. *Tetrachloräthylen*. Diese Reihenfolge kann auch unter Berücksichtigung der ster. Gegebenheiten u. der Leichtigkeit der Bldg. von di- u. trisubstituierten Radikalen berechnet werden. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1525—27. April 1948.) 102.400

Frederick M. Lewis, Cheves Walling, William Cummings, Emorene R. Briggs und W. J. Wenisch, *Copolymerisation*. VII. Mitt. *Copolymerisationen einiger weiterer Monomerenpaare*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Es werden Angaben über die Mischpolymerisation u. die Reaktivitätsverhältnisse von Monomeren bei 60° für folgende neue Systeme gemacht: *Styrol-Butadien*, *Styrol-Acrylsäure- β -chloräthylester*, *Styrol-Methacrylsäurenitril*, *Styrol-Methylvinylketon*, *Acrylsäurenitril-Methylvinylketon*, *Acrylsäurenitril-Vinylchlorid*, *Methacrylsäuremethylester-Methacrylsäurenitril*, *Isobutylen-Vinylchlorid*. Für weitere 6 Systeme werden weniger genaue Daten mitgeteilt. — *Acrylsäure- β -chloräthylester*, $C_5H_7O_2Cl$, durch Umesterung von Acrylsäuremethylester mit Äthylenchlorhydrin, Kp._{18,5} 94,1—95°, $n_D^{20} = 1,4490$. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1527—29. April 1948.) 102.400

Frank R. Mayo, Frederick M. Lewis und Cheves Walling, *Copolymerisation*. VIII. Mitt. *Die Beziehung zwischen Struktur und Reaktionsfähigkeit von Monomeren bei der Mischpolymerisation*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Reaktionsfähigkeit der Monomeren bei der Mischpolymerisation wird durch die Durchschnittsreaktionsfähigkeit der Monomeren bestimmt, der eine Tendenz zur Abwechslung der Monomeren überlagert ist. Die Durchschnittsreaktionsfähigkeit der Monomeren hängt stark von der Konjugierung ab. Die Abwechslungstendenz hängt vorwiegend mit der Fähigkeit des einen Monomeren zusammen, an das andere Elektronen abzugeben. Der Einfl. von Substituenten auf beide Effekte

wird tabellar. mitgeteilt. 1.2-substituierte Äthylene zeigen ein komplizierteres Verh. als 1- oder 1.1-substituierte Monomere. Es werden qualitative Beziehungen zwischen der Reaktionsfähigkeit u. der Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit bei der Mischpolymerisation erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1529—33. April 1948.) 102.400

Frederick M. Lewis und Frank R. Mayo, *Copolymerisation*. IX. Mitt. *Vergleich einiger cis- und trans-Isomere*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die relative Reaktionsfähigkeit der 6 cis-trans-Paare: *Fumar-Maleinsäurediäthylester*, *Fumar-Maleinsäuredimethylester*, *Fumar-Maleinsäureäthylester*, *Fumar-Maleinsäurenitril*, *cis- u. trans-Dichloräthylene* u. *Stilben* u. *Isostilben* mit den Monomeren *Styrol*, *Vinylchlorid*, *Vinylacetat* u. *Maleinsäureanhydrid* wird verglichen. Die Abnahme der Reaktionsfähigkeit der Reihe Maleinsäureanhydrid, Fumarsäureester, Maleinsäureester geht parallel der Abnahme der Fähigkeit dieser Monomeren, ebene Strukturen zu bilden u. auf diese Weise den angeregten Komplex durch Resonanz mit den Carbonylgruppen zu stabilisieren. In ähnlicher Weise führt die Unfähigkeit der beiden Phenylgruppen im Isostilben, mit der Doppelbindung in Resonanz zu treten, zur größeren Reaktionsfähigkeit von Stilben. Die weniger stabile trans-Form der 1.2-Dichloräthylene ist reaktionsfähiger, die Malonsäure- u. Fumarsäurenitrile sind dagegen gleich reaktionsfähig. Es scheint daher, als ob beim Auftreten von ster. Hindernissen diese die Reaktionsfähigkeiten der Stereoisomeren bestimmen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1533—36. April 1948.) 102.400

Cheves Walling, Emorene R. Briggs, Katherine B. Wolfstirn und Frank R. Mayo, *Copolymerisation*. X. Mitt. *Der Einfluß der meta- und para-Substitution auf die Reaktionsfähigkeit der Styrol-Doppelbindung*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Mischpolymerisationen von *Methacrylsäuremethylester* u. *Styrol* mit *p-Methoxy-*, *p-Dimethylamino-*, *p-Chlor-*, *p-Brom-*, *p-Jod*, *m-Chlor-*, *m-Brom-*, *p-Cyano-* u. *p-Nitrostyrol* durchgeführt u. dabei die Reaktivitätsverhältnisse von Monomeren berechnet. Die betrachteten relativen Reaktionsfähigkeiten werden mittels der Elektronentheorie der Valenz gedeutet. — *p-Bromstyrol*, C₈H₇Br, Kp._{2,5} 49,5—50,0, n_D²⁰ = 1,5952. — *p-Methylstyrol*, C₉H₁₀, Kp._{15,5} 59,3—59,5, n_D²⁰ = 1,5425. — *p-Cyanostyrol*, C₉H₇N, Kp.₂ 69—71, n_D²⁰ = 1,5795. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1537—42. April 1948.) 102.400

Cheves Walling, Emorene R. Briggs und Katherine B. Wolfstirn, *Copolymerisation*. XI. Mitt. *Mischpolymerisationen mit α-Vinylpyridin, α-Vinylthiophen, o-Chlorstyrol und α-Methylstyrol*. (X. vgl. vorst. Ref.) Für die Mischpolymerisationen von *Styrol* mit *α-Vinylpyridin*, *α-Vinylthiophen* u. *o-Chlorstyrol* sowie von *Methacrylsäuremethylester* mit *α-Vinylpyridin*, *o-Chlorstyrol* u. *α-Methylstyrol* bei 60° werden die Reaktivitätsverhältnisse von Monomeren bestimmt u. die Ergebnisse diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1543—44. April 1948.) 102.400

Cheves Walling, Dexter Seymour und Katherine B. Wolfstirn, *Copolymerisation*. XII. Mitt. *Der Einfluß von meta- und para-Substitution auf die Reaktionsfähigkeit von α-Methylstyrol gegenüber Radikalen vom Typ des Maleinsäureanhydrids*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die relativen Reaktionsfähigkeiten von *p-Dimethylamino-*, *p-Methoxy-*, *p-Methyl-*, *p-Fluor-*, *p-Chlor-*, *p-Brom-* u. *p-Cyano-α-methylstyrol* gegenüber Radikalen vom Maleinsäureanhydridtyp bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1544—47. April 1948.) 102.400

Cheves Walling, Dexter Seymour und Katherine B. Wolfstirn, *Die Reaktion von α-Methylstyrolen mit Thioglykolsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die Copolymerisation von kernsubstituierten *α-Methylstyrolen* (I) mit *Thioglykolsäure* in Ggw. von Benzoylperoxyd untersucht u. die relativen Reaktivitäten der I bestimmt. Die Ergebnisse sind ähnlich wie die bei der Copolymerisation der I mit *Maleinsäureanhydrid* (II) erhaltenen (vgl. vorst. Ref.), die Reaktivitäten sinken auch hier in der Reihenfolge *p-CH₃O* > *p-CH₃* > H ≥ Halogen. Das —SCH₂COOH-Radikal besitzt eine noch stärkere Tendenz als II, mit I im Polymeren zu alternieren. Zur Erklärung ihrer Ergebnisse nehmen Vff. die Ggw. von (nicht gebundenen) polaren Resonanzformen der I im Übergangszustand an, deren verschied. Stabilität die Abstufung der Reaktivitäten bestimmt. Vff. halten den Einfl. solcher Formen auch bei anderen Radikalrkk. für wichtig. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2559—61. Juli 1948.) 218.400

Dorothy G. Fisher, *Die Molekularstruktur und die Anordnung in gedehntem Naturkautschuk*. Elekt. onenbeugungsaufnahmen an gedehntem Kautschuk lieferten außer punktförmigen LAUE-Interferenzen ein Syst. von diffusen Zonen. Die diffusen Zonen konnten befriedigend erklärt werden durch die Wärmeschwingungen der langkettigen Kautschukmoll. in den krystallinen Gebieten des Gitters. Diese diffusen Zonen würde man auch erhalten durch eine Strömung orientierter Moll. in einer pseudogasförmigen Beschaffenheit. Trotz des sehr diffusen Charakters des Films ergab eine eingehende

Diskussion der diffusen Zone die Möglichkeit, zwei angenommene Atomkonfigurationen sicherzustellen, zwischen denen jedoch nicht unterschieden werden konnte. In beiden Fällen handelt es sich bei der angenommenen Konfiguration um eine einfache Form planarer Isopreneinheiten mit Standardbindungslängen u. -winkeln. Die Unterss. sprechen jedenfalls gegen die bisher angenommene komplexe Natur der Atomanordnung. (Proc. phys. Soc. 60. 99—114. Jan. 1948. London, Imperial Coll.) 110.400

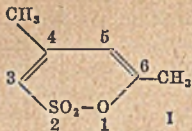
Dorothy Jordan Lloyd und Marjorie Garrod, *Beitrag zur Theorie der Struktur von Proteinfasern mit besonderer Berücksichtigung der sogenannten Wärmeschrumpfung der Collagenfaser*. Zwischen den einzelnen Fadenmoll. bestehen verschied. Typen zwischenmol. Bindungen (H-Brücken, Salzbrücken, Carbamidbrücken usw.). Beim Verschwinden von mindestens eines dieses Brückentyps tritt Schrumpfung in der Achsenrichtung auf; bleiben dabei jedoch einige Brücken bestehen, so erfolgt nur Quellung; Fll., die alle Brücken vernichten, führen Lsg. des Proteins herbei. Beim *Seidenfibroin* liegen Carbonamid- u. Hydroxybrücken vor, erstere können durch Ameisensäure u. Kupferoxydammoniak (I), letztere nur durch I geöffnet werden. Bei Collagen liegen Salz- u. H-Brücken vor. Beim *Elastin* ist anzunehmen, daß die Fadenmoll. sehr fest durch noch unbekanntes Bindungstypen verknüpft sind. (Trans. Faraday Soc. 44. 441—51. Juli 1948. London, Brit. Leather Manufact. Res. Ass.) 102.400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

E. Pfeil, *Über die Sandmeyersche Reaktion*. I. Mitt. *Die Bildung von Phenolen und Halogenbenzolen bei der Zersetzung der Diazoniumhalogenide*. Diazoniumhalogenide liefern beim Verkochen in wss. Lsg. neben Phenolen mehr oder weniger große Mengen an Halogenbenzolen. Zur Prüfung der verschied. für diese Rk. vorgeschlagenen Mechanismen hat Vf. die Zers. von *p-Nitrophenyldiazoniumchlorid* in wss. Lsg. wechselnden Geh. an HCl bei 100° untersucht. Die Ausbeute an *p-Nitrophenol* (I) wurde durch Bromtitration bestimmt, die Menge an *p-Nitrochlorbenzol* (II) ergab sich dann bei Vernachlässigung möglicher Nebenrkk. als Differenz zu 100% Ausbeute. Bei einzelnen Ansätzen wurden die so gefundenen Werte auch durch präparative Aufarbeitung bestätigt. — Die Zus. der Reaktionsprodd. ist vom p_H der Lsg. in weitem Maße unabhängig, völliger Ersatz der HCl durch Chloride ist aber wegen einsetzender Nebenrkk. nicht möglich. Das Verhältnis-[I]:[II] ist linear proportional dem Konzentrationsverhältnis [H₂O]:[Cl⁻], es ergibt sich also eine Kurve, die an sich einem dynam. Gleichgewicht zwischen den Endprodd. entspricht. Da bei I u. II ein solches Gleichgewicht unmöglich ist, muß dieses am Anfang der Rk. liegen u. sich schnell einstellen, die Folge-Rkk. laufen dann langsam ab u. sind irreversibel. Am besten werden die Versuchsergebnisse erklärt durch eine Erweiterung des von HANTZSCH (Ber. dtsh. chem. Ges. 33. [1900.] 2517) angenommenen Mechanismus. Danach ist der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Umwandlung eines völlig hydratisierten Diazoniumions (III) in die Azoform: [Ar-N≡N:]⁺[H₂O]_x → [Ar-N≡N:Ö:H]⁺ + (x-1) H₂O. Es kann nun vorher in den Hydratkomplex von III ein Chlorion

treten: [Ar-N≡N:]⁺[H₂O]_x + [:Cl:]⁻ → [Ar-N≡N:]⁺[:Cl:]⁻[H₂O]_{x-1} + H₂O. Diese Rk. verläuft sehr schnell u. führt zu einem Gleichgewicht. Der gebildete Komplex wandelt sich dann in das entsprechende Diazochlorid um: [Ar-N≡N:]⁺[:Cl:]⁻[H₂O]_{x-1} → [Ar-N≡N:Cl:] + (x-1) H₂O. Die so entstandenen Diazoverbb. zerfallen unter N₂-Entw., die gebildeten Aryl- u. OH- bzw. Cl-Ionen bleiben innerhalb der Dimensionen der mol. Anziehung u. vereinigen sich sofort zu I- bzw. II-Verbindungen. Der Mechanismus erklärt die Reihenfolge der Reaktionsfähigkeit bei den Halogenen nach dem Mol.-Gew. u. damit der Polarisierbarkeit — beim Eintritt in den III-Komplex wird die Elektronenhülle des eintretenden Ions bzw. Mol. deformiert, je größer die Polarisierbarkeit, desto leichter der Eintritt — u. die begünstigende Wrkg. auf die Bldg. von II-Verbb. von Substituenten wie NO₂ oder Cl am Benzolkern, die die Umwandlung III → Diazoform erleichtern, zugleich das tert. N-Atom der Diazoniumgruppe weniger negativ werden lassen u. so den Eintritt eines Anions begünstigen. — W. reagiert an sich mit III wesentlich träger als Cl⁻-Ion, die Ausbeuten an I u. II sind gleich groß bei einem Konzentrationsverhältnis [H₂O]:[Cl⁻] = 8:1. — Bei sehr geringer Säurekonz. entstehen *Diazoharze* auf Kosten von I oder der Phenol-Rk. als solcher, die II-Bldg. verläuft ungehindert. (Liebigs Ann. Chem. 561. 220—27. 30/1. 1949.) 218.416

Richard H. Eastman und Don Gallup, *Die Sulfonierung von Mesityloxyd*. Während nach Unterss. der Vff. α,β-ungesätt. Oxoverbb. wie *Crotonaldehyd*, *Cyclohexylidencyclohexanon* u. *3,4-Dimethylhezen-3-on-2* sich nicht mit konz. H₂SO₄ oder Chlorsulfonsäure



sulfonieren ließen, gelang die Darst. des *cycl. Sulfonsäureesters* I aus *Mesityloxyd* (II). Desulfurierung durch Pyrolyse mit ZnCl_2 analog wie beim *Pulegon* (TREIBS, C. 1937. I. 1950) war jedoch bei I nicht durchführbar. — I, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S}$, aus II in Acetanhydrid bei 0° mit Chlorsulfonsäure, Prismen aus Methanol, F. $65-67^\circ$; *5-Bromderiv.*, (?) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{SBr}$, aus I in CCl_4 mit Br_2 , Krystalle aus A., F. $75-76^\circ$;

wirkt hautätzend. *5-Brom-3,4-dibromid* von I, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{SBr}_3$, aus I mit überschüssigem Br_2 , leicht zers., aus wss. Methanol, F. $150-160^\circ$ (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 864-65. Febr. 1948. Stanford Univ., Calif.) 218.514

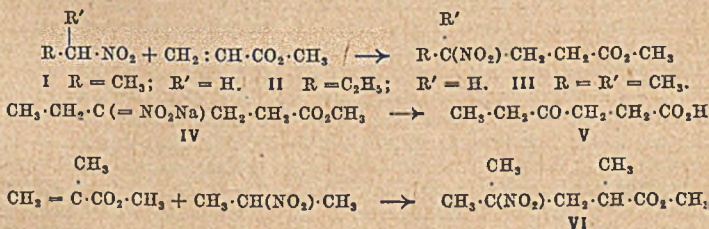
S. G. Boas-Traube, E. M. Dresel und I. G. C. Dryden, *Die Eigenschaften des Äthylendiamins*. Erhitzt man handelsübliches wasserfreies Äthylendiamin (I) mit metall. K am Rückflußkühler bis zur dauernden Dunkelfärbung der Fl., so besitzt die Substanz nach Dest. u. Redest. eine Viscosität von 1,52 Centipoises bei 20° u. eine D. von 0,893, Werte, die niedriger liegen als die von früheren Autoren angegebenen. Die kinemat. Viscosität ist sehr empfindlich gegenüber Spuren W. u. CO_2 u. kann als schnelle Reinheitsprüfung von I verwandt werden. Ein Zusatz von 2-4 Vol.-% W. bewirkt vollständige Trennung des I von z. B. Ae. oder Xylol. I mischt sich mit Paraffinen nur in Ggw. von A. oder Chlf.; es verursacht auf der Haut Blasenbildung. (Nature [London] 162. 960. 18/12. 1948. Leatherhead, Surrey, British Coal Utilisation Res. Ass.) 241.526

S. G. Powell und Arnold T. Nielsen, *Kondensation von Butanal mit Heptanon-(4) und Hexanon-(3) und versuchte Kondensation von 2-Äthylhexen-(2)-al mit Heptanon-(4)*. Vff. berichten über 3 bas. katalysierte Aldehyd-Keton-Kondensationen: *Butanal* kondensiert sich in Ggw. von n. alkoh. KOH mit *Heptanon-(4)* unter Bldg. von 3,6% *6-Oxy-5-äthylnonanon-(4)* (I). Neben viel unverändertem Ausgangsmaterial wurden im Verlauf einer Nebenrk. 26% *n-Butyraldol* u. 47% *2-Äthylhexen-(2)-al* gewonnen. I gibt beim Erhitzen mit J *5-Äthylnonen-(5)-on-(4)* (II), das sich zu *5-Äthylnonanon-(4)* (III) hydrieren läßt. III wurde auch aus *2-Äthylhexenal-(1)* u. Propylmagnesiumbromid u. nachfolgende Oxydation des entstandenen *5-Äthylnonanols-(4)* (IV) mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ erhalten. Unter etwas abgeänderten Bedingungen entstand ein Gemisch von II u. *5-Äthylnonen-(6)-on-(4)* (V). Bei der Red. dieses Gemisches mit überschüssigem Na u. A. bildet sich IV aus II u. *5-Äthylnonen-(6)-ol-(4)* (VI) aus V. Durch Ozonolyse des Reduktionsgemisches wurde *2-Äthylhexenal-(2)* erhalten. — Die 2. Unters. befaßt sich mit der Kondensation von Butanal mit *Hexanon-(3)*. Die Konst. des in 10-12%ig. Ausbeute erhaltenen *5-Methylnonen-(5)-ons-(4)* (VII) ließ sich durch Ozonolyse zu *Hexandion-(2,3)* beweisen. VII liefert bei der Hydrierung *5-Methylnonanon-(4)* (VIII) u. bei weiterer Red. mit Na u. A. *5-Methylnonanol-(4)* (IX). Bei ca. 1jährigem Aufbewahren von VII erfolgt teilweise Oxydation zu Buttersäure. — Die 3. Unters. befaßt sich mit Verss. zur Kondensation von *2-Äthylhexen-(2)-al* mit *Heptanon-(4)*. Statt Bldg. irgendwelcher Kondensationsprodd. mit 5 C-Atomen erfolgt Hydratisierung zu *n-Butyraldol* u. daraus durch Entaldolisierung Bldg. von Butanal. Letztgenannte Verb. setzt sich mit *Heptanon-(4)* um, wobei I u. II in derselben Menge entstehen wie bei der Umsetzung von Butanal mit *Heptanon-(4)*.

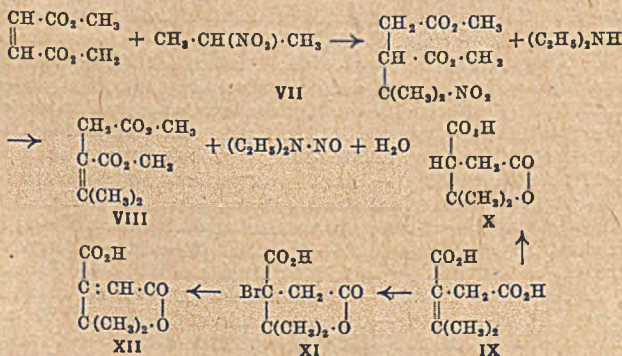
Versuche: *2-Äthylhexen-(2)-al*, aus Butanal u. *Heptanon-(4)* in n. alkoh. KOH, Kp.₁₅ $65-66^\circ$; Ausbeute 47%; *Semicarbazon*, F. $152-152,5^\circ$. — *n-Butyraldol*, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kp.₁₂ $105-106^\circ$, $D_{20}^4 = 0,942$, $n_D^{24} = 1,4475$; Ausbeute 26%. — *6-Oxy-5-äthylnonanon-(4)* (I), $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kp.₁₇ $117,5^\circ$, Kp.₃₇ $141-142^\circ$, $D_{24}^4 = 0,910$, $n_D^{24} = 1,4447$; Ausbeute 3,6%. — *5-Äthylnonen-(5)-on-(4)* (II), $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$, aus I bei der Dest. mit wenig J, blaßgelb, besitzt einen scharfen, angenehmen Geruch, Kp.₇₆₀ 210° , Kp.₃₀ $117-118^\circ$, Kp.₁₅ $104-106^\circ$, Kp._{6,5} 93° , $D_{24}^4 = 0,849$, $n_D^{21} = 1,4505$; Ausbeute 80%; *Semicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_3$, Krystalle aus verd. A., F. $121,2^\circ$. — *5-Äthylnonanol-(4)* (IV), $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$, aus *2-Äthylhexenal-(1)* u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Kp.₁₅ $112-113^\circ$, $D_{16}^4 = 0,837$, $n_D^{16} = 1,4412$; Ausbeute 46%. — *5-Äthylnonanon-(4)* (III), $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$, aus IV bei der Oxydation mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 (Ausbeute 38%) oder aus II bei der Hydrierung in Ggw. von Pt-Schwarz in absol. A. bei 24° , Fl. von süßem, angenehm fruchtartigem Geruch, Kp.₁₃ $92-93^\circ$, $D_{21}^4 = 0,821$, $n_D^{24} = 1,4250$. Liefert kein *Semicarbazon*, *2,4-Dinitrophenylhydrazon* oder *2,4-Dinitrophenylsemicarbazon*; *Hydantoin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_2$, Krystalle aus verd. A., F. $110,5-112,5^\circ$. — *5-Methylnonen-(5)-on-(4)* (VII), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, neben 53% *2-Äthylhexen-(2)-al* u. 1% *6-Oxy-5-methylnonanon-(4)* (Kp._{5,5} 103° , $D_{24}^{4,5} = 0,912$, $n_D^{24,5} = 1,4458$) bei der Kondensation von Butanal mit *Hexanon-(3)* in n. alkoh. KOH, Kp._{12,3} $93-94^\circ$, Kp.₉ $88-89^\circ$, $D_{24}^4 = 0,861$, $n_D^{26} = 1,4505$, $n_D^{23} = 1,4480$; *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3$, Krystalle aus verd. A., F. $121,5^\circ$. — *Hexandion-(2,3)-dioxim*, aus VII durch Ozonolyse u. Eingießen der Lsg. des Ozonids in eine kalte Lsg. von Hydroxylaminhydrochlorid u. Na-Acetat, Krystalle aus verd. A., F. $168-169^\circ$. — *5-Methylnonanon-(4)* (VIII), $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, aus VII bei der Hydrierung in Ggw.

von Pt-Katalysator unter 3 at Druck, besitzt einen süßen, fruchtartigen Geruch, Kp._{6,0} 68 bis 69°, D₄²⁰ = 0,818, n_D²⁰ = 1,4195; 2,4-Dinitrophenylsemicarbazon, C₁₇H₂₅O₅N₅, blaßgelbe Krystalle aus verd. A., F. 128—129°. — 5-Methylnonanol-(4) (IX), C₁₀H₂₂O, aus VIII bei der Red. mit überschüssigem Na in A., besitzt einen süßen Geruch, Kp._{6,0} 80 bis 81°, D₄²⁷ = 0,826, n_D^{24,3} = 1,4340. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3627—30. Nov. 1948. Seattle, Wash., Dep. of Chem. and Chem. Engng.) 117.610

Milton C. Kloetzel, *Reaktionen von Nitroparaffinen*. II. Mitt. *Addition von Nitroparaffinen an ungesättigte Ester*. (I. vgl. C. 1948. II. 1407) Es wurde gefunden, daß Triäthylamin ein wirksamer Katalysator bei der Kondensation von Acrylsäuremethylester mit Nitroparaffinen ist. Bei der Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit 3 Mol 1-Nitropropan u. 0,5 Mol Triäthylamin bei 30° erhält man 80% 4-Nitrohexansäuremethylester (II). Dagegen lassen sich Crotonsäuremethylester u. Methacrylsäuremethylester unter ähnlichen Bedingungen nicht mit 1-Nitropropan in Rk. bringen. Auch Zimtsäuremethylester wird bei 14-tägigem Aufbewahren mit 3 Mol 2-Nitropropan u. 1 Mol Triäthylamin unverändert zurückgewonnen. Die Eigg. der durch Ansäuern des Na-Salzes des ac-Nitroesters von II (IV) erhaltenen 4-Oxohehexansäure (V) entsprechen den früher (MAIRE, Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 3. [1908.] 285) für diese Säure angegebenen. Acrylsäuremethylester reagiert mit Nitroäthan u. 2-Nitropropan unter ähnlichen Bedingungen; dabei entstehen 4-Nitropentansäuremethylester (I) bzw. 4-Nitro-4-methylpentansäuremethylester (III). Methacrylsäuremethylester liefert mit 2-Nitropropan bei 30° in Ggw. von Diäthylamin 4-Nitro-2,4-dimethylpentansäuremethylester (VI) u. beträchtliche Mengen bas. Nebenprodd., während Crotonsäuremethylester ausschließlich eine bas. Substanz ergibt.

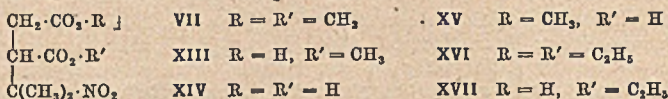


Fumarsäuredimethylester reagiert mit 2-Nitropropan bei 30° in Ggw. von Diäthylamin unter Bldg. von 3-Nitro-3-methylbutandicarbonsäure-(1,2)-dimethylester (VII), Teraconsäuredimethylester (VIII) u. N-Nitrosodiäthylamin. Dabei ist das Verhältnis von VII zu VIII abhängig von der Konz. des angewandten Diäthylamins. Bei Anwendung von 0,2 Mol des Amins pro Mol Ester werden 80% von VII u. 15% von VIII gebildet, während 1 Mol Diäthylamin pro Mol Ester 11% von VII u. 85% von VIII entstehen läßt. 0,3 Mol Triäthylamin führen in 43 Tagen zur fast ausschließlichen Bldg. von VII. Maleinsäuredimethylester liefert nach vorhergehender Umlagerung unter ähnlichen Bedingungen VII. — Teraconsäuredimethyl- u. -diäthylester wurden zu Teraconsäure (IX) hydrolysiert, die durch Überführung in Terebinsäure (X) nach FITTIG u. FROST (Liebigs Ann. Chem. 226. [1884.] 365) identifiziert wurde. IX gibt mit Br₂ Bromterebinsäure (XI) (F. 170,5—171° [Zers.]). XI spaltet beim Erhitzen HBr ab unter Bldg. von Terebinsäure (XII). Der von FITTIG u. FROST (l. c.) angegebene F. 151° ist zu streichen.



VII wird durch längeres Erhitzen mit 1%ig. HCl in 91%ig. Ausbeute zu XIV hydrolysiert. Für den aus XIV in quantitativer Ausbeute erhältlichen Monomethylester wird in Über-

einstimmung mit MENSCHUTKIN (J. chem. Soc. [London] 40. [1881.] 883) die Konst. XV angenommen. 2std. Kochen von VII mit 1%ig. HCl liefert infolge partieller Hydrolyse XIII. Durch Verestern von XIII konnte VII regeneriert werden. In analoger Weise wurde 3-Nitro-3-methylbutandicarbonsäurediäthylester (XVI) zuerst zu einem Halbester (XVII) u. danach zu XIV hydrolysiert. Durch alkal. Hydrolyse von VII oder XVI bildet sich unter gleichzeitigem Austritt der NO₂-Gruppe Teraconsäure (IX).



Die Rk. anderer Nitroparaffine mit Fumarsäuredimethyl- u. -diäthylester in Ggw. von Diäthylamin, die zur Eliminierung von NO₂ führt, erwies sich als allg. anwendbar u. stellt somit eine neue u. geeignete Meth. für die Synth. von Alkylidenbernsteinsäuren u. -estern dar. Die Dimethyl- u. Diäthylester der Äthylidenbernsteinsäure wurden identifiziert durch Hydrolyse zu der bekannten Äthylidenbernsteinsäure (FITTING u. FRAENKEL, Liebigs Ann. Chem. 255. [1889.] 36). Hydrolyse des durch katalyt. Hydrierung gewonnenen Äthylsuccinsäurediäthylesters ergab die entsprechende Säure. Die durch Hydrolyse von n-Propylidenbernsteinsäuredimethylester gebildete ungesätt. Säure läßt sich in ein charakterist. Dibromid (FITTING u. GLASER, Liebigs Ann. Chem. 304. [1899.] 181) überführen. n-Propylidenbernsteinsäurediäthylester gibt bei der katalyt. Hydrierung u. nachfolgenden Hydrolyse die bekannte Propylbernsteinsäure.

Versuche: Die nachst. aufgeführten Nitroester wurden erhalten durch Kondensation von Acrylsäuremethylestern (1 Mol) mit dem entsprechenden Nitroparaffin (3 Mol) u. Triäthylamin (0,5 Mol) bei 30°; sie bilden farblose Öle von angenehmem campherartigem Geruch. 4-Nitropentansäuremethylester (I), Kp.₂ 88–89°, D₂₀²⁰ = 1,1398, n_D²⁰ = 1,4359; Ausbeute 66%. — 4-Nitrohexansäuremethylester (II), Kp.₂ 97°, D₂₀²⁰ = 1,1050, n_D²⁰ = 1,4371; Ausbeute 80%. — 4-Oxohectansäure (V), aus vorst. Ester beim Lösen in wss. NaOH u. Eintragen der Lsg. in verd. H₂SO₄ bei 5–7°, Plättchen aus Ae. + PAe., F. 37 bis 39°; Ausbeute 65%; Semicarbazon des Äthylesters, Blättchen aus A., F. 106–107°. — 4-Nitro-4-methylpentansäuremethylester (III), Kp._{1,3} 77–78,5°, D₂₀²⁰ = 1,1166, n_D²⁰ = 1,4419; Ausbeute 86%. Bei Verwendung von Diäthylamin wurden 37% von III erhalten (Kp.₁₇ 125–130°) neben β-Diäthylaminopropionsäuremethylester (?), Kp.₁₇ 85–90°, mäßig lösl. in W., raucht stark in Ggw. von HCl. — 4-Nitro-4-methylpentansäure, grünes Öl; p-Toluidid, C₁₃H₁₆O₃N₂, Nadeln aus 50%ig. A., F. 115–116°. — 4-Nitro-2,4-dimethylpentansäuremethylester (VI) (in Ggw. von Diäthylamin), Kp._{1,3} 72°, D₂₀²⁰ = 1,0849, n_D²⁰ = 1,4388; Ausbeute 35%. — Folgende Alkylidenbernsteinsäureester wurden dargestellt durch längeres Aufbewahren (5–18 Tage) von Fumarsäuredimethyl- oder -diäthylester (1 Mol) mit dem erforderlichen Nitroparaffin (3 Mol) u. Diäthylamin (1–1,1 Mol) bei 30°: Itaconsäuredimethylester, Kp._{1,3} 56–58°, D₂₀²⁰ = 1,1246, n_D²⁰ = 1,4457; Ausbeute 22–43%, neben einem zähen Polymerisationsprodukt. — Äthylidenbernsteinsäuredimethylester, Kp._{1,5} 73–74°, D₂₀²⁰ = 1,1058, n_D²⁰ = 1,4553; Ausbeute 77%. Äthylidenbernsteinsäure, Prismen aus W., schm. nach vorhergehendem Sintern bei 165–167°. — n-Propylidenbernsteinsäuredimethylester, Kp._{1,3} 78,5–80°, D₂₀²⁰ = 1,0746, n_D²⁰ = 1,4555; Ausbeute 86%. — n-Propylidenbernsteinsäure, Prismen aus Ae., F. 163–166° (nach vorhergehendem Sintern). Liefert beim Erhitzen mit Br₂ in Chlf. im Rohr auf 100° eine Verb. vom F. 172–174° (Zers.) unbekannter Konst. u. 2,3-Dibrompentandicarbonsäure-(1.2) C₇H₁₀O₄Br₂, Prismen aus Ae. + PAe., F. 153–154° (Zers.). — Teraconsäuredimethylester, Kp._{1,5} 77–78°, D₂₀²⁰ = 1,0788, n_D²⁰ = 1,4581; Ausbeute 85% neben 11% 3-Nitro-3-methylbutandicarbonsäurediäthylester. — Itaconsäurediäthylester, Kp._{1,3} 68–69°, D₂₀²⁰ = 1,0459, n_D²⁰ = 1,4398; Ausbeute 45%. — Äthylidenbernsteinsäurediäthylester, Kp._{1,3} 82°, D₂₀²⁰ = 1,0437, n_D²⁰ = 1,4484; Ausbeute 88%. Äthylbernsteinsäurediäthylester, aus vorst. Ester bei der Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni unter 200 lbs. per sq. in. in Ae. + Bzl. bei 100°, Kp.₂₋₄ 93–97°; Ausbeute 91%. — Äthylbernsteinsäure, Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 98–99°. — n-Propylidenbernsteinsäurediäthylester, Kp._{1,3} 88–90°, D₂₀²⁰ = 1,0171, n_D²⁰ = 1,4491; Ausbeute 95%. — n-Propylbernsteinsäurediäthylester, Kp.₇₋₉ 112–117°. — n-Propylbernsteinsäure, Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 91–92°. — Teraconsäurediäthylester, Kp._{1,3} 87°, D₂₀²⁰ = 1,0261, n_D²⁰ = 1,4537; Ausbeute 83%. — Teraconsäure (IX), Nadeln aus W., F. 165–166° (Zers.). — Terebinsäure (X), aus IX beim Erhitzen mit verd. H₂SO₄, Prismen, F. 173–174°. — Bromterebinsäure (XI), C₇H₉O₄Br, aus IX u. Br₂ in W., Prismen aus absol. Ae., F. 171–172° (heftige HBr-Entw.). — Terebilsäure (XII), aus XI beim Erhitzen auf 172°, F. 166–167°. — Diäthylaminhydrochlorid, aus N-Nitrosodiäthylamin u. HCl, Plättchen aus absol. A. + Ae., F. 222–223°. — 3-Nitro-3-methylbutandicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (VII), C₉H₁₅O₆N, neben N-Nitrosodiäthylamin u.

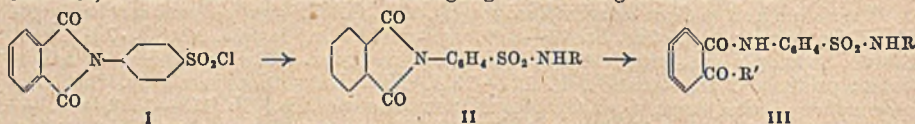
15,5% Tetraarsäuredimethylester beim Aufbewahren von Fumarsäuredimethylester mit 2-Nitropropan u. Diäthylamin bei 30°, Plättchen aus Ae. + PAe., F. 35,5—36°; Ausbeute 80%. — 3-Nitro-3-methylbutandicarbonsäurediäthylester (XVI), C₁₁H₁₉O₆N, Bldg. analog VII, Öl, Kp._{1,3} 117—117,5°, D₂₀²⁰ = 1,1384, n_D²⁰ = 1,4480; Ausbeute 90%. — 4-Nitro-3-carbäthoxy-4-methylpentansäure (XVII), C₈H₁₅O₆N, aus XVI bei 24std. Kochen mit 1%ig. HCl, Würfeln aus Ae. + PAe., F. 94—95,5°; Ausbeute 52%. — 3-Nitro-3-methylbutandicarbonsäure (XIV), C₇H₁₁O₆N, in 27%ig. Ausbeute als Nebenprod. bei vorst. Rk. oder in 91%ig. Ausbeute aus XVII bei 4½-tägigem Kochen mit 1%ig. HCl, Prismen aus Ae. + PAe., F. 142—144° (Zers.). — 4-Nitro-3-carbomethoxy-4-methylpentansäure (XIII) C₈H₁₃O₆N, neben 4% XIV, aus VII bei 2std. Kochen mit 1%ig. HCl, Nadeln aus Ae. + PAe. oder W., F. 108—110° (nach vorhergehendem Sintern). Liefert bei 3-tägigem Kochen mit 1%ig. HCl XIV. Liefert bei 5std. Kochen mit absol. Methanol + wenig konz. H₂SO₄ VII zurück. — 3-Nitro-1-carbomethoxy-3-methylbutandicarbonsäure-(2) (XV), C₈H₁₃O₆N, aus XIV bei 2std. Kochen mit Methanol + wenig H₂SO₄, Prismen aus Ae. + PAe., F. 73,5—75°; Ausbeute 93%. — Teraconsäure, aus VII oder XVI beim Kochen mit wss. KOH, F. 161—163°; Ausbeute 47% bzw. 50%. Teraconsäuredimethylester, neben N-Nitroso-diäthylamin bei der Umsetzung von VII mit 2 Nitropropan in Ggw. von Diäthylamin bei 30°; Ausbeute 88%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3571—76. Nov. 1948. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern California.) 117.706

J. Cymerman, A. Koebner und W. F. Short, *Herstellung einiger p-Alkylsulfonylbenzylammoniumchloride*. Diese Verbb. wurden nach Meth. A durch Red. von p-Cyanbenzolsulfonylchlorid zur Sulfinsäure u. der hieraus durch Alkylieren gewonnenen p-Alkylsulfonylphenylcyanide erhalten oder nach Meth. B durch Red. von p-(Acetamidomethyl)-benzolsulfonylchlorid, Alkylieren der gewonnenen Sulfinsäure, Behandeln mit Thiosulfat u. Verseifen mit HCl (B war vor Erscheinen dieser Arbeit von JENSEN u. SCHMITH, C. 1945. I. 444, ausgearbeitet).

Versuche: p-Cyanbenzolsulfinsäure (I), C₇H₅O₂NS, aus p-Cyanbenzolsulfonylchlorid in Aceton; man rührt bei 75—80° langsam (30 Min.) in wss. Na₂SO₃·7 H₂O ein, hält mit Sodalsg. alkal., erhitzt 90 Min., fällt bei 0° mit konz. HCl u. extrahiert mit Äthylacetat; prismat. Tafeln aus W., F. 121—122°. Wird Extraktion verzögert, fällt Bis-(p-cyanphenyl)-disulfoxyd, C₁₄H₉O₂N₂S₂, Nadeln aus wss. A., F. 158—159°, aus. — p-Alkylsulfonylphenylcyanide (II), p-R·SO₂C₆H₄CN, aus dem Na-Salz von I in 50%ig. wss. A. u. Alkylhalid; man fällt mit W. u. kryst. aus wss. A.: R = Methyl, C₈H₇O₂NS; Erhitzungsdauer 4 Stdn., F. 142,5—143,5°; Ausbeute 80% (R = Äthyl, vgl. OXLEY u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1946. 763). — R = n-Propyl, C₁₀H₁₁O₂NS; 6 Stdn., F. 84—85°; 75%. R = Isopropyl, C₁₀H₁₁O₂NS; 15 Stdn., F. 102°; 36%. R = n-Butyl, C₁₁H₁₃O₂NS; 20 Stdn., F. 79—80°; 86%. R = sek.-Butyl, C₁₁H₁₃O₂NS; 18 Stdn., F. 71 bis 72°; 50%. R = n-Amyl, C₁₂H₁₅O₂NS; 19 Stdn., F. 90—91°; 85%. R = n-Hexyl, C₁₃H₁₇O₂NS; 18 Stdn., F. 87—88°; 90%. R = n-Heptyl, C₁₄H₁₉O₂NS; 20 Stdn., F. 96 bis 97°; 85%. R = n-Octyl, C₁₅H₂₁O₂NS; 20 Stdn., F. 97—97,5°; 75%. R = n-Hexadecyl, C₂₃H₃₇O₂NS; 24 Stdn., F. 111,5—112°; 95%. R = Benzyl, C₁₄H₁₁O₂NS; 21 Stdn., F. 195,5 bis 196°; 95%. R = Phenyl (p-Cyandiphenylsulfon), C₁₃H₉O₂NS, aus I u. Benzolsulfamid; 2 Stdn. bei 225—230°, F. 117—118°; Ausbeute 74%. — p-(Acetamidomethyl)-benzolsulfonylchlorid (BERGEM u. BRAKER, C. 1945. II. 478), aus Acetobenzylamid; man gibt es bei <15° zu CISO₃H (45 Min.), rührt je 1 Stde. bei 18 u. 50—60°, gießt auf Eis u. knetet das Öl mit W. + 2% Ae., F. 96—98°; Ausbeute 60%. — p-(Acetamidomethyl)-benzolsulfinsäure (III), C₉H₁₁O₃NS, aus dem vorst. u. wss. Na₂SO₃·7 H₂O; man gibt portionsweise NaHCO₃ zu, hält die Lsg. dauernd alkal., fällt nach 2 Stdn. mit NaCl u. säuert die wss. Lsg. des Nd. bei 0° an; Tafeln aus W., F. 139—140°; Ausbeute 75%. — p-Alkylsulfonylbenzylammoniumchloride, p-R·SO₂C₆H₄CH₂NH₃Cl, aus 5%ig. Lsg. von II in 15%ig. NH₃ + CH₃OH (Meth. A); man schüttelt 1—3 Stdn. bei 25° mit RANEX-Ni in H₂-Atmosphäre, sättigt das konz. Filtrat mit HCl, verdampft zur Trockne u. kryst. aus CH₃OH, oder aus rohem Na-Salz von III in 50%ig. wss. A. u. Alkyljodid (Meth. B); man erhitzt 3 Stdn., verdampft im Vakuum zur Trockne, knetet mit 5%ig. wss. Na₂S₂O₃ u. kocht 2 Stdn. mit 2,5n HCl; Ausbeuten außer bei der Methylverb. (71%) sehr gering. — R = Methyl, C₈H₇O₂NCIS, nach A u. B, F. 275—278°; Ausbeute 100 bzw. 32%. — R = Äthyl, C₉H₁₄O₂NCIS, nach A, F. 230°; 85%. — R = n-Propyl, C₁₀H₁₆O₂NCIS, nach B, F. 238—240°. — R = Isopropyl, C₁₀H₁₆O₂NCIS, nach A, F. 221—222°; 95%. — R = n-Butyl, C₁₁H₁₈O₂NCIS, nach B, F. 267—268°. — R = sek.-Butyl, C₁₁H₁₈O₂NCIS, nach A, F. 201—202°; 96%. — R = n-Amyl, C₁₂H₂₀O₂NCIS, nach A, F. 205—266°; 87%. — R = n-Hexyl, C₁₃H₂₂O₂NCIS, nach A, F. 263—265°; 86%. — R = n-Heptyl, C₁₄H₂₄O₂NCIS, nach A, F. 260—261°; 95%. — R = n-Octyl, C₁₅H₂₆O₂NCIS, nach A, F. 261,5 bis 262°; 90%. — R = n-Hexadecyl, C₂₃H₄₂O₂NCIS, nach B, F. 235—245°. — R = Benzyl,

$C_{14}H_{16}O_2NCIS$, nach B, F. 265—270°. — $R = Phenyl$, $C_{13}H_{14}O_2NCIS$, nach A, F. 258 bis 260°; 45%. (J. chem. Soc. [London] 1948. 381—84. März. Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd., Res. Labor.) 391.1250

C. W. Picard, E. Reid, J. Reynolds und D. E. Seymour, *Die Darstellung von N⁴-Carboxylsulfonamiden*. II. Mitt. *Die Synthese von N⁴-Phthalylsulfanilamiderivaten*. (I. vgl. PICARD, REID u. SEYMOUR, C. 1946. I. 36.) Zur Darst. von N⁴-Phthalylsulfonamiden, die wegen ihrer besonderen Wrkg. als Darmantiseptica interessieren, wurde von p-Phthalimidobenzolsulfochlorid (I) ausgegangen, das nach dem bei der Succinimidoverb. beschriebenen Verf. (vgl. I. Mitt.) dargestellt u. gereinigt wurde. Mit Aminem (z. B. Ammoniak, Methylamin, Anilin, 2-Aminopyridin, 2-Aminothiazol) setzte sich I zu Phthalimidosulfanilamideriv. II um, wenn durch Pyridin oder ein zweites Mol. Amin für Bindung der Säure gesorgt war. Die Verb. II wurden mit heißem verd. Alkali zu den entsprechenden Phthalylaminoverbb. III hydrolysiert. Die Einw. von Mineralsäure bewirkte vollkommene Spaltung der II in Phthalsäure u. freies Sulfanilamid. Die Phthalylaminoverbb. III ($R' = OH$) hatten im allg. keinen charakterist. F., da sie sich beim Erhitzen unter Schließung des Phthalimidrings (Zersetzungspunkt bei ca. 250°) in die II zurückverwandeln u. nach weiterer Temperatursteigerung beim F. der reinen II schmolzen. Die einzige Ausnahme hiervon bildete das Phenylderivat. — Mit 2 Mol. NH_3 in Dioxan reagierte I unter Bldg. des entsprechenden III, mit wss. NH_3 bei 50° (Einschlußrohr) reagierte es aber nicht, u. von überschüssigem NH_3 in Dioxan wurde es in Phthalimid u. Sulfanilamid gespalten. Die gleiche Spaltung trat ein, wenn I mit wss. NH_3 bei 75° oder das zugehörige II ($R = H$) mit NH_3 in Dioxan behandelt wurden. Es ist anzunehmen, daß dabei N-(p-Sulfamylphenyl)-phthalamid (III, $R' = NH_2$) oder das NH_4 -Salz der N-(p-Sulfamylphenyl)-phthalamidsäure als Zwischenprod. auftreten. — Phthalylsulfanilylechlorid ließ sich im Gegensatz zum Succinylderiv. nicht darstellen. Unter milden Bedingungen reagierten Phthalanilsäure u. Chlorsulfonsäure nicht miteinander, u. unter etwas schärferen Bedingungen trat Ringschluß zu I ein.



Versuche (alle FF. uncorr.): p-Phthalimidobenzolsulfamid (II, $R = H$), $C_{14}H_{10}O_4N_2S$, durch Schütteln von I mit konz. NH_3 u. Dioxan, Filtrieren des Nd. u. Umkrystallisieren aus 80%ig. Dioxan, Drusen aus Mikrokrystallen, F. 334°. — N⁴-Phthalylsulfanilamid (III, $R = H$, $R' = OH$) $C_{14}H_{12}O_5N_2S$, durch Kochen der vorst. Verb. in 0,1 n NaOH, Ansäuern mit HCl (Kongorot) u. Umkrystallisieren des Nd. aus 80%ig. Dioxan, Nadeln, F. bei langsamem Erhitzen 320—328°, beim Einbringen in 265° heißes Bad sofortige Zers. u. anschließendes Schmelzen bei 320—328°. — p-Phthalimidobenzolsulfamidomethan (II, $R = CH_3$), $C_{15}H_{12}O_4N_2S$, durch Vermischen von I in Aceton mit 33%ig. wss. Methylamin, 30 Min. Erhitzen zum Sieden, Verdampfen des Lösungsm., Waschen mit W. u. Umkrystallisieren aus 50%ig. A., kleine Nadeln, F. 241—242°. — N⁴-Phthalyl-N¹-methylsulfanilamid (III, $R = CH_3$, $R' = OH$) $C_{15}H_{14}O_5N_2S$, durch 1,5std. Erhitzen der vorst. Verb. in 1,0 n. KOH, aus 30%ig. A. Nadelchen, F. 241—242°, Sinterung bei 180°, lösl. in $NaHCO_3$ unter CO_2 -Entwicklung. — N⁴-Phthalyl-N¹-phenylsulfanilamid (III, $R = Phenyl$, $R' = OH$), $C_{20}H_{16}O_5N_2S$, durch 1std. Kochen von p-Phthalimidobenzolsulfanilid in 0,1 n KOH, aus Eisessig Nadeln, F. 193—194°, lösl. in $NaHCO_3$ -Lösung. — 2-(p-Phthalimidobenzolsulfamido)-pyridin (II, $R = 2$ -Pyridyl), $C_{19}H_{13}O_4N_3S$, durch Erhitzen äquimol. Mengen von 2-Aminopyridin u. I in Pyridin auf 100°, Verdampfen des Pyridins, Waschen mit W. u. verd. HCl, aus 80%ig. Dioxan Prismen, F. 278—278,5°. — N⁴-Phthalylsulfapyridin (III, $R = 2$ -Pyridyl, $R' = OH$) $C_{19}H_{15}O_5N_3S$, durch 2std. Kochen der vorst. Verb. in 0,1 n. NaOH, Fälln mit HCl u. Umkrystallisieren aus 70%ig. A., Prismen, F. 273—274°, Zers. bei ca. 240° (beim Einbringen in vorgeheiztes Bad). — 2-(p-Phthalimidobenzolsulfamido)-thiazol (II, $R = 2$ -Thiazolyl), $C_{17}H_{11}O_4N_3S_2$, durch 2std. Erhitzen äquimol. Mengen von 2-Aminothiazol u. I in Pyridin auf 100°, Vertreiben des Pyridins, Waschen u. Umkrystallisieren aus 95%ig. Dioxan, Tafeln, F. 269—269,5°; kryst. mit 1 Mol. Dioxan. — N⁴-Phthalylsulfathiazol (III, $R = 2$ -Thiazolyl, $R' = OH$) $C_{17}H_{13}O_5N_3S_2$, durch 4std. Kochen der vorst. Verb. in 0,1 n KOH, Fälln mit HCl u. Umkrystallisieren aus 80%ig. A., prismat. Nadeln, F. 260—263°, Zers. bei ca. 220° (beim Einbringen in vorgeheiztes Bad). — p-Phthalimidobenzolsulfochlorid (I), durch 1std. Erhitzen von 0,1 Mol Phthalanilsäure mit 0,5 Mol Chlorsulfonsäure auf 100°, Ausgießen auf Eis, Waschen mit Eiswasser u. mit Aceton u. Umkrystallisieren aus Chlorbenzol, Tafeln, F. 241—242,5°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 821—23. Juni. Welwyn Garden City, Herts, Herts Pharmaceuticals Ltd.) 198.1660

Willet F. Whitmore und Carleton W. Roberts, *Die Darstellung einer Serie von 3-Methyl-5-substituierten Cyclohexanon-3-carbonsäureestern*. (Vgl. HORNING, DENEHAS u. FIELD, J. org. Chemistry 9. [1944.] 547; SMITH u. RONAULT, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 631; HENZE, WILSON u. TOWNLEY, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 963) Nach den Methoden von KNOEVENAGEL wurde eine Reihe 3-Methyl-5-R-cyclohexen-(2)-on-(1)-Verbb. dargestellt, wobei R aus H, CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, iso-C₃H₇, iso-C₄H₉ oder C₆H₅ bestand. Aus diesen wurden 3-Cyancyclohexanone am besten durch Anlagerung von NaHSO₃ in wss. Lsg. u. Ersatz der Sulfo- durch die CN-Gruppe gewonnen. 3.5.5-Trimethyl-3-cyancyclohexanon wurde nur durch direkte Anlagerung von HCN an das ungesätt. Keton erhalten. Durch hydrolyt. Veresterung wurden die entsprechenden 3-Methyl-5-R-cyclohexanon-3-carbonsäuremethylester u. aus diesen die 2.4-Dinitrophenylhydrazone dargestellt.

Versuche: 3-Methyl-5-R-cyclohexen-(2)-on-(1)-Verbb.: R = H, Kp.₇₆₀ 198–202°; R = CH₃, Kp.₇₆₀ 208–211°; R = C₂H₅, Kp.₇₆₀ 226–230°; R = n-C₃H₇, Kp.₁₂ 120–122°; R = iso-C₃H₇, Kp.₁₆ 124–126°; R = C₆H₅, Kp._{11.6} 113–116°; Kp.₉ 108–110°; R = iso-C₄H₉, Kp.₁₁ 133–135°, Kp.₁₅ 111–112°; R = C₆H₅, Kp.₁₂ 179–181°. — 3-Cyancyclohexanon-verb.: 3.5.5-Trimethyl-3-cyancyclohexanon, C₁₀H₁₅ON, aus Isophoron u. NaCN in methanol.-essigsaurer Lsg., Kp.₁₂ 144–145°, Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 89,5–70,5°. — 3-Methyl-5-R-3-cyancyclohexanon: 30–70%ig. Ausbeuten; R = H, C₆H₁₁ON, Kp.₁₆ 139 bis 142°, Kp.₄ 107–109°, Kp.₂ 92–93°; R = CH₃, C₉H₁₃ON, Kp.₁₂ 145–146°, Krystalle aus 99%ig. Isopropylalkohol, F. 93–94°; R = C₂H₅, C₁₀H₁₅ON, Kp.₉ 142–143°, Kp.₃ 132 bis 133°; R = n-C₃H₇, C₁₁H₁₇ON, Kp.₁₅ 163–166°, Kp.₁₁ 154–156°, Kp.₁ 115–116°; R = iso-C₃H₇, C₁₁H₁₇ON, Kp.₂ 147–149°, Kp.₂ 115–116°; R = iso-C₄H₉, C₁₂H₁₉ON, Kp.₄ 140–141°; R = C₆H₅, C₁₄H₁₉ON, Kp._{3–5} 184–186°, Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 103–103,5°. — 3-Methyl-5-R-cyclohexanon-3-carbonsäuremethylester, aus vorigen (je 1 Mol) durch Hydrolyse u. Veresterung mit einer Lsg. von 2 Mol konz. H₂SO₄ in gleichen Gewichtsteilen 95%ig. Methanol, 25–86%ig. Ausbeuten: R = H, C₆H₁₄O₃, Kp.₁₅ 128,5 bis 130,5°; R = CH₃, C₁₀H₁₈O₃, Kp.₁ 95,6–96°; R = C₂H₅, C₁₁H₁₈O₃, Kp.₁₂ 124–125°, Kp.₁ 101,5–102°; R = n-C₃H₇, C₁₂H₂₀O₃, Kp.₁₅ 149–150,5°, Kp.₁ 104–105°; R = iso-C₃H₇, C₁₂H₂₀O₃, Kp.₁ 94–95°; R = iso-C₄H₉, C₁₃H₂₂O₃, Kp._{9–10} 136–140°, Kp.₈ 131–132°; R = C₆H₅, C₁₅H₁₈O₃, Kp._{5–6} 174–176°. — 3.5.5-Trimethylcyclohexanon-3-carbonsäuremethylester, C₁₁H₁₈O₃, Kp.₁₃ 136–137°, Kp.₁₂ 131–134°, Kp.₁ 108–109°, dessen 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₇H₂₂O₆N₄, F. 143–144,5°. — 2.4-Dinitrophenylhydrazone der Ketoester, Krystalle aus Methanol: R = H, C₁₆H₂₀O₆N₄, F. 130–131,5°; R = CH₃, C₁₆H₂₀O₆N₄, F. 159,5–161°; R = C₂H₅, C₁₇H₂₂O₆N₄, F. 128,5–129,5°; R = n-C₃H₇, C₁₈H₂₄O₆N₄, F. 145,0 bis 145,5°; R = iso-C₃H₇, C₁₈H₂₄O₆N₄, F. 144,5–145,0°; R = iso-C₄H₉, C₁₉H₂₆O₆N₄, F. 152,5–154°; R = C₆H₅, C₂₁H₂₂O₆N₄, F. 160–161°. (J. org. Chemistry 13. 31–38. Jan. 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst. of Brooklyn, Dep. of Chem.) 341.2088

G. Sevens und G. Smets, *Azomethine. II. Mitt. Absorptionskurven und Konstitution von Bisazomethinen*. (I. vgl. SMETS u. DELVAUX, Bull. Soc. chim. belges 56. [1947.] 106) Vff. stellten ausgehend vom o-, m- u. p-Phenylendiamin verschied. substituierte Bisazomethine (N,N'-Dibenzalphenylendiamine) dar, nahmen ihre Absorptionsspektren auf u. versuchten, zwischen der Lage der Absorptionsmaxima einerseits u. der Mesomerie, Kettenlänge u. Polarität der betreffenden Verbb. andererseits eine Beziehung zu finden. Es zeigte sich, daß im Vgl. mit den entsprechenden Azomethinen die Lage der Absorptionsmaxima der Bisazomethine kaum verändert ist trotz der vermehrten Zahl konjugierter Doppelbindungen. Vff. erklären dies durch das Vorhandensein der 3 in Konjugation stehenden Benzolringe, deren n. Kekuléform die stabilste ist, wodurch die Zahl der mesomeren Zustände stark eingeschränkt ist. Einen bathochromen Effekt in der p-Phenylendiaminreihe führen Vff. auf die 2. Azomethingruppe in p-Stellung zurück, die sie als zusätzliche auxochrome Gruppe betrachten. Die untersuchten Verbb. wurden allg. durch Kondensation der betreffenden Aldehyde mit den entsprechenden Phenylendiaminen in konz. alkoh. Lsg. hergestellt; Temp. u. Dauer der Erhitzung richteten sich nach der Leichtigkeit des Eintritts der Kondensation, zum Teil wurden sie auch aus den Aminobenzalanilinen durch Kondensation mit dem betreffenden Aldehyd synthetisiert. — p-Nitro-o'-aminobenzalanilin (die Indizes o-, m-, p. beziehen sich auf den Benzylidenrest, o', m', p' auf den Anilinrest), C₁₃H₁₁O₂N₃, aus A., F. 134° (Ausbeute 72%). — p-Nitro-p'-aminobenzalanilin, aus A., F. 163–164° (72%). — p-Oxy-p'-aminobenzalanilin, C₁₃H₁₂ON₂, aus A., F. 183 bis 184° (87%). — o-Oxy-p'-aminobenzalanilin, aus A., F. 100° (72%). — N,N'-Di(o-oxybenzal)-o-phenylendiamin, C₂₀H₁₆O₂N₂, aus Bzl., F. 162° (63%). — N,N'-Di(o-oxybenzal)-m-phenylendiamin, aus A. + Ae., F. 107° (79%). — N,N'-Di(o-oxybenzal)-p-phenylendiamin, aus Aceton, F. 213° (64%). — N-(o-Oxybenzal)-N'-(m-nitrobenzal)-p-phenylendiamin, C₂₀H₁₅O₃N₃, aus Toluol, F. 192–193° (89%). — N-(o-Oxybenzal)-N'-(p-nitrobenzal)-p-phenylendiamin, aus Toluol, F. 215–217° (62%). — N-(o-Oxybenzal)-N'-(p-di-

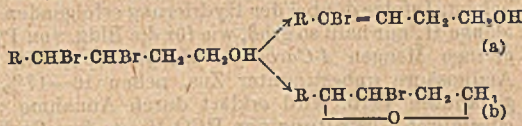
methylaminobenzal-*p*-phenylendiamin, C₂₂H₂₁ON₃, aus Chlorbenzol, F. 193—194° (90%). — *N.N'*-*Di*-(*m*-nitrobenzal)-*m*-phenylendiamin, C₂₀H₁₄O₄N₄, aus Nitromethan, F. 185—186° (72%). — *N.N'*-*Di*-(*m*-nitrobenzal)-*p*-phenylendiamin, aus Chlorbenzol, F. 249° (83%). — *N.N'*-*Di*-(*p*-nitrobenzal)-*m*-phenylendiamin, aus Chlorbenzol, F. 207° (73%). — *N.N'*-*Di*-(*p*-nitrobenzal)-*p*-phenylendiamin, aus Bzl., F. 242° (100%). — *N*-(*m*-Nitrobenzal)-*N'*-(*p*-nitrobenzal)-*p*-phenylendiamin, aus Toluol, F. 205—206° (93%). — *N.N'*-*Di*-(*p*-dimethylaminobenzal)-*m*-phenylendiamin, C₂₄H₂₆N₄, aus Bzl., F. 168° (57%). — *N.N'*-*Di*-(*p*-dimethylaminobenzal)-*p*-phenylendiamin, aus Amylalkohol, F. 267° (50%). — *N.N'*-*Di*-(*p*-methoxybenzal)-*p*-phenylendiamin, C₂₂H₂₀O₂N₂, aus Amylalkohol, F. 199—200° (100%). — *N*-(*m*-Nitrobenzal)-*N'*-(*p*-dimethylaminobenzal)-*p*-phenylendiamin, C₂₂H₂₀O₂N₄, aus Chlorbenzol, F. 224—226° (36%). — *N*-(*p*-Nitrobenzal)-*N'*-(*p*-dimethylaminobenzal)-*p*-phenylendiamin, aus Chlorbenzol, F. 230—232° (74%). — *N*-(*p*-Methoxybenzal)-*N'*-(*p*-nitrobenzal)-*p*-phenylendiamin, C₂₁H₁₇O₂N₃, aus Essigester, F. 172—173° (82%). (Bull. Soc. chim. belges 57. 32—49. Jan./April 1948. Löwen, Univ., Labor. für organ. u. makromol. Chem.) 866.2435

Everette L. May und Erich Mosettig, *Einige Reaktionen des Amidons*. Amidon, d. h. 6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanon (I), reagiert nicht mit HCl, nicht mit Semicarbazid u. läßt sich weder mit Al-Isopropylat, noch mit Na-Amalgam, noch mit H₂ in Ggw. von RANEY-Ni reduzieren. Durch H₂-Red. in Ggw. von PtO₂ geht I in das entsprechende Carbinol (II) über. Mit Säureanhydriden wird II bei Ggw. von C₂H₅MgBr O-acyliert. Bei der Einw. von SOCl₂ auf II entsteht ein Gemisch von 6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-chlorheptan u. -2-hepten. Das letztere bildet sich auch beim Kochen des ersteren mit HJ u. P, oder durch Einw. von PCl₅ oder P₂O₅ oder HJ u. P auf II. — Beim Erhitzen von I mit KOH in Ggw. von Triäthylenglykol erfolgt Spaltung unter Entstehung von 3-Dimethylamino-1.1-diphenylbutan (III). Auch aus 4-Dimethylamino-2.2-diphenylvaleronitril ist III auf die gleiche Weise erhältlich. Das Methojodid von III wird beim Abbau mit Ag₂O in ein Olefin umgewandelt, das zu 1.1-Diphenylbutan hydriert werden kann. Die Konst. des letzteren wird dadurch bewiesen, daß das gleiche Prod. bei der katalyt. Hydrierung von 1.1-Diphenyl-1-butanol u. bei der Spaltung von 2.2-Diphenylvaleronitril erhalten wird.

Versuche: 6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanol (II), C₂₁H₂₅ON, durch 24std. Hydrierung von I oder I-Hydrochlorid in Ggw. von PtO₂ u. Methanol, Prismen aus verd. Methanol, F. 100—101°; Ausbeute 80%; Hydrochlorid, Prismen aus Methanol-Ae., FF. 190—193° u. 200—203°. — 6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-acetoxyheptanhydrochlorid, C₂₃H₃₁O₂N·HCl, aus II u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von C₂H₅MgBr u. Ae., Prismen aus Methanol-Ae., F. 207—209°; Ausbeute 90%. — 6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-propionoxyheptanhydrochlorid, C₂₄H₃₃O₂N·HCl, analog aus II, Rosetten aus Aceton-Ae., F. 182—184°; Ausbeute 80%; Pikrat, C₃₀H₃₆O₉N₄, gelbe Prismen aus A., F. 168—169°. — 6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-chlorheptan, C₂₁H₂₅NCl, durch Einw. von SOCl₂ auf II in Ggw. von Bzl., Nadeln aus Ligroin, F. 88—89,5°; Ausbeute 40%; Hydrochlorid, Nadeln, F. 120—121° (Zers.); Pikrat, C₂₇H₃₁O₇N₄Cl, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 134,5—135°. — 6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-2-hepten, C₂₁H₂₇N, bei der vorigen Rk., Öl, Kp._{0.05} 120—125° (Badtemp.); Ausbeute 18%; Hydrochlorid, Prismen aus Äthylacetat, F. 133—135°; Dihydrochlorid, F. 87—89°; Pikrat, C₂₇H₃₀O₇N₄, gelbe Prismen, F. 112—114°. — 3-Dimethylamino-1.1-diphenylbutan (III), durch Erhitzen von I oder von 4-Dimethylamino-2.2-diphenylvaleronitril mit KOH auf 220—230° in Ggw. von Triäthylenglykol; Ausbeute 90%; Hydrochlorid, C₁₆H₂₃NCl, Prismen aus Äthylacetat, F. 151—155°; Perchlorat, C₁₈H₂₄O₄NCl, Stäbchen aus absol. A.; F. 158—159°; Pikrat, C₂₄H₂₆O₇N₄, gelbe Platten aus A., F. 138—139°. — Methojodid von III, C₁₉H₂₆NJ, aus dem vorigen u. Methyljodid in Ggw. von Methanol, Prismen, F. 200—202°. — 1.1-Diphenyl-*x*-buten, durch Erhitzen des vorigen mit Ag₂O, Fl., Kp._{0.1} 100—105°; Ausbeute 90%. (Gibt bei der Bromierung 1.1-Diphenyldibrombutan, C₁₆H₁₆Br₂, Prismen aus Methanol, F. 55,5—57°.) — 1.1-Diphenylbutan, C₁₆H₁₈, durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von PtO₂ u. Methanol, oder durch Hydrierung von 1.1-Diphenyl-1-butanol in Ggw. von Pd-Holzkohle u. Essigsäure, oder durch Kochen von 2.2-Diphenylvaleronitril mit KOH in Ggw. von Triäthylenglykol, Kp._{0.05} 102°, n_D²⁰ = 1,5601. — 1.1-Diphenyldinitrobutan, C₁₆H₁₆O₄N₂, durch Nitrierung des vorigen, Prismen aus Methanol, F. 122—123°. (J. org. Chemistry 13. 459—64. Mai 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) 132.2549

Henri Normant, *Über einige Eigenschaften der primären β-Äthylenalkohole*. Alkohole vom Typ R·CH=CH·CH₂·CH₂·OH (I) (vgl. NORMANT, C. 1948. II. 711) werden beim Erwärmen mit 85%ig. H₃PO₄ in 65—70%ig. Ausbeute in α-Alkyltetrahydrofurane, R·CH·CH₂·CH₂·CH₂ (R = C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉) umgelagert. Aus Cinnamylcarbinol

(4-Phenylbuten-3-ol-1), C₁₀H₁₂O, entsteht mit 30%ig. H₂SO₄ beim Kochen 2-Phenyltetrahydrofuran, C₁₀H₁₂O, Kp.₁₄ 105°, D.¹⁵ = 1,037. — Die Dibromhydrine der Alkohole verlieren beim Destillieren HBr, wobei zwei Rkk. eintreten können (s. nebenst. Formel). Mit Pyridin erfolgt zu 40 bis 60% Umsetzung nach b. Mit NH₂·Na in Ac. verläuft die Rk. zu 20% nach b u. zu 50% nach a. Dabei wurden erhalten: 2-Äthyl-3-bromtetrahydrofuran, C₆H₁₁OBr, Kp.₁₁ 56°, D.¹⁵ = 1,338; 2-n-Butyl-3-bromtetrahydrofuran, C₈H₁₅OBr, Kp.₁₃ 93–94°, D.¹⁶ = 1,264. — Mit Diäthylamin wird aus diesen HBr abgespalten unter Bldg. der Isomeren R·CH=CH=CH₂ u.



R·C=CH·CH₂·CH₂ (wird zur Zeit noch bearbeitet): 2-n-Butyldihydrofuran, C₈H₁₄O,

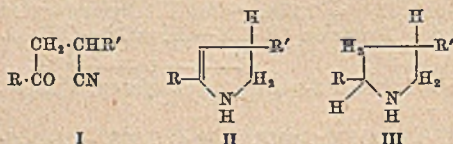
Kp. 157°, D.¹⁶ = 0,879; 2-Äthyldihydrofuran, C₆H₁₀O, Kp. 105°, D.¹⁰ = 0,893. — 1-Acetoxy-3,4-dibromhexan, Kp.₁₃ 143–144°, D.¹⁵ = 1,515; liefert beim Erwärmen mit K-Acetat in Essigsäure bei 140° unter Abspaltung von HBr in 50%ig. Ausbeute 1-Acetoxy-4-bromhexen-3, Kp.₁₂ 102–103°, D.¹⁴ = 1,289, aus dem durch Behandeln mit 45%ig. alkoh. KOH 4-Bromhexen-3-ol-1, Kp.₁₃ 90–100°, D.¹³ = 1,365, u. in 40%ig. Ausbeute Hexin-3-ol-1, Kp._{11,5} 64–65°, D.¹⁴ = 0,902, entsteht. — I reagiert mit HBr bei 110° unter Bldg. von R·CH=CH·CH₂·CH₂·Br (Ausbeute 15–20%) u. R·CHBr·CH₂·CH₂·CH₂·Br (Ausbeute 75–80%): 1-Bromhexen-3, C₆H₁₁Br, Kp.₁₂ 44–45°, D.¹⁵ = 1,212; 1-Bromhepten-3, C₇H₁₃Br, Kp.₁₂ 60–61°, D.¹⁶ = 1,176; 1-Bromocten-3, C₈H₁₅Br, Kp.₁₂ 78–79°, D.¹⁶ = 1,139. Aus deren Mg-Derivv. erhält man mit Phenylisocyanat das Anilid der Hepten-3-säure-1, F. 87°; der Octen-3-säure-1, F. 100°; der Nonen-3-säure-1, F. 95°. Folgende Dibromide wurden isoliert: 1,4-Dibromhexan, Kp.₁₂ 97–98°, D.¹⁶ = 1,566; 1,4-Dibromheptan, Kp._{11,5} 111–112°, D.¹⁷ = 1,512; 1,4-Dibromoctan, Kp.₁₁ 125–126°, D.¹⁵ = 1,462. Diese liefern mit prim. Aminen in 75%ig. Ausbeute Pyrrolidine: 1-Phenyl-2-äthylpyrrolidin, C₁₂H₁₇N, Kp.₁₁ 130–131°, D.⁷ = 1,000; Pikrat, F. 123°; 1-Phenyl-2-n-propylpyrrolidin, C₁₃H₁₉N, Kp.₁₃ 146–147°, D.¹⁴ = 0,974; Pikrat, F. 142°; 1-Phenyl-2-n-butylpyrrolidin, C₁₄H₂₁N, Kp.₁₃ 156–157°, D.¹⁵ = 0,960; Pikrat, F. 153°; 1-Oxyäthyl-2-äthylpyrrolidin, C₈H₁₇ON, Kp.₁₂ 91–92°, D.¹³ = 0,953. Das Benzoat des letzteren liefert ein Pikrat mit F. 106°. In geringer Ausbeute entstehen auch Diamine, z. B. 1,4-Di(phenylamino)-heptan, C₁₈H₂₆N₂, dickfl., wenig gefärbtes Öl mit violetter Fluorescenz, Kp.₁₅ 250–255°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1734–36. 24/5. 1948.) 207.2852

Frank Kipnis und John Ornfelt, α-Ketosulfide. Im Zusammenhang mit der Synth. des 2-Bromacetylthiophens erschien es wünschenswert, dessen Umsetzungen mit Natrium-mercaptiden zu untersuchen. In Anlehnung an die Meth. von NEWELL u. CALAWAY (C. 1948. I. 684) wurden α-Ketosulfide mit einem Thiophenkern dargestellt. Dabei wurde gefunden, daß die Na-Salze des Thiophenols u. Aralkylmercaptane mit 2-Bromacetylthiophen höhere Ausbeuten ergeben als Alkylverbindungen.

Versuche: 2-[2'-Benzylmercapto]acetylthiophen, C₁₃H₁₂OS₂, aus 2-Bromacetylthiophen u. Natriumbenzylmercaptid in Toluol, anfangs bei Zimmertemp., später beim Erhitzen zum Sieden, Krystalle aus CCl₄ + Hexan, F. 78–79°; Ausbeute 76%. — 2-[2'-Phenylmercapto]acetylthiophen, C₁₂H₁₀OS₂, hellgelbes Öl, Kp.₃ 165–170°; Ausbeute 38%. — 2-[2'-Butylmercapto]acetylthiophen, C₁₀H₁₄OS₂, hellgelbes Öl, Kp.₃ 122–126°; färbt sich dunkel; Ausbeute 43%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3950. Nov. 1948. Morris Plains, N. J., American Home Foods, Inc., Res. Labor.) 117.2911

Edward B. Knott, β-Cyclopropionitrile. III. Mitt. Reduktion zu 2-Cyclyl-Δ²-pyrrolinen und 2-Cylylpyrrolidinen. (II. vgl. J. chem. Soc. [London] 1947. 1196.) In der vorangegangenen Mitt. wurde die Überführung von β-Cyclopropionitrilen (I) in Pyrrolfarben beschrieben. Bei der Red. von I mit RANEY-Ni wurden nunmehr 2-Cylyl-Δ²-pyrrolin (II) u. 2-Cylylpyrrolidine (III) in guter Ausbeute dargestellt. Diese Bldg. von monosubstituierten red. Pyrrolingsystemen ist vergleichbar mit der Gewinnung von disubstituierten Analogen durch Red. von β-Aroyl-α-arylpropionitrilen (I; R=R' = Aryl) (ROGERS, C. 1944. I. 1378; RUPE, GISIGER, Helv. chim. Acta 8. [1925.] 338). Eine bemerkenswerte Eig. der Pyrrolin u. Pyrrolidine ist der durch Austausch von in 2-Stellung befindlichen Gruppen hervorgerufene Geruchswechsel. Ein Vers., 2-Phenylpyrrolin mit Se zu dehydrieren, ergab nicht das erwartete 2-Phenylpyrrol; statt dessen entstand eine in alkoh. Lsg. stark fluoreszierende Substanz; aus der Lsg. schied sich beim Aufbewahren Se ab. Von Interesse war die Prüfung der Frage, ob Substitutionen vom Typ II (R = H) durch Red. von α-Cyan-β-arylpropionsäuren (I; R' = CO₂H) u. nachfolgende Decarboxylierung erhalten werden können. Diese Synth. würde bes. reizvoll sein, da I (R' = CO₂H) leicht

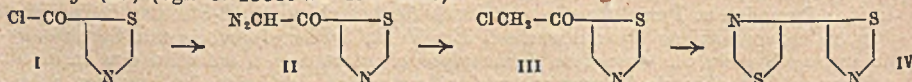
durch FRIEDEL-CRAFTS Kondensation von Carbocyclen oder Heterocyclen mit Malein-säureanhydrid zu substituierten Acrylsäuren u. nachfolgende Addition von HCN zugänglich ist. Infolge der bei der Hydrierung erfolgenden CO₂-Abspaltung war die aufgenommene Menge H₂ nur halb so groß, wie für die Bldg. von Pyrrolin erforderlich ist. Erhalten wurden geringe Mengen 4-Carboxy-2-phenyl-Δ²-pyrrolin (II; R = C₆H₅, R' = CO₂H) u. einer Aminosäure unbestimmter Zus. neben 16–17% 2-Phenylpyrrol. Die Bldg. der letztgenannten Verb. wird erklärt durch Annahme von Disproportionierung des Pyrrolins oder durch Abspaltung von HCO₂H aus dem Carboxypyrrolin. Eine sorgfältigere Unters. der Hydrierungsprodd. soll diese Frage klären.



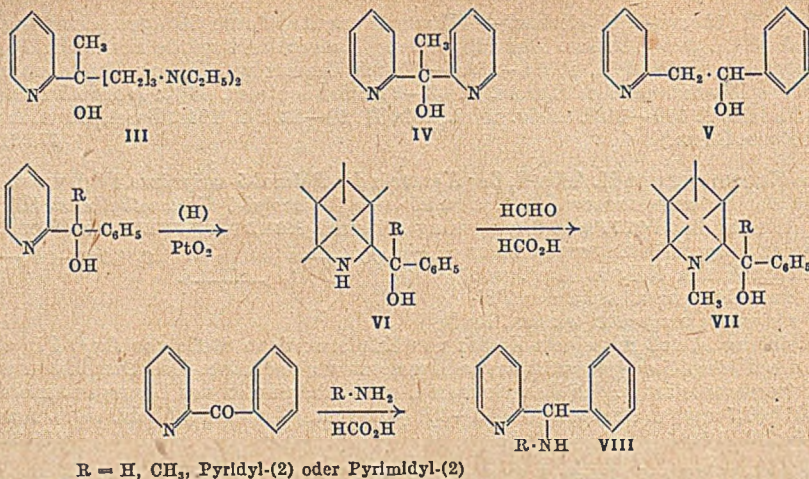
Versuche: 2-Phenyl-Δ²-pyrrolin (II; R = C₆H₅, R' = H), C₁₀H₁₁N, aus β-Benzoylpropionitril bei der Red. mit 0,4 Mol H₂ in Methanol bei Zimmertemp. unter Druck, Plättchen aus PAe., F. 46°, Kp.₇₆₀ 252°; Ausbeute 86%. Gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid u. wss. NaOH γ-Benz-

amidobutyrophenon, C₁₇H₁₇O₂N, F. 125–126°; Pikrat, C₁₀H₁₁N·C₆H₃O₇N₃, gelbe Blättchen aus A., F. 198°. — 2-Phenylpyrrolidin (III; R = C₆H₅, R' = H), C₁₀H₁₃N, bei der Red. von β-Benzoylpropionitril mit 0,15 Mol H₂, Öl, Kp.₇₆₀ 230°; Ausbeute 77,5%. — 2-p-Tolyl-Δ²-pyrrolin (II; R = CH₃·C₆H₄), C₁₁H₁₃N, cremefarbene Krystallmasse aus PAe., F. 65°; Ausbeute 79,5%. Zeigt beim Erhitzen für sich oder in W. einen kümmelartigen Geruch; Pikrat, C₁₁H₁₃N·C₆H₃O₇N₃, Plättchen aus A., F. 184°. — 2-p-Tolylpyrrolidin (III; R = CH₃·C₆H₄), C₁₁H₁₅N, Öl, Kp.₇₆₀ 354–356°; Pikrat, C₁₁H₁₅N·C₆H₃O₇N₃, gelbe Plättchen aus A., F. 170–172°. — 2-p-Anisyl-Δ²-pyrrolin (II; R = CH₃·O·C₆H₄), C₁₁H₁₃ON, gelbe Plättchen aus PAe., F. 89°; Ausbeute 89%. Besitzt einen an Piperonal erinnernden Geruch; Pikrat, C₁₁H₁₃ON·C₆H₃O₇N₃, gelbe Nadeln aus A., erweicht bei 171° u. schm. bei 175°. — 2-p-Anisylpyrrolidin (III; R = CH₃·O·C₆H₄), fischartig riechendes Öl, Kp.₇₆₀ 284°; Ausbeute 78%. — 2-m-Oxyphenyl-Δ²-pyrrolin (II; R = HO·C₆H₄), C₁₀H₁₁ON, Nadeln aus Bzl., F. 156°; farblos lösl. in Methanol mit intensiv blauer Farbe; Pikrat, C₁₀H₁₁ON·C₆H₃O₇N₃, Nadeln aus A., F. 197–199°. — 2-β-Naphthyl-Δ²-pyrrolin (II; R = C₁₀H₇), C₁₄H₁₃N, Nadeln aus PAe., F. 96°; Ausbeute 82%. Besitzt einen an Chinolin erinnernden Geruch; Pikrat, C₁₄H₁₃N·C₆H₃O₇N₃, Nadeln aus A., F. 182°. — 2-[3',4'-Dimethoxyphenyl]-Δ²-pyrrolin (II; R = (CH₃)₂O·C₆H₃), C₁₂H₁₅·O₂N, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 77–79°; Ausbeute 88%. Besitzt einen scharfen Geruch; Pikrat, C₁₂H₁₅O₂N·C₆H₃O₇N₃, Nadeln aus A., F. 205–207°. — 2-[3',4'-Dimethoxyphenyl]-pyrrolidin (III; R = (CH₃)₂O·C₆H₃), C₁₂H₁₇O₂N, Öl, Kp.₇₆₀ 289–291°. Besitzt einen starken bücklingartigen Geruch; Pikrat, C₁₂H₁₇O₂N·C₆H₃O₇N₃, Nadeln aus A., F. (nach vorhergehendem Erweichen) 200°. — 2-p-Chlorphenyl-Δ²-pyrrolin (II; R = ClC₆H₄), C₁₀H₁₀NCl, Nadeln aus PAe., F. 67°; Ausbeute 86%. Besitzt einen stark minzartigen Geruch, bes. beim Erhitzen; Pikrat, C₁₀H₁₀NCl·C₆H₃O₇N₃, Plättchen, F. 209–210°. — 2-[Thienyl-(2)]-Δ²-pyrrolin (II; R = C₂H₃S), C₈H₉NS, Nadeln aus PAe., F. 59°; Ausbeute 26,5%; Pikrat, C₈H₉NS·C₆H₃O₇N₃, Nadeln aus A., F. 195–197°. — 2-[Furyl-(2)]-Δ²-pyrrolin (II; R = C₄H₃O), C₈H₉ON, blaßgelbe Nadeln aus PAe., F. 55–56°. Besitzt einen an Thiazol erinnernden Geruch; Pikrat, C₈H₉ON·C₆H₃O₇N₃, Nadeln aus A., F. 175–177°. — 2-[Cumaronyl-(2)]-Δ²-pyrrolin (II; R = C₈H₅O), C₁₂H₁₁ON, cremefarbene Krystalle aus PAe., F. 97–99°. Besitzt beim Erwärmen einen angenehmen arom. Geruch; Pikrat, C₁₂H₁₁ON·C₆H₃O₇N₃, Plättchen aus 95%ig. A., F. 192–194°. — 4-Carboxy-2-phenyl-Δ²-pyrrolin (II; R = C₆H₅, R' = CO₂H), C₁₁H₁₁O₂N, aus α-Cyan-β-benzoylpropionsäure bei der Red. mit H₂ in Methanol bei Ggw. von RANEY-Ni, Körner aus Methanol, F. 192–193°, neben 2-Phenylpyrrol (F. 129°) u. einer aus Methanol in Nadeln krystallisierenden Verb. vom F. 140°, die in Säuren u. Alkalilauge lösl. ist. (J. chem. Soc. [London] 1948. 186–88. Febr. Wealdstone, Middlesex.) 117.2956

H. Erlenmeyer und J. Ostertag, Über 5-Chloracetylthiazol. Ausgehend vom Thiazol-5-carbonsäurechlorid (I) (vgl. H. ERLÉNMEYER, u. H. v. MEYENBURG, C. 1937. I. 4098) wurde mit Diazomethan Thiazolyl-5-diazomethylketon (II) erhalten. Durch Einw. von HCl-Gas auf II entstand das Chlormethylketon (III). Mit Thioformamid lieferte III 4,5'-Dithiazolyl (IV) (vgl. C. 1939. II. 404. 2539).



Versuche: II, aus I u. Diazomethan in Ae. u. Entfernung des Ae. in Abweichung von früheren Vorschriften (F. ARNDT u. B. EISTERT, C. 1935. I. 1683), Temp. nicht über 50°. Aus Ligroin gelbe Blättchen, F. 80–82°; zers. sich schnell unter Dunkelfärbung.



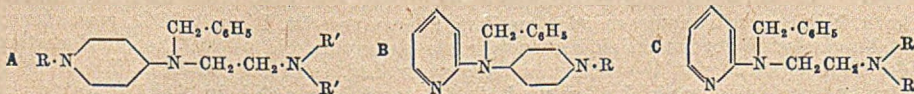
Versuche: Angaben über die Darst. der als Ausgangsmaterialien verwendeten Aldehyde u. Ketone s. Original. *Phenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, durch langsame Zugabe von 2,2 Mol Benzaldehyd zu einer sd. Mischung von 0,83 g-Atom Mg, 0,11 Mol HgCl₂ u. 2,5 Mol Pyridin u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsgemisches, F. 76–78° (alle FF. korr.), Kp._{0,3} 127–129°; Ausbeute 39%. C₁₂H₁₁ON·HCl, F. 182–184°. Nach derselben Meth. dargestellt wurden folgende Verb.: *p-Anisyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 130 bis 132°, Kp._{1,0} 180–185°; Ausbeute 51%. C₁₃H₁₃O₂N·HBr, F. 132–134°. — *Methylbenzyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 68–72°, Kp._{0,3} 129–134°; Ausbeute 36%. C₁₄H₁₅ON·HCl, F. 183–185°. — *Methyl-p-anisyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 54–55°, Kp._{0,4} 165–168°; Ausbeute 62%. C₁₄H₁₅O₂N·HCl, F. 171–172°. — *Methyl-thienyl-(2)-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,5} 130–136°; Ausbeute 17%. C₁₁H₁₁ONS·HCl, F. 155–157°. — *1-(Pyridyl-2′)-cyclohexanol*, Kp._{12,0} 140–145°; Ausbeute 55%. C₁₁H₁₅ON·HCl, F. 157–159°. — *1-(Pyridyl-2′)-1.2.3.4-tetrahydronaphthol*, Kp._{1,0} 160–165°; Ausbeute 23%. C₁₅H₁₅ON·HBr, F. 171–172°. — *(2′-Chlorphenyl)-[pyridyl-(2)]-methanol*, durch tropfenweise Zugabe von 1,85 Mol 2-Chlorbenzaldehyd zu einer Mischung von 1 g-Atom Mg, 0,018 Mol HgCl₂, 5 Tropfen Hg u. 3,7 Mol Pyridin, Kp._{0,2} 145–148°; Ausbeute 23%. C₁₂H₁₀ONCl·HCl, F. 174–175°. — *α-Methylbenzyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 46–48°, Kp._{0,3} 131–133°; Ausbeute 6%. C₁₄H₁₅ON·HCl, F. 196–198°. — *p-Cumyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,15} 142 bis 145°; Ausbeute 14%. C₁₅H₁₇ON·HCl, F. 151–153°. — *[3′.4′-Methylenedioxyphenyl]-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,3} 178–181°; Ausbeute 37%. C₁₅H₁₁O₃N·HCl, F. 182–184°. — *[2′.3′-Dimethoxyphenyl]-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 138–139°, Kp._{0,15} 152–156°; Ausbeute 12%. C₁₄H₁₅O₃N·HCl, F. 166–168°. — *Methylphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, aus 1 g-Atom Al, 0,0018 Mol HgCl₂, 5 Tropfen Hg, wenig J, 3,5–4,5 Mol Pyridin u. 1,75 Mol Acetophenon, F. 53–54°, Kp._{0,8} 130°, Kp._{1,2} 165°, n_D²⁰ = 1,5814; Ausbeute 46–53%. C₁₃H₁₃ON·HCl, F. 199–200°, neben *Methylphenyl-[pyridyl-(4)]-methanol*, Kp._{0,5} 165 bis 168°, F. 140–142°. — *2.3-Diphenylbutandiol-(2.3)*, Krystalle aus PAe., F. 123–124°, Kp.₁₅ 192–196°. — *Dipyridyl-(4.4′)-dihydrochlorid*, C₁₀H₈N₂·2 HCl, Krystalle aus Propanol-(2), F. 302–306° (sublimiert). — *o-Anisyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,3} 144–148°; Ausbeute 18%. C₁₃H₁₃O₂N·HCl, F. 170–171°. — *Methyl-o-tolyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 86–88°, Kp._{0,2} 130–132°; Ausbeute 21%. C₁₄H₁₅ON·HCl, F. 217–219°. — *Methyl-m-tolyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,18} 132–135°; Ausbeute 38%. C₁₄H₁₅ON·HCl, F. 162 bis 164°. — *Methyl-p-tolyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 67–68°, Kp._{0,3} 134–138°; Ausbeute, 51%. C₁₄H₁₅ON·HCl, F. 166–167°. — *Methyl-3′.4′-xylyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 55–57°, Kp._{0,3} 148–152°; Ausbeute 31%. C₁₅H₁₇ON·HCl, F. 185–187°. — *Methylcarvacryl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 92–95°, Kp._{0,5} 145–150°; Ausbeute 40%. C₁₇H₂₁ON·HCl, F. 168–169°. — *Methyl-α-naphthyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 130–131°, Kp._{0,4} 185–198°; Ausbeute 25%. C₁₇H₁₅ON·HCl, F. 194–196°. — *Methyl-β-naphthyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,4} 175–210°; Ausbeute 14%. C₁₇H₁₅ON·HCl, F. 177–178°. — *Methyl-m-anisyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,4} 145–152°; Ausbeute 28%. C₁₄H₁₅O₂N·HCl, F. 166–168°. — *Methyl-3′.4′-dimethoxyphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,3} 160–165°; Ausbeute 39%. C₁₅H₁₇O₃N·HCl, F. 156–157°. — *Methyl-3′-chlorphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,3} 145 bis 148°; Ausbeute 26%. C₁₃H₁₂ONCl·HCl, F. 155–157°. — *Methyl-4′-chlorphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{1,0} 145–148°; Ausbeute 15%. C₁₃H₁₂ONCl·HCl, F. 202 bis

204°. — *Methyl-3'-bromphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,7} 165—172°; Ausbeute 31%. C₁₃H₁₂ONBr·HCl, F. 162—165°. — *Äthylphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 79—82°, Kp._{0,4} 134—140°; Ausbeute 50%. C₁₄H₁₅ON·HCl, F. 142—145°. — *Isopropylphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 66—68°, Kp._{0,15} 138—142°; Ausbeute 44%. C₁₅H₁₇ON·HCl, F. 156—158°. — *Methoxymethylphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,5} 145—148°; Ausbeute 16%. C₁₄H₁₅O₂N·HCl, F. 198—199°. — *Methyl-γ-diäthylaminopropyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,2} 130—134°; Ausbeute 35%. C₁₄H₂₁ON₂·2 C₂H₅O₇N₃, F. 150—152°. — *Dibenzyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,4} 165—170°; Ausbeute 33%. C₂₀H₁₉ON·HCl, F. 220 bis 223°. — *Methyl-[cyclohexenyl-(1)]-[pyridyl-(2)]-methanol*, C₁₃H₁₇ON, Kp._{0,2} 83—87°; Ausbeute 16%. — *Methylcyclohexyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,11} 118—122°; Ausbeute 56%. C₁₃H₁₉ON·HCl, F. 230°. — *Methylcyclopropyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,2} 83—87°; Ausbeute 16%. C₁₀H₁₃ON·HCl, F. 172—174°. — *Methyl-n-hexyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, C₁₃H₂₁ON, Kp._{0,2} 120—124°; Ausbeute 69%. — *Diisopropyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,2} 85—88°; Ausbeute 26%. C₁₂H₁₉ON·HCl, F. 300°. — *Methylphenyl-[6-picoly-(2)]-methanol*, Kp._{0,2} 134—136°; Ausbeute 13%. C₁₄H₁₅ON·HCl, F. 125—127°. — *Methylphenyl-[4-picoly-(2)]-methanol*, F. 70—71°, Kp._{0,1} 138—142°; Ausbeute 58%. C₁₄H₁₅ON·HCl, F. 185—187°. — *Phenyl-[pyridyl-(4)]-methanol*, F. 124—126°, Kp._{0,5} 140—150°; Ausbeute 19%. C₁₂H₁₁ON·HCl, F. 166—167°. — *Methylphenyl-[pyridyl-(4)]-methanol*, aus 4-Benzoylpyridin u. CH₃·MgJ in Ac., Krystalle, F. 140—142°, Kp._{0,5} 165—169°; Ausbeute 12%. C₁₃H₁₃ON·HCl, F. 186—189°. — *Methyl-p-tolyl-[pyridyl-(4)]-methanol*, F. 165 bis 167°, Kp._{0,3} 162—168°; Ausbeute 8%. C₁₄H₁₅ON·HCl, F. 173—175°. — *Methyl-p-anisyl-[pyridyl-(4)]-methanol*, F. 130°, Kp._{0,4} 185—188°; Ausbeute 4%. C₁₄H₁₅O₂N·HCl, F. 198—199°. — *Methyl-p-chlorphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, F. 140°, Kp._{1,0} 165—168°; Ausbeute 7%. C₁₃H₁₂ONCl·HCl, F. 224—226°. — *Methylphenyl-[5 (oder 3)-brompyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,2} 148—152°; Ausbeute 13%. C₁₃H₁₂ONBr·HCl, F. 192—195°. — *2-(Pyridyl-2')-d.l.-borneol*, F. 71—73°, Kp._{1,0} 130—132°; Ausbeute 35%. C₁₅H₂₁ON·HCl, F. 209—210°. — *2-(Pyridyl-2')-d.l.-fenchylalkohol*, F. 54—56°, Kp._{0,2} 105—110°; Ausbeute 52%. C₁₅H₂₁ON·HCl, F. 200—202°. — *1-(Pyridyl-2')-indanol-(2)*, Kp._{0,3} 140—144°; Ausbeute 35%. C₁₄H₁₉ON·HCl, F. 154—156°. — *1-(Pyridyl-2')-2-cyclohexylidencyclohexanol*, F. 50—51° (bzw. 59—61°; Druckfehler im Original!). C₁₇H₂₃ON·HCl, F. 166 bis 169°. — *Diphenyl-[pyridyl-(2)]-methanol*, aus [Pyridyl-(2)]·MgBr u. Benzophenon in sd. Ac., F. 104—105°, Kp._{0,3} 165—172°; Ausbeute 58%. C₁₈H₁₅ON·HCl, F. 178—179°. — [*β*-*Dimethylaminoäthyl*]-phenyl-[pyridyl-(2)]-methanol, Kp._{1,0} 150—160°; Ausbeute 4%. C₁₆H₂₀ON₂·2 HCl, F. 168—170°. — *Methyl-[5'-chlorthienyl]-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{0,2} 138—142°; Ausbeute 6%. C₁₁H₁₀ONClS·HCl, F. 173—174°. — *Phenyl-[pyridyl-(3)]-methanol*, F. 56—58°, Kp._{0,25} 120—122°; Ausbeute 32%. C₁₂H₁₁ON·HCl, F. 156—158°. — *Methyl-di-[pyridyl-(2)]-methanol*, Kp._{1,0} 118—125°; Ausbeute 10%. C₁₂H₁₂ON₂·2 HCl, F. 200—202°. — *α-Phenyl-β-[pyridyl-(2)]-äthanol*, aus 0,57 Mol Benzaldehyd u. 0,43 Mol *α*-Picolin in 30 Mol H₂O im Autoklaven bei 135°, F. 108—110°; Ausbeute 12%. — *Methylphenyl-[piperidinyl-(2)]-methanol*, aus Methylphenyl-[pyridyl-(2)]-methanolhydrochlorid bei der Red. mit H₂ in Ggw. von Pt-Katalysator in A. unter Druck bei 70—80°, F. 93—95°, Kp._{0,2} 104—108°; Ausbeute 80%. C₁₃H₁₉ON·HCl, F. 182—184°. — *Diphenyl-[piperidinyl-(2)]-methanol*, C₁₈H₂₁ON·HCl, F. 308—309°. — *Methylphenyl-[1-methylpiperidinyl-(2)]-methanol*, beim Kochen von Methylphenyl-[piperidinyl-(2)]-methanol mit Ameisensäure u. Formalin, Kp._{0,4} 125—129°; Ausbeute 91%. C₁₄H₂₁ON·HCl, F. 220 bis 221°. — *β-Chlor-α-dimethylaminopropanhydrochlorid*, aus *α*-Dimethylaminopropanol-(2) u. SOCl₂ in Chlf., F. 194—196°; Ausbeute 91%. — *β-[N-Piperidino]-äthylchloridhydrochlorid*, F. 231—232°; Ausbeute 77%. — *β-[N-Morpholino]-äthylchloridhydrochlorid*, F. 182 bis 184°; Ausbeute 85%. — *β-[N-Pyrrolidino]-äthylchloridhydrochlorid*, C₈H₁₃NCl·HCl, F. 171—172°; Ausbeute 85%. — *β-[N-Pyrrolidino]-äthylalkohol*, Kp._{1,5} 78—81°; Ausbeute 53%. C₈H₁₃ON·HCl, Krystalle aus Propanol-(2), F. 88—90°. — *2-[α-(β-Dimethylaminoäthoxy)-α-methylbenzyl]-pyridin*, aus der Na-Verb. des Methylphenyl-[pyridyl-(2)]-methanols u. *β*-Dimethylaminoäthylchlorid in sd. Toluol, Kp._{0,04} 126°, Kp._{0,28} 135°, Kp._{0,3} 145°, Kp._{4,5} 172°, n_D²⁰ = 1,5804; Ausbeute 61%. *Succinat*, C₂₁H₂₃O₅N₂, F. 103—104°; Ausbeute 64%. C₁₇H₂₂ON₂·HCl, F. 169—170°. — *2-[α-(β-Dimethylaminoäthoxy)-α-methylbenzyl]-pyridin-β-oxyäthylchlorid*, C₁₇H₂₂ON₂·HO·C₂H₄Cl, Krystalle aus Propanol-(2) + Butanon, F. 73—75°; Ausbeute 75%. — *2-[α-(β-Dimethylaminoäthoxy)-α-methylbenzyl]-pyridindimethyljodid*, C₁₇H₂₂ON₂·2 CH₃J, Krystalle aus A., F. 143—144°; Ausbeute 47%. — *β-Dimethylaminoäthyläther des 2,3-Diphenylbutandiols-(2,3)*, Kp._{0,3} 155—162°; Ausbeute 61%. C₂₀H₂₇O₂N·HCl, Krystalle aus Methanol + Propanol-(2), F. 252°. — *2-Benzoylpyridin*, bei der Oxydation von Phenyl-[pyridyl-(2)]-methanol mit KMnO₄ in W., F. 48—50°; Ausbeute 77%. *Hydrochlorid*, F. 126—127°. — *2-[α-Methylamino-benzyl]-pyridin*, aus 2-Benzoylpyridin, Methylformamid u. 90% ig. Ameisensäure, Kp._{0,5} 120 bis 122°; Ausbeute 60%. C₁₃H₁₄N₂·2 HCl·H₂O, Krystalle, F. 214—216°. — *z-[α-(β-Di-*

methylaminoäthylamino-benzyl]-pyridin, beim Kochen von 2-Benzoylpyridin mit β -Dimethylaminoäthylamin in A. u. nachfolgender Red. des Anils mit H₂ in Ggw. von PtO₂ unter Druck, Kp._{0,5} 140—143°; Ausbeute 82%. *Trihydrochlorid*, C₁₆H₂₁N₃·3 HCl, F. 170 bis 175°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthyl-*N*-methylamino)-benzyl]-pyridin, aus vorst. Verb. beim Kochen mit 98—100%ig. Ameisensäure u. Formalin, Kp.₁ 160—163°; Ausbeute 75%. C₁₇H₂₃N₃·2 HCl, sehr hygroskop. Krystalle aus Propanol-(2) + Butanon, sintert bei 100° u. schm. bei 130—140°. — 2-[α -(Pyridyl-(2′)-amino)-benzyl]-pyridin, beim Kochen von 2-Benzoylpyridin mit 2-Aminopyridin u. 98—100%ig. Ameisensäure, Kp._{0,2} 145—147°; Ausbeute 30%. C₇H₁₅N₃·2 HCl, F. 200—202°. — 2-[α -(Pyrimidyl-(2′)-amino)-benzyl]-pyridin, F. 102—103°, Kp._{0,2} 170—175°; Ausbeute 20%. C₁₆H₁₄N₄·2 HCl, F. 220—223°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthyl-*N*-pyridyl-(2′)-amino)-benzyl]-pyridin, aus 2-[α -(Pyridyl-(2′)-amino)-benzyl]-pyridin u. β -Dimethylaminoäthylchlorid bei Ggw. von LiNH₂ in Toluol, Kp._{0,2} 185—190°; Ausbeute 45%. C₂₁H₂₃N₄·3 HCl, F. 177—178°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)-benzyl]-pyridin, Kp._{0,3} 147—151°; Ausbeute 74%. C₁₆H₂₀ON₂·HCl, F. 103 bis 105°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- β -phenylpropyl]-pyridin, Kp._{0,2} 148—152°; Ausbeute 7%. C₁₈H₂₄ON₂·HCl, F. 144—146°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)-4′-isopropylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,1} 159—163°; Ausbeute 73%. C₁₉H₂₆ON₂·HCl, F. 122—123°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)-2′-methoxybenzyl]-pyridin, Kp._{0,2} 152—154°; Ausbeute 46%. C₁₇H₂₂O₂N₂·HCl, F. 133—135°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)-3′-4′-methylendioxybenzyl]-pyridin, Kp._{0,1} 182—185°; Ausbeute 75%. C₁₇H₂₀O₃N₂·HCl, F. 147—149°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)-2′-chlorbenzyl]-pyridin, Kp._{0,15} 174—176°; Ausbeute 43%. C₁₆H₁₉ON₂Cl·HCl, F. 116—118°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -methyl- β -phenäthyl]-pyridin, Kp._{0,3} 146—155°; Ausbeute 75%. C₁₈H₂₄ON₂·2 HBr, F. 118—120°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -methyl-4′-methylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,2} 145—155°; Ausbeute 53%. C₁₈H₂₄ON₂·HCl, F. 178—179°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -methyl-2′-methylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,3} 160—163°; Ausbeute 31%. C₁₈H₂₄ON₂·HCl, F. 172—174°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -methyl-3′-methylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,1} 152—156°; Ausbeute 44%. C₁₈H₂₄ON₂·HCl, F. 134—136°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -methyl-3′-4′-dimethylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,08} 162—164°; Ausbeute 58%. C₁₉H₂₆ON₂·HCl, F. 152—154°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -methyl-2′-methyl-5′-isopropylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,15} 160 bis 165°; Ausbeute 42%. C₂₁H₃₀ON₂·HCl, F. 184—186°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -naphthyl-(1′)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,3} 185—195°; Ausbeute 56%. C₂₁H₂₄ON₂·HCl, F. 229 bis 230°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -naphthyl-(2′)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,2} 185—195°; Ausbeute 50%. C₂₁H₂₄ON₂·HCl, F. 161—162°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -(3′-methoxyphenyl)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,2} 167—173°; Ausbeute 60%. C₁₆H₂₄O₂N₂·HCl, F. 130—132°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -(4′-methoxyphenyl)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,2} 173—175°; Ausbeute 67%. C₁₆H₂₄O₂N₂·HCl, F. 152—153°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -(3′,4′-dimethoxyphenyl)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,2} 175—180°; Ausbeute 52%. C₁₉H₂₆O₃N₂·HCl, F. 174—175°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -(3′-chlorphenyl)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,1} 158 bis 162°; Ausbeute 58%. C₁₇H₂₁ON₂Cl·HCl, F. 137—138°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -(4′-chlorphenyl)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,2} 154—156°; Ausbeute 60%. C₁₇H₂₁ON₂Cl·HCl, F. 162—164°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -(3′-bromphenyl)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,2} 180 bis 185°; Ausbeute 39%. C₁₇H₂₁ON₂Br·HCl, F. 126—128°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -(phenyl)-propyl]-pyridin, Kp._{0,07} 150—153°; Ausbeute 34%. C₁₈H₂₄ON₂·HCl, F. 201—202°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -isopropylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,1} 158—162°; Ausbeute 34%. C₉H₂₀ON₂·HCl, F. 161—163°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -(β -dimethylaminoäthyl)-benzyl]-pyridin, Ausbeute 70%. C₂₀H₂₉ON₃·2 HBr, F. 244—245°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)-benzylidryl]-pyridin, Kp._{0,3} 180—188°; Ausbeute 26%. C₂₂H₂₉ON₂·HCl, F. 186—187°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α - α -dibenzylmethyl]-pyridin, Kp._{0,25} 175—180°; Ausbeute 40%. C₂₄H₂₉ON₂·2 HCl, F. 267—268°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -cyclohexenyläthyl]-pyridin, Kp._{0,2} 138—142°; Ausbeute 32%. C₁₇H₂₆ON₂·HCl, F. 136—138°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -cyclohexyläthyl]-pyridin, Kp._{0,2} 128 bis 132°; Ausbeute 25%. C₁₇H₂₆ON₂·HCl, F. 164—165°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -cyclopropyläthyl]-pyridin, Kp._{0,23} 95—102°; Ausbeute 35%. C₁₄H₂₂ON₂·HCl, F. 95 bis 97°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -methyl-*n*-heptyl]-pyridin, Kp._{0,3} 138—143°; Ausbeute 28%. C₁₇H₃₀ON₂·HCl, F. 95—96°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -diisopropylmethyl]-pyridin, Kp._{0,3} 95—103°; Ausbeute 19%. C₁₆H₂₈ON₂·HCl, F. 187—188°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -(*y*-diäthylaminopropyl)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,23} 155—160°; Ausbeute 41%. C₁₈H₂₉ON₃·3 HCl, F. 191—192°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -pyridyl-(2′)-äthyl]-pyridin, Ausbeute 10%. C₁₆H₂₁ON₃·3 HBr, F. 154—156°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -thienyl-(2′)-äthyl]-pyridin, Kp._{0,5} 155—158°; Ausbeute 41%. C₁₅H₂₀ON₂S·HCl, F. 119—120°. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[1-pyridyl-(2′)-cyclohexyl]-äther, Kp._{1,0} 139—142°; Ausbeute 14%. C₁₅H₂₄ON₂·2 HCl, F. 163—164°. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[1-pyridyl-(2′)-*dl*-bornyl]-äther, Kp._{0,2} 134—138°; Ausbeute 48%. C₁₉H₃₀ON₂·2 HCl,

F. 146—148°. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[1-pyridyl-(2')-dl-fenchyl]-äther, Kp._{0,2} 135—138°; Ausbeute 61%. C₁₉H₃₀ON₂·HCl, F. 197—198°. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[1-pyridyl-(2')-indanyl-(1)]-äther, Kp._{0,3} 162—164°; Ausbeute 28%. C₁₈H₂₂ON₂·HCl, F. 137—139°. — 3-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)-benzyl]-pyridin, Kp._{0,2} 160—165°; Ausbeute 55%. C₁₆H₂₀ON₂·HBr, F. 79—81°. — 4-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)-benzyl]-pyridin, Kp._{0,2} 145—148°; Ausbeute 32%. C₁₇H₂₀ON₂·HCl, F. 103—105°. — 4-[α -(β -Dimethylaminoäthoxy)- α -phenyläthyl]-pyridin, Kp._{0,3} 158—160°. C₁₇H₂₂ON₂·2 HCl, F. 282,5—284,5°. — 2-[β -(β -Dimethylaminoäthoxy)- β -phenyläthyl]-pyridin, Kp._{0,5} 150—160°; Ausbeute 7%. C₁₇H₂₂ON₂·2 HBr, F. 152—154°. — 4-Methyl-2-[α -(β -dimethylaminoäthoxy)- α -phenyläthyl]-pyridin, Kp._{0,1} 152 bis 156°; Ausbeute 66%. C₁₈H₂₄ON₂·HCl, F. 162—164°. — 6-Methyl-2-[α -(β -dimethylaminoäthoxy)- α -phenyläthyl]-pyridin, Kp._{0,3} 145—150°; Ausbeute 30%. C₁₈H₂₄ON₂·HCl, F. 153—155°. — 2-[α -(β -Diäthylaminoäthoxy)- α -methylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,2} 150—156°; Ausbeute 73%. C₁₆H₂₀ON₂·HBr, F. 109—111°. — 2-[α -(β -Dimethylaminoisopropoxy)- α -methylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,05} 148—151°; Ausbeute 61%. C₁₈H₂₄ON₂·HCl, F. 147 bis 149°. — 2-[α -(β -Piperidyläthoxy)- α -methylbenzyl]-piperidin, Kp._{0,08} 160—166°; Ausbeute 68%. C₂₀H₂₆ON₂·HCl, F. 177—179°. — 2-[α -(β -Morpholinyläthoxy)- α -methylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,1} 168—174°; Ausbeute 61%. C₁₆H₂₄O₂N₂·HCl, F. 184—186°. — 2-[α -(β -Pyrrolidinylläthoxy)- α -methylbenzyl]-pyridin, Kp._{0,1} 155—162°; Ausbeute 65%. C₁₆H₂₄O₂N₂·HCl, F. 145—147°. — [β -Diäthylaminoäthyl]-[2-(pyridyl-2')-dl-fenchyl]-äther, Kp._{0,2} 150—156°; Ausbeute 65%. C₂₁H₃₄ON₂·HCl, F. 192—194°. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[diphenylpiperidylmethyl]-äther, Kp._{0,2} 150—155°; Ausbeute 40%. C₂₂H₃₀ON₂·2 HCl, F. 246—246,5°. — [β -Dimethylaminoäthyl]-[α -phenyl- α -(1-methylpiperidyl)-äthyl]-äther Kp._{0,1} 133—139°; Ausbeute 30%. C₁₈H₃₀ON₂·2 HCl, F. 222—224°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4001—09. Dez. 1948. Cincinnati, O., William S. Merrell Comp., Dep. of org. Chem., Res. Labor.) 117.3335

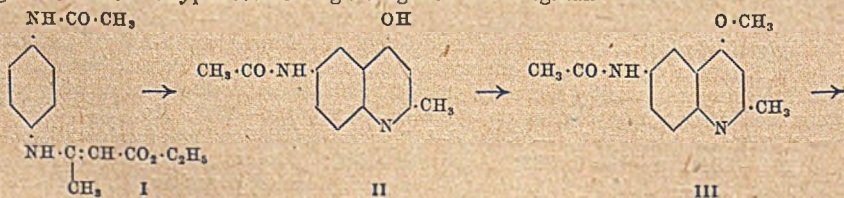
Robert H. Reitsema und James H. Hunter, *Histaminantagonisten*. III. Mitt. *Derivate von 4-Aminopiperidin*. (Vgl. vorst. Ref.) Für die Synth. von 4-Aminopiperidinen vom Typ A u. B, die auf Grund struktureller Ähnlichkeit mit den von HUTTREY u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1999) beschriebenen N,N-Dialkyl-N'-benzyl-N'-[α -pyridyl]-äthylendiaminen (C) möglicherweise auch Antihistaminwrkg. zeigen könnten, wurden Methyl- u. Äthylamin mit Acrylsäuremethylester kondensiert u. die Aminoester zu 1-Methyl- u. 1-Äthylpiperidon-(4)-hydrochloriden cyclisiert (vgl. FUSON, PARHAM u. REED, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1230). Durch reduktive Alkylierung der Piperidone mit prim. Aminen entstanden substituierte 4-Aminopiperidine, aus denen durch Umsetzung mit Benzylbromid oder α -Brompyridin die gewünschten tert. Amine erhalten werden konnten. Das für die Darst. von 1-Äthyl-4-[β -pyrrolidyläthylamino]-piperidin benötigte β -Pyrrolidyläthylamin wurde durch Red. von Pyrrolidylacetonitril gewonnen. Alle neu beschriebenen Piperidinderiv. sind wirksam gegen Krämpfe, die von Histamin am isolierten Darm erzeugt werden. 1-Äthyl-4-[N-benzyl-N- α -pyridylamino]-piperidin erwies sich als $\frac{3}{4}$ so wirksam wie β -Dimethylaminoäthylbenzylätherhydrochlorid.

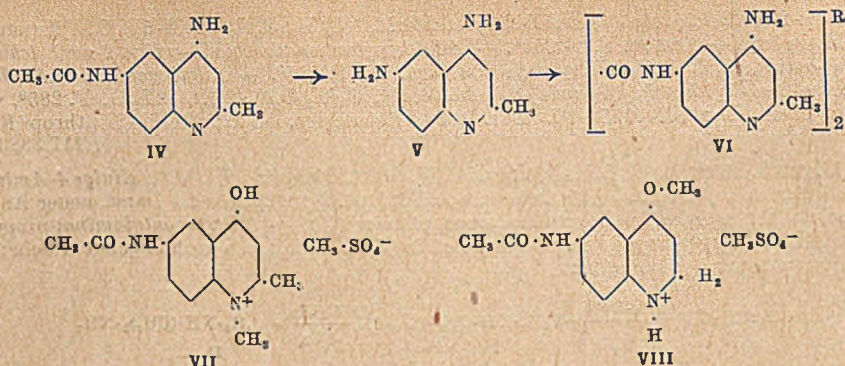


Versuche: Bis-[β -carbomethoxyäthyl]-äthylamin, C₁₀H₁₉O₃N, aus 3,0 Mol Äthylamin u. 7,34 Mol Acrylsäuremethylester, Kp._{0,4} 82°, n_D²⁰ = 1,4434; Ausbeute 94%. — Die nachst. beschriebenen 1-Alkylpiperidone-(4) wurden erhalten durch Umsetzung der von FUSON, PARHAM u. REED (l. c.) dargestellten 1-Methyl- u. 1-Äthylpiperidone-(4) mit äquimol. Mengen der betreffenden Alkylamine unterhalb 25° u. nachfolgender Red. mit H₂ bei Ggw. von PtO₂ in absol. A. bei Zimmertemp.; 1-Methyl-4-benzylaminopiperidin, C₁₃H₂₀N₂, Kp.₁₇ 168—172°, n_D²³ = 1,5367; Ausbeute 56%; Dipikrat, C₁₃H₂₀N₂·2 C₆H₅O₇N₃, F. 225,5—227° (Zers.). — 1-Äthyl-4-benzylaminopiperidin, C₁₄H₂₂N₂, Kp._{0,2} 113—115°, n_D²³ = 1,5263; Ausbeute 59%; C₁₄H₂₂N₂·2 HCl, F. 303—304,5° (Zers.); Dipikrat, C₁₄H₂₂N₂·2 C₆H₅O₇N₃, F. 227—228° (Zers.). — 1-Äthyl-4-[β -oxyäthylamino]-piperidin, Kp.₁₇ 117 bis 119°, n_D²³ = 1,4905; Ausbeute 50%; Dipikrat, C₉H₂₀ON₂·2 C₆H₅O₇N₃, F. 217 bis 219° (Zers.); Benzoat, C₉H₂₀ON₂·C₇H₆O₂·2 HCl, F. 235° (Zers.). — 1-Äthyl-4-[β -dimethylaminoäthylamino]-piperidin, Bldg. durch reduktive Aminierung von 1-Äthylpiperidon-(4) oder beim Erhitzen von 1-Äthyl-4-aminopiperidin mit NaNH₂ in Toluol, Versetzen der abgekühlten Suspension mit β -Dimethylaminoäthylchloridhydrochlorid u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches zum Sieden, Kp.₁₅ 126—133°, Kp.₁₇₋₁₈ 136—139°, n_D²³ = 1,4723; Ausbeute 58%. — 1-Äthyl-4-[β -pyrrolidyläthylamino]-piperidin, C₁₃H₂₇N₃, Kp._{0,05} 101—104°, n_D²³ = 1,4883; Ausbeute 46%; Dipikrat, C₁₃H₂₇N₃·2 C₆H₅O₇N₃, F. 255° (Zers.). — 1-Methyl-4-[N-benzyl-N- α -pyridylamino]-piperidin, C₁₈H₂₃N₃, beim

Erhitzen von 1-Methyl-4-benzylaminopiperidin mit α -Brompyridin in Ggw. von wasserfreiem K_2CO_3 u. Kupferbronze auf ca. 170° , Kp._{0,4-0,6} $185-187^\circ$. — 1-Äthyl-4-[N-benzyl-N- α -pyridylamino]-piperidin, Kp._{0,3-0,6} $188-194^\circ$; Ausbeute 34%; Dipikrat, $C_{19}H_{25}N_3 \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$, F. 223—224,5° (Zers.). — 1-Äthyl-4-[N-benzyl-N-dimethylaminoäthylamino]-piperidin, beim Erhitzen von 1-Äthyl-4-[β -dimethylaminoäthylamino]-piperidin mit Benzylbromid in Ggw. von K_2CO_3 u. Cu-Pulver in Xylol auf ca. 160° , Kristalle aus Ae., F. $90-100^\circ$, Kp._{0,7} $185-188^\circ$ (nicht rein erhalten); Ausbeute 24%; Tripikrat, $C_{18}H_{21}N_3 \cdot 3 C_6H_5O_2N_3$, Kristalle aus Essigester, F. $193-195^\circ$ (Zers.), wenig lösl. in A. u. Essigsäure; Hydrochlorid, hygroskopisch. — 1-Äthyl-4-[N-benzyl-N- β -pyrrolidyläthylamino]-piperidin, Kp._{0,8} $167-189^\circ$; Ausbeute 21%; Tripikrat, $C_{20}H_{33}N_3 \cdot 3 C_6H_5O_7N_3$, F. $198,6-200^\circ$ (Zers.). — Pyrrolidylacetonitril, bei der Umsetzung äquimol. Mengen von Pyrrolidin, 37%ig. wss. HCHO u. NaHSO₃ in W. unterhalb 30° , Versetzen des auf 60° erwärmten Reaktionsgemisches mit KCN u. nachfolgendem Erhitzen auf dem Wasserbad, Kp._{2,2} 86° , $n_D^{22,6} = 1,4558$; Ausbeute 77%; Pikrat, $C_6H_{10}N_2 \cdot C_6H_5O_2N_3$, Kristalle aus A., F. 153 bis 154° (Zers.). — β -Pyrrolidyläthylamin, aus vorst. Verb. beim Schütteln mit H₂ bei Ggw. von RANEY-Ni im Rohr bei 85° , Kp. $161 \pm 2^\circ$; Dipikrat, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$, F. $218-220^\circ$ (Zers.). — Bis-[pyrrolidyläthyl]-amin, $C_{12}H_{25}N_3$, Kp.₁₇ 161° . (J. Amer. chem. Soc. 70. 4009—11. Dez. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Labor.) 117.3335

Margaret G. Pratt und S. Archer, Die Darstellung einiger Amide des 4,6-Diaminochinaldins. Vor ca. 10 Jahren berichtete JENSCH (C 1938. I. 895; Report Nr. P. B-981, Office of the Publication Board, Dep. of Commerce, Washington, D. C.) über Deriv. des 4,6-Diaminochinaldins, die zur Bekämpfung gewisser trop. Krankheiten von Bedeutung sein sollen. Es erschien reizvoll, einige Malonsäureamide u. verwandte Verbb. des 4,6-Diaminochinaldins darzustellen u. auf ihre Verwendbarkeit in chemotherapeut. Hinsicht zu prüfen. Das von mehreren Autoren (s. Original) beschriebene 4,6-Diaminochinaldin (V) wurde auf folgende Weise erhalten: Durch Umsetzung von p-Aminoacetanilid mit Acetessigester in sd. Methanol entsteht in 87—95%ig. Ausbeute β -[p-Acetaminophenylamino]-crotonsäureäthylester (I), der sich beim Erhitzen in Dowtherm auf 240° unter Abgabe von H₂ zu 4-Oxy- β -acetaminochinaldin (II) cyclisiert. Die von MAURIN (Ann. Chimie [11]4. [1935.] 301) beobachtete Bldg. von 4-Methoxychinolinen aus den entsprechenden Oxychinolinen mit Dimethylsulfat u. nachfolgender Zugabe von Alkalilauge zu den wss. Lsgg. der resultierenden Salze wurde bestätigt durch Darst. von 7-Chlor-4-methoxychinolin aus 7 $\frac{1}{2}$ -Chlor-4-oxychinolin nach oben angegebener Methode. Das so erhaltene Prod. erwies sich als ident. mit der aus 4,7-Dichlorchinolin- u. Na-Methylat entstandenen Verbindung. JENSCH (l. c.) hatte dem Chinaldinsalz die Struktur VII zuerteilt. Durch Methoxylgruppenbest. nach ZEISEL konnte bewiesen werden, daß durch Wanderung der CH₃-Gruppe zu 54—65% Umlagerung in das Salz VIII erfolgt. III läßt sich durch Erhitzen mit alkoh. NH₃ unter Druck in 4-Amino-6-acetaminochinaldin (IV) überführen, das ohne weitere Reinigung nach JENSCH (D. R. P. 708116; C. 1942. II. 2088) durch mehrstd. Erhitzen mit NH₄-Acetat auf 135° 4,6-Diaminochinaldin (V) liefert. Die weiter unten beschriebenen Malonester wurden in der üblichen Weise dargestellt u. mit konz. KOH zu den entsprechenden zweibas. Säuren verseift. Die mit SOCl₂ gewonnenen Malonylchloride erwiesen sich beständiger als Malonylchlorid selbst. Die Kondensation der Säurechloride mit V verläuft in essigsaurer Lsg. schwach exotherm. Die meisten Hydrochloride sind in viel heißem verd. A. lösl. u. scheiden sich beim Abkühlen als dicke unfiltrierbare Gele ab. Um kristalline Salze zu erhalten, wurde vorsichtig HCl zu den heißen Lsgg. hinzugegeben u. langsam gekühlt. Die den Diamiden von JENSCH (l. c.) zuerteilte Struktur VI wurde bestätigt; V gibt mit Acetylchlorid in Essigsäure ein Monoacetyldiaminochinaldin, das ident. ist mit dem durch Aminierung von 4-Methoxy-6-acetaminochinaldin gewonnenen Produkt. Die UV-Absorptionsspektren beider Verbb. weisen keine Unterschiede auf u. ähneln dem Spektr. des 4-Aminochinolins mehr als dem des 6-Aminochinolins. Die dargestellten Hydrochloride geben nur schwer ihr Kristallwasser ab; in mehreren Fällen konnten im Vakuum bei höheren Temp. wasserfreie Salze erhalten werden, die sich aber durch die Feuchtigkeit der Luft sogleich wieder in die Hydrat-Formen zurückverwandeln. — Über die chemotherapeut. Wrkg. der erhaltenen Diamide gegen verschied. Trypanosomen vgl. Angaben im Original.

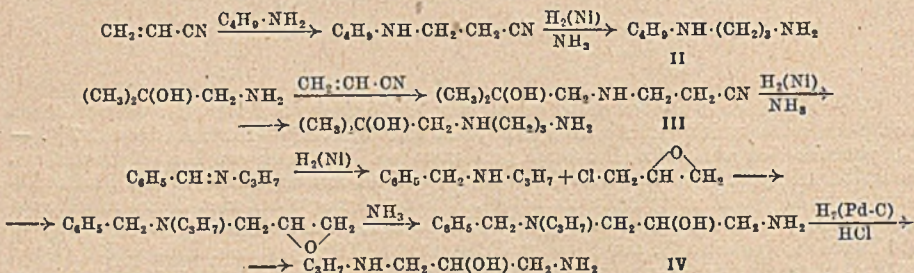




Versuche: β -[*p*-Acetaminophenylamino]-crotonsäureäthylester (I), beim Kochen von *p*-Aminoacetamid mit Acetessigester in Methanol, F. 180—182°; Ausbeute 87%. — 6-Acetamino-4-oxychinaldin (II), durch portionsweises Eintragen von I in sd. Dowtherm, hellgelber Körper; Ausbeute 97,5%. — 6-Acetamino-4-methoxychinaldin (III), beim Erhitzen von II mit Dimethylsulfat in Toluol, Erhitzen des entstandenen Salzes mit W. auf 70° u. nachfolgendem Behandeln mit 35%ig. NaOH, F. 217—219°; Ausbeute 60%. — 4,6-Diaminochinaldin (V), aus IV beim Erhitzen mit 6,8%ig. alkoh. NH₃ u. NH₄Cl auf 115° u. nachfolgender Hydrolyse (Ausbeute 51%) oder beim Erhitzen von III mit NH₄-Acetat auf 135° ± 5° u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 90°; aus dem so erhaltenen Dihydrochlorid wird die Base mit 35%ig. NaOH in Freiheit gesetzt, F. 194°; Ausbeute 79%. — 4-Amino-6-acetaminochinaldin (IV), C₁₂H₁₃ON₂, beim Erhitzen von III mit NH₄-Acetat auf 135° u. Eingießen des Reaktionsgemisches in W. oder aus V u. Acetylchlorid in Essigsäure u. Behandeln des entstandenen Hydrochlorids mit verd. NaOH, Nadeln aus W., F. 284—287° (Zers.). — 7-Chlor-4-methoxychinolin, beim Erhitzen von 7-Chlor-4-oxychinolin mit Dimethylsulfat in Toluol u. Behandeln der wss. Lsg. des entstandenen Salzes mit NaOH oder beim Kochen von 4,7-Dichlorchinolin mit Na-Methylatlg., Krystalle aus verd. A., F. 142—144°. — Allylthienylmalonsäureäthylester, C₁₅H₂₀O₄S, aus Allylmalonsäureäthylester u. Chlormethylthiophen (Organ. Synth., Vol. I. 250), Kp._{0,6} 122—124°; Ausbeute 68%. — Allylthienylmalonsäure, C₁₁H₁₂O₄S, durch tropfenweises Eintragen des Esters in sd. wss. KOH, Krystalle aus Bzl. + Ligroin, F. 125—127°; Ausbeute 84%. — Allylbenzylmalonylchlorid, C₁₃H₁₂O₂Cl₂, beim Kochen von Allylbenzylmalonsäure mit SOCl₂, Kp._{0,75} 106—108°. — Die nachstehend beschriebenen Diamide wurden aus 4,6-Diaminochinaldin u. den betreffenden Säurechloriden in Essigsäure dargestellt, wobei die Temp. auf 20—30° steigt; die entstandenen gummiartigen Hydrochloride wurden durch Behandeln mit Ae. in feste Körper verwandelt u. ließen sich dann umkrystallisieren. Malonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₃H₂₂O₂N₆ · 2HCl · 5H₂O, F. 253°. — Glutarsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₅H₂₄O₂N₆ · 2HCl · 4H₂O, Krystalle aus verd. HCl, F. 225°. — Adipinsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₈H₂₈O₂N₆ · HCl, Krystalle aus verd. A. + HCl, F. > 300°. — Pimelinsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid], C₂₇H₃₀O₂N₆ · 2H₂O, Krystalle aus verd. A., F. 292°. — Azelainsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₉H₃₁O₂N₆ · 2HCl · H₂O, Krystalle aus verd. A. + HCl, F. 227°. — Sebacinsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₃₀H₃₂O₂N₆ · 2HCl, Krystalle aus verd. A. + HCl, F. 301°. — Dimethylmalonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₅H₂₆O₂N₆ · 2HCl · 3H₂O, Krystalle aus verd. A. + HCl, F. > 300°. — Methyläthylmalonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₆H₂₈O₂N₆ · 2HCl · 2H₂O, Krystalle aus verd. A. + HCl, F. > 300°. — Methylpropylmalonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₇H₃₀O₂N₆ · 2HCl · H₂O, Krystalle aus verd. A. + HCl, F. 292°. — Diäthylmalonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₇H₃₀O₂N₆ · 2HCl · H₂O, Krystalle aus verd. A. + HCl, F. > 300°. — Äthylpropylmalonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₈H₃₂O₂N₆ · 2HCl · 3H₂O, Krystalle aus verd. A. + HCl, F. 293°. — Äthylallylmalonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₈H₃₀O₂N₆ · 2HCl · 5H₂O. Krystalle aus verd. A. + HCl, F. 280°. — Dipropylmalonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₉H₃₄O₂N₆ · 2HCl, Krystalle, F. 238°. — Propylallylmalonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₉H₃₂O₂N₆ · 2HCl · H₂O, aus Essigsäure + Ae., F. 251°. — Diallylmalonsäurebis-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₂₉H₃₀O₂N₆ · 2HCl, Krystalle aus verd. A. + HCl, F. 284°. — Dibutylmalonsäurebis-

[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₃₁H₃₈O₂N₆·2HCl·5H₂O, Krystalle aus Essigsäure + Aceton, F. > 300°. — *Allylphenylmalonsäurebis*-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid], C₃₁H₃₀O₂N₆S, Krystalle aus verd. A., F. 285°. — *Allylbenzylmalonsäurebis*-[4-amino-2-methylchinolyl-(6)-amid]-dihydrochlorid, C₃₃H₃₂O₂N₆·2HCl·2H₂O, F. 285°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4065—69. Dez. 1948. Reusselaer, N. Y., Sterlig-Winthrop Res. 117.3383)

Edgar A. Steck, Louis L. Hallock und C. M. Suter, *Chinoline*. VI. Mitt. *Einige 4-Aminochinolinderivate*. (V. vgl. J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1012) Für die Darst. neuer Antimalariamittel wurden γ -Isobutylaminopropylamin (II), γ -[β -Oxyisobutylamino]-propylamin (III) u. β -Oxy- γ -isopropylaminopropylamin (IV) benötigt, die nach folgendem Schema synthetisiert werden konnten:



4.7-Dichlor-3-methylchinolin wurde nach STECK, HALLOCK u. HOLLAND (C. 1947. 1575) erhalten. 4.7-Dichlor-6-methylchinolin ließ sich nach der modifizierten CONRAD-LIMPACH-Synth. (Ber. dtsh. chem. Ges. 20. [1887.] 944; 64. [1931.] 969) aus 2-Chlor-4-aminotoluol gewinnen. Da die erhaltenen Prodd. frei von Isomeren sind, wird angenommen, daß sie in 6.7-Stellung u. nicht (was auch möglich erscheint) in 5.6-Stellung disubstituiert sind. Von allen in dieser Mitt. beschriebenen 4-Aminochinolinderivv. besitzt 7-Chlor-4-[δ -diäthylamino- α -methylbutylamino]-6-methylchinolin die stärkste Antimalariawrgk.; da es aber stark giftig ist, ist es in therapeut. Hinsicht von geringem Wert. Das Vorhandensein einer endständigen sek. NH₂-Gruppe oder einer OH-Gruppe in 4-Stellung des 7-Chlorchinolins hat daher keine Steigerung der therapeut. Wrgk. zur Folge.

Versuche: 4-Chlorchinolin, aus 4-Oxychinolin u. POCl₃. 4.7-Dichlor-6-methylchinolin, C₁₀H₇NCl₂, bei 8std. Kochen von 2-Chlor-4-aminotoluol mit äquivalenten Mengen Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester u. Methylchlorid u. Cyclisierung des entstandenen Anils (C₁₅H₁₆O₄NCl, Nadeln aus Skellysolve C, F. 74,5—75°; Ausbeute 96 bis 99%) mit Mineralöl bei 270—275° oder durch Kochen mit Dowtherm A. Der entstandene Chinolinester (C₁₅H₁₂O₃NCl, Nadeln aus Nitrobenzol, F. > 280°; Ausbeute 88—92%) wurde mit sd. 10%ig. NaOH verseift u. die erhaltene Säure (C₁₁H₉O₃NCl, cremefarbene Mikrokristalle aus 2-Methylpentandiol-(2.4), F. > 280°) durch Kochen mit Dowtherm A oder besser durch Erhitzen mit Mineralöl auf 280—285° zu 7-Chlor-4-oxy-6-methylchinolin (C₁₀H₉ONCl, cremefarbene Nadeln aus A., F. 280°; Ausbeute 77—81%) decarboxyliert. Letztgenannte Verb. liefert beim Erhitzen mit POCl₃ das gewünschte Dichlormethylchinolin, Nadeln aus Skellysolve B, F. 109—109,5°; Ausbeute 92—95%. — β -Isobutylaminopropionsäurenitril, C₇H₁₄N₂, aus Isobutylamin u. Acrylsäurenitril bei 10°, Kp.₈ 78—79°, n_D²⁰ = 1,4347. — γ -Isobutylaminopropylamin (II), C₇H₁₈N₂, aus vorst. Verb. bei der Red. mit H₂ in ammoniakal. A. in Ggw. von RANEY-Ni bei 110° unter 165 at Druck, Kp.₈ 57 bis 58°, n_D²⁰ = 1,4440; Ausbeute 56%. — β -[β -Oxyisobutylamino]-propionsäurenitril, C₇H₁₄ON₂, aus β -Oxyisobutylamin u. Acrylsäurenitril unterhalb 40°, Kp.₁ 96°, n_D²⁰ = 1,4562. — γ -[β -Oxyisobutylamino]-propylamin (III), C₇H₁₈ON₂, aus vorst. Verb. bei der Red. mit H₂ in ammoniakal. A. in Ggw. von RANEY-Ni bei 120° unter 161 at Druck, Kp.₂ 70—72°, n_D²⁰ = 1,4700; Ausbeute 44—50%. — Benzylidenisopropylamin (nach der von ZAUNSCHIRM, Liebigs Ann. Chem. 245. [1888.] 282 für die Darst. von Benzylidenpropylamin angegebenen Meth.), Kp.₁ 60—61°, n_D²⁵ = 1,5230. — Benzylisopropylamin, C₁₀H₁₅N, aus vorst. Verb. bei der Red. mit H₂ in A. in Ggw. von RANEY-Ni bei 90° unter 32 at Druck, Kp.₁ 45—46°, n_D²⁵ = 1,5010; Ausbeute 75—79%. — *N,N*-Isopropylbenzylaminomethyläthylenoxyd (Benzylmethyloxiranylisopropylamin), C₁₃H₁₉ON, aus vorst. Verb. u. Epichlorhydrin bei 85—90°, Kp._{0,2} 92—96°, n_D²⁵ = 1,5138; Ausbeute 70—74%. — β -Oxy- γ -[isopropylbenzylamino]-propylamin, C₁₃H₂₂ON₂, aus vorst. Verb. beim Schüteln mit absol. alkoh. NH₃, Krystalle aus Skellysolve B, F. 59—60°; Ausbeute 59%. —

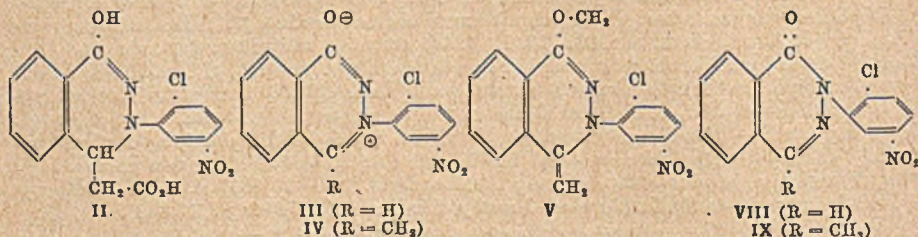
β-Oxy-*γ*-isopropylaminopropylamin (IV), C₆H₁₆ON₂, aus vorst. Verb. beim Lösen in warmem A. u. Versetzen mit konz. HCl; das Diaminhydrochlorid wurde mit H₂ unter 35 at bei 75° in Ggw. von Pd-Kohle-Katalysator red., zähe Fl., Kp.₂ 78—80°, n_D²⁵ = 1,4680; Ausbeute 82,6%. — Nachstehend beschriebene 4-Aminochinoline wurden aus den entsprechenden 4-Chloranilinen u. den geeigneten Aminoverbb. in Phenol bei Ggw. von Jod synthetisiert: 4-[*δ*-Diäthylamino-*α*-methylbutylamino]-chinolin, Nadeln aus Skellysolve A, F. 76—77°; Ausbeute 78%; Methan-bis-[1.1'-(2-oxy-3-naphthoat)], C₁₈H₂₇N₃·C₂₃H₁₆O₆, gelbes Pulver, F. > 300°. — 7-Chlor-4-[*γ*-isobutylaminopropylamino]-chinolin, Nadeln aus Skellysolve C, F. 102,5—103°; Ausbeute 86%. — 7-Chlor-4-[*γ*-(*β*-oxyisobutylamino)-propylamino]-chinolin, Nadeln aus Aceton, F. 146—146,4°; Ausbeute 71%. — 7-Chlor-4-[*β*-oxy-*γ*-isopropylaminopropylamino]-chinolin, cremefarbene Mikrokrystalle aus Aceton, F. 161—161,8°; Ausbeute 80%. — 7-Chlor-4-[*β*-(*β*-oxyäthylamino)-äthylamino]-chinolin, Nadeln aus Essigester, F. 139—139,5°; Ausbeute 74%. C₁₃H₁₆ON₃Cl·2HCl·H₂O, Nadeln aus A., F. 230,5—240°. — 7-Chlor-3-methyl-4-[*β*-(*β*-oxyäthylamino)-äthylamino]-chinolin, Öl; Dihydrochlorid, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 222,5—223°; Ausbeute 82%. — 7-Chlor-3-methyl-4-[*δ*-diäthylamino-*α*-methylbutylamino]-chinolin, cremefarbene Nadeln aus Skellysolve B, F. 129—129,6°; Ausbeute 76%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4063—65. Dez. 1948. Reusselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) 117.3395

Edgar A. Steck und Louis L. Hallock, *Chinolone*. VII. Mitt. *Einige 3-Methylchinoline*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an vorangehende Arbeiten über die Antimalariawirkung von Derivv. des 4-Amino-3-methylchinolins (Literatur s. Original) wurde die Synth. des 4-[*δ*-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-7-äthoxy-3-methylchinolins u. anderer Derivv. des 3-Methylchinolins in Angriff genommen. Die Darst. des für die Umsetzung mit *γ*-Diäthylamino-*α*-methylbutylamin benötigten 4-Chlor-7-äthoxy-3-methylchinolin wurde durch Modifizierung der CONRAD-LIMPACH-Synth. erreicht. Bei der Cyclisierung des aus 3-Phenetidin u. *α*-Äthoxalylpropionsäureäthylester gewonnenen Anils wird scheinbar nur ein Chinolinester gebildet. Die Struktur der weiter unten beschriebenen 4-Oxy-3-methylchinolincarbonensäuren-(2) ließ sich durch Oxydation nicht unzweideutig beweisen, da dabei nur 3-Phenetidin erhalten wurde. Die Arbeit über 7-substituierte 3.5-Dimethylchinolin-Derivv. wurde abgebrochen, da HAUSER u. Mitarbeiter (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1232) sich mit ähnlichen Problemen befaßten. Durch katalyt. Dehalogenisierung eines der dargestellten 4-Chlorchinolinderivv. zu dem entsprechenden Dimethylchinolin bekannter Struktur wurde die angemessene Struktur sichergestellt. Zwecks Darst. von Verbb. mit dem Kern des 8-Jod-5-methoxy-3-methylchinolins wurde 4-Jod-3-aminoanisol mit *α*-Äthoxalylvaleriansäureäthylester kondensiert u. in Dowtherm A cyclisiert. Bei allen Vers. dieser Art wurde Jod abgespalten; nur 4-Oxymethoxy-3-methylchinolincarbonensäure-(2)-äthylester war isolierbar. Die Nachprüfung früherer Angaben über Bz-Jod-3-methylchinoline (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1241) erschien wünschenswert, da das Jod-Atom in derartigen Verbb. sehr labil ist. Die durch Einw. von 5%ig. NaOH auf 5-Jod-4-oxy-3-methylchinolincarbonensäure-(2) entstehende Verb. enthält nach dem Kochen mit Na u. Amylalkohol Jod, das bei der Decarboxylierung unter Bldg. uneinheitlicher Prodd. abgegeben wird. — Von den untersuchten Verbb. ist nur 4-[*δ*-Diäthylamino-*α*-methylbutylamino]-7-äthoxy-3-methylchinolin (SN 13,573) als Antimalariamittel von Bedeutung, weniger wirksam ist das entsprechende Methoxyderiv. (SN 10,566) u. 6- u. 8-Äthoxy-4-[*δ*-diäthylamino-*α*-methylbutylamino]-3-methylchinolin (SN 9,082 u. 12,348).

Versuche: Die nachstehend beschriebenen 7-Äthoxy-3-methylchinoline wurden aus 3-Phenetidin u. *α*-Äthoxalylpropionsäureäthylester nach CONRAD-LIMPACH dargestellt: 4-Oxy-7-äthoxy-3-methylchinolincarbonensäure-(2)-äthylester, Nadeln aus A., F. 182,5 bis 183°; Ausbeute 69%. — 4-Oxy-7-äthoxy-3-methylchinolincarbonensäure-(2), gelbliche Plättchen aus Propylenglykol, F. 245—245,5° (Zers.); Ausbeute 96%. — 4-Oxy-7-äthoxy-3-methylchinolin, Nadeln aus A., F. 254—254,5°; Ausbeute 86%. — 4-Chlor-7-äthoxy-3-methylchinolin, Nadeln aus Skellysolve A, F. 93,5—94°; Ausbeute 84%. — 4-[*δ*-Diäthylamino-*α*-methylbutylamino]-7-äthoxy-3-methylchinolin, C₂₁H₃₃ON₃, aus vorst. Verb. u. *γ*-Diäthylamino-*α*-methylbutylamin in Phenol bei 170°, goldgelbes Öl, Kp._{0,05} 180—186°; Ausbeute 76%. — 4-Oxy-3.5-dimethylchinolincarbonensäure-(2)-äthylester, Nadeln aus A., F. 198,2—198,8°; Ausbeute 37%. — 4-Oxy-3.7-dimethylchinolincarbonensäure-(2)-äthylester, Nadeln aus wss. Aceton, F. 159,5—160°; Ausbeute 43%; wenig lösl. in 70%ig. Aceton. — 4-Oxy-3.5-dimethylchinolincarbonensäure-(2), Nadeln aus verd. A., F. 242—243° (Zers.); Ausbeute 95%. — 4-Oxy-3.7-dimethylchinolincarbonensäure-(2), blaßgelbe Nadeln aus A., F. 231—232° (Zers.); Ausbeute 98%. — 4-Oxy-3.5-dimethylchinolin, Nadeln aus verd. A., F. 270—271°; Ausbeute 81%. — 4-Oxy-3.7-dimethylchinolin, Mikrokrystalle aus verd. A., F. 217—218°; Ausbeute 88%. — 4-Chlor-3.5-dimethylchinolin, Prismen aus Skellysolve A, F. 62—62,5°; Ausbeute 88%. — Liefert bei der Dehalogenisierung mit H₂ in

alkoh. NaOH bei Ggw. von BUSCH-STÖWE-Katalysator unter 3,5 at Druck 3.5-Dimethylchinolin. — 4-Chlor-3.7-dimethylchinolin, Öl; Ausbeute ca. 85%; Pikrat, C₁₁H₁₀NCl·C₆H₃O₇N₃, goldgelbe Nadeln aus Aceton, F. 217—218°. — 4-Jod-3-nitroanisol, aus 3-Nitro-4-aminoanisol durch Diazotieren u. Behandeln mit KJ, orangefarbene Nadeln aus Skellysolve C oder verd. A., F. 62,5—63°; Ausbeute 86—92%. — 4-Jod-3-aminoanisol, rötlich-braunes Öl, explodiert beim Erhitzen; Ausbeute 65—73%. Liefert bei der Kondensation mit α-Äthoxypropionsäureäthylester ein Anil, das bei der Cyclisierung in Dowtherm A 4-Oxy-7-methoxy-3-methylchinolincarbonsäure-(2)-äthylester, C₁₄H₁₅O₄N, Nadeln aus Aceton, F. 192—192,5°, liefert. In einer früheren Mitt. (l. c.) war berichtet worden, daß beim Kochen von 5-Jod-4-oxy-3-methylchinolincarbonsäure-(2)-äthylester eine halogenfreie Substanz von F. 251° (Zers.) entsteht. Eine Nachprüfung ergab, daß beim Kochen mit Na in n-Amylalkohol Jod abgegeben wird; bei der Decarboxylierung in Dowtherm A oder Mineralöl entsteht ein nach dem Umkrystallisieren aus A. bei ca. 286° schm. Körper, dessen Analysenwerte nicht übereinstimmen; bei längerer Reaktionsdauer erhält man nachstehende Verb., 4-Chlor-3-methylchinolin, aus 4-Oxy-3-methylchinolin u. POCl₃, Nadeln aus Skellysolve B, F. 61,5—62,5°; Reinigung durch Sublimation. (J. Amer. chem. Soc. 71. 890—92. März 1949.) 117.3395

F. M. Rowe, A. T. Peters und Y. I. Rangwala, *Eine Reaktion einiger Diazosulfonate, die sich von β-Naphtholsulfonsäure-(1) ableiten*. XXII. Mitt. *Derivate von 2'-Chlor-5'-nitrophenyl-2-naphthol-1-diazosulfonat*. (XXI. vgl. C. 1948. II. 190) Bei der Hydrolyse des sauren Na-Salzes der 3-[2'-Chlor-5'-nitrophenyl]-3.4-dihydrophthalazinsulfonsäure-(1)-essigsäure-(4) (I) mit sd. HCl entsteht 1-Oxy-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4) (II), die beim Kochen mit konz. H₂SO₄ u. Essigsäure in 3-[2'-Chlor-5'-nitrophenyl]-phthalazon-(1) (III) übergeht u. bei der Oxydation mit K₂Cr₂O₇ u. H₂SO₄ 4-Methyl-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-phthalazon-(1) (IV) liefert. III gibt mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol eine Verb. unbekannter Zus., während IV damit 1-Methoxy-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-4-methylen-3.4-dihydrophthalazin (V) bildet. Bei der Oxydation von II mit KMnO₄ wurde 1.4-Dioxo-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-1.2.3.4-tetrahydrophthalazin (VI) gewonnen. VI ist nicht methylierbar. Aus V erhält man beim Kochen mit p-Nitrosodimethylanilin 4-Oxo-1-methoxy-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-3.4-dihydrophthalazin, das sich mit HBr bei 130° zu VI entmethylieren läßt. Die aus II durch Red. erhaltene Aminoverb. (VII) gibt beim Kochen mit H₂SO₄ u. Essigsäure 3-[2'-Chlor-5'-aminophenyl]-phthalazon-(1), dagegen konnte das entsprechende 4-Methylderiv. nicht durch Oxydation von VII mit Dichromat erhalten werden. Die zum Vgl. mit III u. IV dargestellten Phthalazone-(4) (VIII u. IX) wurden in bekannter Weise (vgl. C. 1936. II. 792) synthetisiert; sie bilden mit Mineralsäuren keine Salze u. lassen sich nicht methylieren.

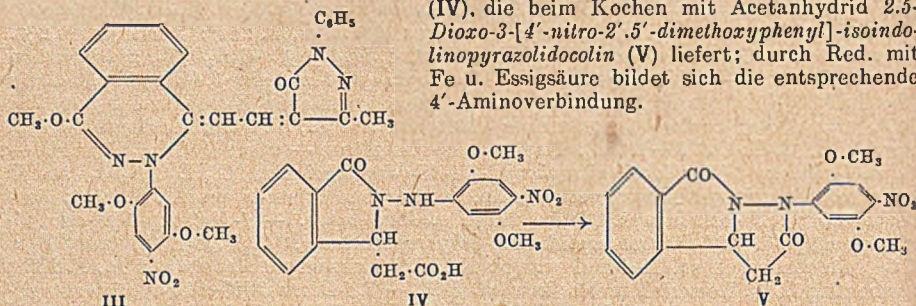


Versuche: Saures Na-Salz der 3-[2'-Chlor-5'-nitrophenyl]-3.4-dihydrophthalazinsulfonsäure-(1)-essigsäure-(4) (I), C₁₆H₁₁O₇N₃ClSNa, beim Kuppeln des Na-Salzes von β-Naphtholsulfonsäure-(1) mit diazotiertem 2-Chlor-5-nitroanilin. Behandeln des orangefarbenen 2'-Chlor-5'-nitrobenzoldnaphthol-(2)-diazosulfonats-(1) mit wss. Sodalg. u. Eintragen der gelblichbraunen Suspension des entstandenen Natriumsalzes der 1-[2'-Chlor-5'-nitrobenzoldnaphthol-β-naphthochinonsulfonsäure-(1) in kalte wss. NaOH, orangefarbene Prismen aus A., leicht lösl. in W. mit tief orangegelber Farbe; Ausbeute 23,8%. — 1-Oxy-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4) (II), C₁₆H₁₅O₅N₃Cl, Nadeln aus Essigsäure, F. 274°; Ausbeute 86,6%; Methylester, C₁₇H₁₄O₅N₃Cl, blaßgelbe Plättchen aus Methanol, F. 206°; unlösl. in wss. Sodalg.; 1-Oxo-2-methyl-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-1.2.3.4-tetrahydrophthalazinessigsäure-(4), C₁₇H₁₃O₅N₃Cl, blaßgelbe Plättchen aus A., F. 267°; lösl. in warmer wss. Alkalilauge mit gelber Farbe; Acetylderivat, C₁₈H₁₁O₆N₃Cl, Prismen aus A., F. 194°; Anilid, C₂₂H₁₇O₄N₃Cl, gelbe Prismen aus Essigsäure, F. 232°. — 1-Oxy-3-[2'-chlor-5'-aminophenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4) (VII), C₁₆H₁₃O₅N₃Cl + 0,5 C₂H₄O₂, aus II bei der Red. mit Fe in sd. Essigsäure, Prismen aus Essigsäure, F. 232 bis 233° (Zers.); Ausbeute 36%, lösl. in Mineralsäuren u. Alkalilaugen. — 3-[2'-Chlor-5'-aminophenyl]-phthalazon-(1), C₁₄H₁₀O₃N₃Cl, aus VII beim Kochen mit konz. H₂SO₄ u.

Essigsäure, gelbe Prismen aus Pyridin, F. 258° (Zers.); Ausbeute 75,7%, lösl. in verd. HCl unter Bldg. einer farblosen Lsg.; *Acetylderiv.* C₁₆H₁₂O₂N₃Cl, Prismen aus Essigsäure, F. 309—310° (Zers.). — 3-[2'-Chlor-5'-nitrophenyl]-phthalazon-(1) (III), C₁₄H₈O₃N₃Cl, aus II beim Kochen mit konz. H₂SO₄ u. Essigsäure, blaßgelbe Nadeln aus Methanol, F. 255°; Ausbeute 48,2%. Gibt mit Mineralsäuren wasserlösl. Salze. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Dimethylsulfat in Ggw. oder Abwesenheit von Nitrobenzol auf 100° eine Verb., die sich mit Alkoholen zu Prodd. unbekannter Zus. umsetzt. Gelbe Prismen aus A., F. 198° (Zers.); grünlichgelbe Prismen aus Methanol, F. 192° (Zers.); *Pikrat*, C₁₄H₈O₃N₃Cl · C₆H₃O₇N₃, gelbe Prismen aus A., F. 222°. — 4-Methyl-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-phthalazon-(1) (IV), C₁₅H₁₀O₃N₃Cl, aus II bei der Oxydation mit K₂Cr₂O₇ u. H₂SO₄ bei 80° oder mit HNO₃ (D. 1,5) bei 0°, blaßgelbe Prismen aus Methanol, F. 244°; Ausbeute 80,2%. Gibt mit Mineralsäuren wasserlösl. Salze; *Pikrat*, C₁₅H₁₀O₃N₃Cl · C₆H₃O₇N₃, gelbe Nadeln aus A., F. 234°. — 1-Methoxy-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-4-methylen-3.4-dihydrophthalazin (V), C₁₆H₁₂O₃N₃Cl, aus IV beim Erhitzen mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol auf 110 bis 115°, orangefarbene, kupferartig glänzende Plättchen aus A., F. 142°; Ausbeute 74,7%; *Perchlorat*, C₁₆H₁₂O₃N₃Cl · HClO₄, Nadeln aus Essigsäure + wenig HClO₄, F. 224°. — 4-Oxo-1-methoxy-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-3.4-dihydrophthalazin, C₁₅H₁₀O₄N₃Cl, aus V beim Kochen mit p-Nitrosodimethylanilin, sandfarbene Prismen aus A., F. 170°; Ausbeute 59,4%. Unlösl. in wss. Mineralsäuren u. Alkalilauge. — 1-Methoxy-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-4-[2''-4''-dinitrobenzyliden]-3.4-dihydrophthalazin, C₂₂H₁₄O₇N₆Cl, aus V u. 2.4-Dinitrobenzol in sd. A. bei Ggw. von K₂C₂O₄, kirschrote Nadeln aus A., F. 285°; Ausbeute 66,5%. Löst sich farblos in verd. HCl. — 1.4-Dioxo-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-1.2.3.4-tetrahydrophthalazin (VI), C₁₄H₈O₄N₃Cl, aus II u. KMnO₄ in W. bei 80° oder aus V u. HBr (D. 1,7) bei 130°, Prismen aus Essigsäure, F. 282°; Ausbeute 40,4%. — o-Carboxybenzaldehyd-[2'-chlor-5'-nitrophenylhydrazon], C₁₄H₁₀O₄N₃Cl, orangefarbene Nadeln, F. 252°; Ausbeute 86,3%; lösl. in warmer wss. Alkalilauge mit gelber Farbe. — 3-[2'-Chlor-5'-nitrophenyl]-phthalazon-(4), C₁₄H₈O₃N₃Cl, aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit konz. H₂SO₄, Prismen aus verd. A., erweicht bei 150° u. schm. bei 164°; Ausbeute 95%; unlösl. in verd. Mineralsäuren u. Alkalilaugen. — 3-[2'-Chlor-5'-aminophenyl]-phthalazon-(4), C₁₄H₁₀ON₃Cl, aus vorst. Verb. bei der Red. mit sd. wss. alkoh. Na₂S, Nadeln aus A. + PAe., F. 160°; Ausbeute 43,6%; *Acetylderiv.*, C₁₆H₁₂O₂N₃Cl, Kristalle aus A. + PAe., F. 247°. — o-Carboxyacetonphenol-[2'-chlor-5'-nitrophenylhydrazon], C₁₅H₁₂O₄N₃Cl, gelbe Würfel, F. 160°; Ausbeute 63,2%. — 1-Methyl-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-phthalazon-(4), C₁₅H₁₀O₃N₃Cl, aus vorst. Verb. beim Erhitzen auf 135° oder besser beim Kochen mit Essigsäure, Kristalle aus Essigsäure, F. 163°; Ausbeute 83,1%. Entsteht auch beim Erhitzen von IV mit verd. HCl im Rohr auf 200°; Ausbeute 67%. — 1-Methyl-3-[2'-chlor-5'-aminophenyl]-phthalazon-(4), C₁₅H₁₂ON₃Cl, aus vorst. Verb. bei der Red. mit wss. alkoh. Na₂S, Würfel aus verd. A., F. 145°; Ausbeute 27,5%; *Acetylderiv.*, C₁₇H₁₄O₂N₃Cl, Würfel aus verd. A., F. 238°. — 1.4-Dioxy-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-3.4-dihydrophthalazin, C₁₄H₁₀O₄N₃Cl, entsteht wahrscheinlich aus III beim Erhitzen mit verd. HCl im Rohr auf 135°, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 225—227°; Ausbeute 69,3%. Liefert beim Erhitzen mit verd. HCl im Rohr auf 200° eine Verb. C₁₄H₈O₃N₃Cl, Kristalle aus Methanol, F. 156°. Vorst. Verb. entsteht in analoger Weise aus III. — 1.4-Dioxy-4-methyl-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-3.4-dihydrophthalazin, C₁₅H₁₂O₄N₃Cl, aus IV beim Erhitzen mit verd. HCl im Rohr auf 145° oder bei der Oxydation von II mit K₂Cr₂O₇, blaßgelbe Nadeln aus Methanol, F. 238°; Ausbeute 83%. Liefert beim Erhitzen mit verd. HCl im Rohr auf 180° oder beim Erwärmen mit konz. H₂SO₄ 1-Methyl-3-[2'-chlor-5'-nitrophenyl]-phthalazon-(4). (J. chem. Soc. [London] 1948, 206—09. Febr. Leeds, Univ.) 117.3495

F. M. Rowe, R. L. Desai und A. T. Peters, *Eine Reaktion einiger Diazosulfonate, die sich von β-Naphtholsulfonsäure-(1) ableiten.* XXIII. Mitt. *Phthalazinderivate von 4-Nitro-2'.5'-dimethoxybenzolphthalol-(2)-diazosulfonat-(1).* (XXII. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von wss. Na₂CO₃ auf 4'-Nitro-2'.5'-dimethoxybenzolphthalol-(2)-diazosulfonat-(1) bildet sich das *Natriumsalz der 1-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxybenzolphthalol]-β-naphthochinonsulfonsäure-(1)*, das beim Behandeln mit wss. NaOH in das saure *Natriumsalz der 3-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-3.4-dihydrophthalazinsulfonsäure-(1)-essigsäure-(4)* übergeht. Letzgenannte Verb. läßt sich beim Kochen mit verd. HCl in 1-Oxy-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4) (I) überführen. I wird beim Kochen mit H₂SO₄ oder beim Erhitzen mit rauchender HCl (D. 1,19) in 3-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-methylphthalazon-(1) (II) umgewandelt. Bei der Methylierung von I erhält man 1-Methoxy-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-methylen-3.4-dihydrophthalazin, das sich mit 2.4-Dinitrochlorbenzol bzw. 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinomethylpyrazolon-(5) unter Bldg. von 1-Methoxy-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-[2''-4''-dinitrobenzyliden]-3.4-dihydrophthalazin bzw. -4-[5''-oxo-1''-phenyl-3''-methylpyrazolinylidenäthyliden]-3.4-dihydrophthalazin (III) kondensiert. Bei der Red. von I, am besten mit alkal. Hydrosulfid, erhält man das

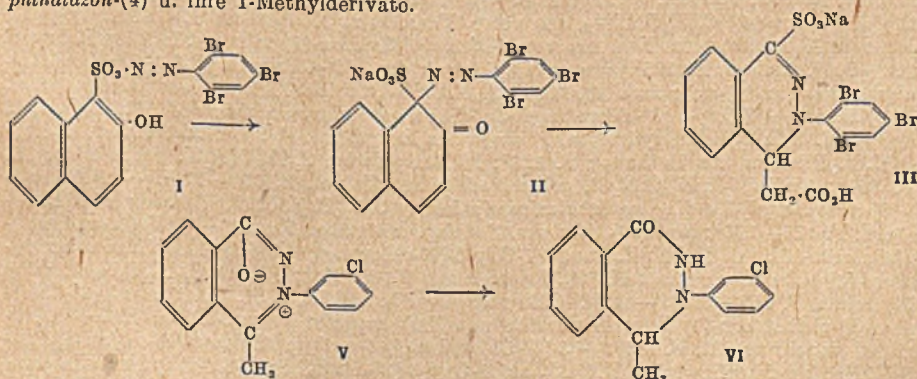
entsprechende Amin, das nach gebräuchlichen Methoden in 3-[4'-Amino-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-methylphthalazon-(I) überführt werden kann. Dieselbe Verb. wurde auch erhalten bei der Red. von II mit Na₂S, während II bei der Red. mit Zinkstaub u. HCl N-[4'-Amino-2'.5'-dimethoxyphenyl]-3-methylphthalimidin liefert. 3-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-1-methylphthalazon-(4) ließ sich nicht synthetisieren, konnte aber durch Erhitzen von II mit verd. HCl im Rohr auf 180° gewonnen werden. Wenn man das Natriumsalz der 1-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxybenzolazo]-β-naphthochinonsulfonsäure-(1) mit kalter NaOH behandelt u. das Gemisch der entstandenen Natriumsalze hydrolysiert, so erhält man neben I die isomere 2-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxyphenylamino]-isoindolinessigsäure-(3) (IV), die beim Kochen mit Acetanhydrid 2.5-Dioxo-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-isoindolinopyrazolidocolin (V) liefert; durch Red. mit Fe u. Essigsäure bildet sich die entsprechende 4'-Aminoverbindung.



Versuche: 1-Oxy-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4) (I), C₁₈H₁₇O₇N₃, bei der Umsetzung von diazotiertem 4-Nitro-2.5-dimethoxyanilin mit dem Natriumsalz der β-Naphtholsulfonsäure-(1) in verd. HCl bei 0° u. Behandeln des entstandenen 4'-Nitro-2'.5'-dimethoxybenzolphthal-(2)-diazosulfonates-(I) mit wss. Na₂CO₃ u. danach mit wss. NaOH bei Zimmertemp. erhält man das saure Natriumsalz der 3-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-3.4-dihydrophthalazinsulfonsäure-(1)-essigsäure-(4) (C₁₈H₁₆O₉N₃Na·H₂O) (gelbe Nadeln aus verd. A.; färbt Wolle aus saurem Bade orangebraun). Das saure Salz gibt beim Kochen mit verd. HCl bis zum Aufhören der SO₂-Entw. I, blaßgelbe Prismen aus Essigester, F. 212—213°; Methylester, C₁₉H₁₉O₇N₃, blaßgelbe Nadeln aus Methanol, F. 164°; Äthylester, C₂₀H₂₁O₇N₃, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 152°; Acetylverb. C₂₀H₁₉O₈N₃, gelbe Plättchen aus Essigsäure, F. 201—202°; Anilid, C₂₄H₂₂O₆N₄, blaßgelbe Nadeln aus Essigester, erweicht bei 240° u. schm. bei 255°. — 1-Oxo-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-2-methyltetrahydrophthalazinessigsäure-(4), C₁₉H₁₉O₇N₃, blaßgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 195°; löst sich in warmen wss. Alkalien mit gelber Farbe. — 1-Oxy-3-[4'-amino-2'.5'-dimethoxyphenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4), C₁₈H₁₆O₇N₃, aus I bei der Red. mit alk. Natriumhydrosulfid bei 70°, blaßgelbe Nadeln, F. 193° (Zers.). — 3-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-methylphthalazon-(I) (II), C₁₇H₁₅O₅N₃, aus I beim Kochen mit H₂SO₄ oder mit konz. H₂SO₄ u. Essigsäure oder bei der Oxydation mit K₂Cr₂O₇ in kalter H₂SO₄ oder mit HNO₃ (D. 1.5) bei 50° oder beim Erhitzen mit rauchender HCl im Rohr bei 160°, blaßgelbe Nadeln aus A., erweicht bei 250° u. schm. bei 254°; unlösl. in Sodalg., lösl. in NaOH mit orangegelber Farbe; Hydrochlorid, Nadeln; Pikrat, C₂₃H₁₈O₁₂N₆, gelbe Plättchen aus A., F. 229°. — 1-Methoxy-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-methylen-3.4-dihydrophthalazin (VI), C₁₈H₁₇O₆N₃, aus II u. Dimethylsulfat bei 60°, rote Nadeln aus Essigester, F. 131—132°, lösl. in verd. Mineralsäuren. — 1-Methoxy-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-methylphthalazinunperchlorat, C₉H₁₅O₆N₃Cl, fast farblose Nadeln aus Essigsäure + HClO₄, erweicht bei 233° u. schm. bei 240°. — 1-Methoxy-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-[2''.4''-dinitrobenzyliden]-3.4-dihydrophthalazin, C₂₄H₁₉O₉N₅, aus 1-Methoxy-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-methylen-3.4-dihydrophthalazin u. 2.4-Dinitrochlorbenzol in sd. A. bei Ggw. von Kaliumacetat, blaurote Prismen aus Acetanhydrid, F. 230°. — 1-Methoxy-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-[5''-oxo-1''-phenyl-3''-methylpyrazolinyldenäthyliden]-3.4-dihydrophthalazin (III), C₂₆H₂₅O₆N₅, aus VI u. 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinomethylenpyrazolon-(5) in Acetanhydrid u. Essigsäure bei 100°, braunrote Prismen aus Acetanhydrid, erweicht bei 240° u. schm. bei 258°. — 3-[4'-Amino-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-methylphthalazon-(I), C₁₇H₁₇O₅N₃, aus der entsprechenden Nitroverb. bei der Red. mit Na₂S in sd. W., gelbe Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 260°. — N-[4'-Amino-2'.5'-dimethoxyphenyl]-3-methylphthalimidin, C₁₇H₁₅O₂N₂, aus 3-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-4-methylphthalazon-(1) beim Kochen mit Zinkstaub in konz. HCl, Prismen aus A., F. 155—156°; unlösl. in wss. Alkalien, lösl. in kalter konz. HCl unter Bldg. einer farblosen Lsg.; diazotierbar. — 3-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-1-methylphthalazon-(4), C₁₇H₁₅O₅N₃, aus 4-Methylphthalazon-(1) beim Erhitzen mit verd. HCl im Rohr auf 180°, blaßgelbe Prismen aus Essigsäure, F. 222°; unlösl. in sd. verd. Mineralsäuren

u. wss. Alkalien. — 2-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxyphenylamino]-isoidolinonessigsäure-(3) (IV), C₁₈H₁₇O₇N₃, aus dem Natriumsalz der 1-[4'-Nitro-2'.5'-dimethoxybenzolazo]-β-naphthochinonsulfonsäure-(1) u. kalter wss. NaOH neben I, blaßgelbe Nadeln aus Essigester, F. 221—223°; lösl. in kalter wss. Alkalien mit orangefelber Farbe; *Methylester*, C₁₉H₁₉O₇N₃, blaßgelbe Prismen aus Methanol, F. 146°. — 2.5-Dioxo-3-[4'-nitro-2'.5'-dimethoxyphenyl]-isoidolinopyrazolidocolin (V), C₁₈H₁₆O₆N₃, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Acetanhydrid, blaßgelbe Prismen aus Essigester, F. 208°; unlösl. in wss. Alkalien. — 2.5-Dioxo-3-[4'-amino-2'.5'-dimethoxyphenyl]-isoidolinopyrazolidocolin, C₁₈H₁₇O₄N₃, bei der Red. der vorst. Nitroverb. mit Eisenpulver in Essigsäure, bräunlichgraue Prismen aus Essigester, F. 174°; lösl. in verd. Mineralsäuren, diazotierbar; *Acetylderiv.*, C₂₀H₁₉O₅N₃, Prismen aus Acetanhydrid, F. 250°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 281—84. März.) 117.3495

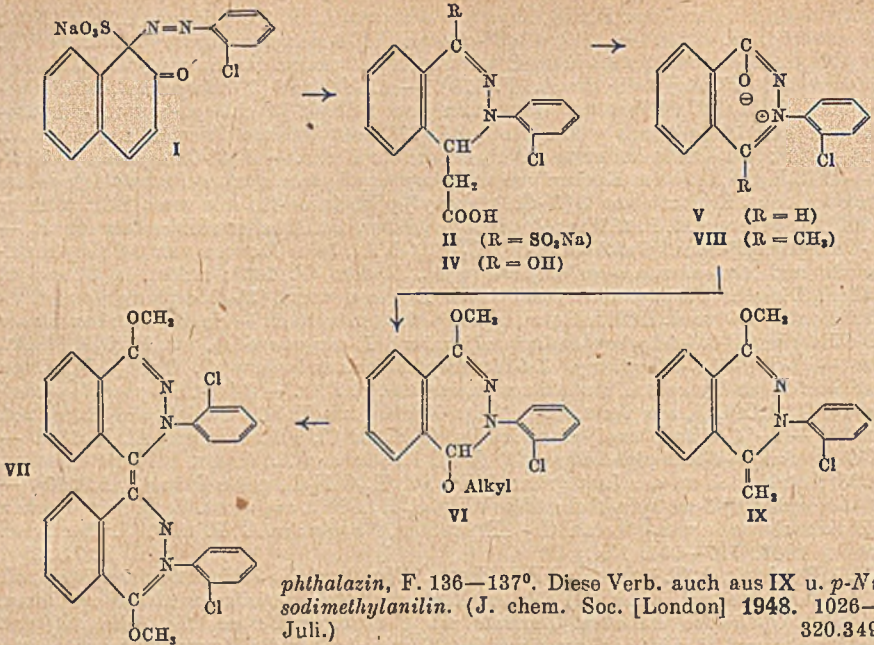
A. T. Peters, G. T. Pringle und F. M. Rowe, *Eine Reaktion einiger Diazosulfonate, die sich von β-Naphtholsulfonsäure-(1) ableiten*. XXIV. Mitt. *Die Phthalazinreaktion mit Basen, die keine Nitrogruppe enthalten. Derivate von Halogenbenzolphthalazo-(2)-diazosulfonaten-(1)*. (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Die Überführung von 2'.4'.6'-Tribrombenzolphthalazo-(2)-diazosulfonat-(1) (I) in 1-[2'.4'.6'-Tribrombenzolazo]-β-naphthochinonsulfonsäure-(1) (II) wird durch A. bei 40° beschleunigt. II liefert mit NaOH das saure Natriumsalz der 3-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-3.4-dihydrophthalazinsulfonsäure-(1)-essigsäure-(4) (III), das bei der sauren Hydrolyse in 1-Oxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4) (IV) übergeht. Auf ähnliche Weise wurden die analogen 3'- u. 4'-Chlorphenylverb. dargestellt. Mittels verd. H₂SO₄ lassen sich die genannten Verb. in die entsprechenden Halogen-3-phenylphthalazone-(1) oder durch kaltes saures K₂Cr₂O₇ in die entsprechenden Halogen-3-phenyl-4-methylphthalazone-(1) überführen. 1-Methoxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-4-methylen-3.4-dihydrophthalazin u. Chlor-2.4-dinitrobenzol oder 1-Phenyl-3-methyl-4-anilino-methylenpyrazolon-(5) ergaben 1-Methoxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-4-[2'.4'.6'-dinitrobenzyliden]- oder -4-[5''-oxo-1''-phenyl-3''-methylpyrazolinylidenäthyliden]-3.4-dihydrophthalazin. Die Umsetzungen von IV u. analogen Verb. verlaufen im allg. in der erwarteten Weise. Während 3-[3'- u. 4'-Chlorphenyl]-phthalazon-(1) bei der Red. nach CLEMMENSEN in N-[3'- u. 4'-Chlorphenyl]-phthalimidin übergehen, verliert 3-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-phthalazon-(1) ein Bromatom unter Bldg. von N-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-phthalimidin. 3-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-4-methylphthalazon-(1) wird bei der Red. nach CLEMMENSEN gespalten unter Bldg. von 2.4.6-Tribromanilin; dagegen liefert 3-[3'-Chlorphenyl]-4-methylphthalazon-(1) (V) 1-Oxo-3-[3'-chlorphenyl]-4-methyltetrahydrophthalazin (VI), während bei der Red. der analogen 4'-Chlorverb. (VII) N-[4'-Chlorphenyl]-3-methylphthalimidin (VIII) entsteht. Bei der Oxydation von IV mit wss. KMnO₄ bei 70° wird 1.4-Dioxo-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-tetrahydrophthalazin (IX) gebildet im Gegensatz zu dem Verb. des 2.6-Dibrom-4-nitroanalogs, das bei der gleichen Rk. Brom verliert (vgl. C. 1936. I. 3333). IX ließ sich nicht über sein Silbersalz methylieren, aber 1-Methoxy-4-oxo-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-3.4-dihydrophthalazin läßt sich bequem darstellen durch Kochen von 1-Methoxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-4-methylen-3.4-dihydrophthalazin mit p-Nitrosodimethylanilin in Äthylalkohol. Der von ROWE, ADAMS u. PETERS (C. 1937. I. 4506) bereits erwähnte verzögernde Einfl. von Halogen auf die Überführung von Nitroaryl-3-phenylphthalazone-(1) u. ihre 1-Methylhomologen in die isomeren Phthalazone-(4) wurde bestätigt. Wenn man 3-[2'.4'.6'-Tribrom- u. 3'-Chlorphenyl]-phthalazon-(1) u. ihre 4-Methylderiv. mit wss. HCl (1: 8) 6 Stdn. im Rohr auf 190—200° erhitzt, wird nur unverändertes Ausgangsmaterial wieder gewonnen; bei 60std. Erhitzen erleiden die 3'-Chlorderiv. beträchtliche, die 2'.4'.6'-Tribromverb. aber nur geringe Isomerisation zu 3-[3'-Chlor u. 2'.4'.6'-Tribromphenyl]-phthalazon-(4) u. ihre 1-Methylderivate.



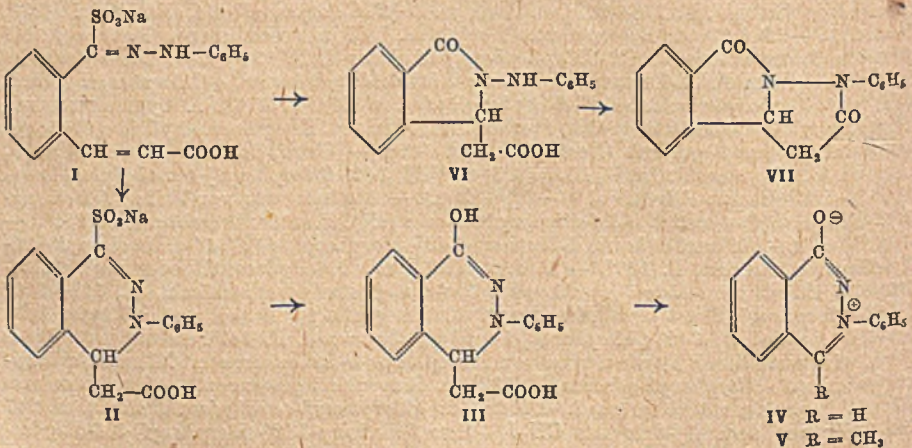
Versuche: Saures Natriumsalz der 3-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-3.4-dihydrophthalazinsulfonsäure-(1)-essigsäure-(4) (III), $C_{16}H_{10}O_6N_3Br_3SNa$, beim Eintragen einer wss. Lsg. des Natriumsalzes der β -Naphtholsulfonsäure-(1) in eine Lsg. von diazotiertem 2.4.6-Tribromanilin u. Behandeln des entstandenen strofarbenen 2'.4'.6'-Tribrombenzol-naphthol-(2)-diazosulfonats-(1) (I) mit Na_2CO_3 in Wasser. Die Suspension des entstandenen Natriumsalzes der 1-[2'.4'.6'-Tribrombenzolo]- β -naphthochinonsulfonsäure-(1) (II) wird in eiskalte NaOH eingetragten, über Nacht stehengelassen, wo nebenher gebildeten 2'.4'.6'-Tribrombenzolo- β -naphthol getrennt durch Zugabe von konz. HCl u. danach von Na_2CO_3 -Lsg., Prismen (aus W.) mit 4 H_2O ; wird bei 120° wasserfrei. — 1-Oxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4) (IV), $C_{16}H_{11}O_5N_2Br_3$, aus vorst. Verb. beim Kochen mit HCl, Prismen aus Essigsäure, F. 227—228°; Methyl ester, $C_{17}H_{13}O_5N_2Br_3$, Prismen aus Methanol, F. 172°. — 1-Oxo-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-2-methyltetrahydrophthalazinessigsäure-(4), $C_{17}H_{13}O_5N_2Br_3$, Prismen aus A., F. 239—240°; Anilid, $C_{22}H_{16}O_5N_3Br_3 \cdot 2 C_6H_5O_2$, Prismen aus Essigsäure, F. 266°. — 1-Acetoxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4), $C_{18}H_{13}O_6N_2Br_3$, Prismen aus Essigsäure, F. 231—232° (Zers.). — 3-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-phthalazon-(1), $C_{14}H_7ON_2Br_3$, aus IV beim Kochen mit verd. H_2SO_4 oder mit konz. H_2SO_4 + Essigsäure, prismat. Nadeln aus A., F. 305° (Zers.); färbt sich am Licht blau; Pikrat, $C_{20}H_{10}O_8N_6Br_3$, hellgelbe Prismen aus A., F. 266° (Zers.). — Liefert mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 125° eine Verb. $C_{17}H_{16}O_2N_2Br_3$ (fast farblose Prismen aus A., F. 135—136°) bzw. eine Verb. $C_{16}H_{13}O_2N_2Br_3$ (blaßgelbe Nadeln aus Methanol, F. 138—139°). — N-[2'.4'.6'-Dibromphenyl]-phthalimidin, $C_{14}H_9ONBr_2$, beim Erhitzen des oben erwähnten Phthalazons mit wss.-alkoh. HCl + Essigsäure u. Zinkamalgam, Prismen aus A., F. 126—127°. — 1.4-Dioxo-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-tetrahydrophthalazin (IX), $C_{14}H_7O_2N_2Br_3$, aus IV bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in W. bei 70°; prismat. Nadeln aus Essigsäure, F. 333—334°; Silbersalz, $C_{14}H_6O_2N_2Br_3Ag$, setzt sich mit CH_3J in Bzl. nicht um. — 3-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-4-methylphthalazon-(1), $C_{15}H_9ON_2Br_3$, aus IV mit $K_2Cr_2O_7$ in kalter konz. H_2SO_4 oder mit HNO_3 (D. 1,51) bei 50° u. nachfolgendem Behandeln mit warmem wss. NH_4OH , Prismen aus Äthylacetat, F. 252°; $C_{15}H_9ON_2Br_3 + 0,5 C_2H_5O$, blaßgrüne Prismen aus A., F. 150°; Pikrat, $C_{21}H_{12}O_8N_6Br_3$, gelbe Kristalle aus A., F. 249°. — 1-Methoxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-4-methylen-3.4-dihydrophthalazin, $C_{16}H_{11}ON_2Br_3$, aus vorst. Verb. u. Dimethylsulfat in trockenem Nitrobenzol bei 130°, blaßgelbe Nadeln aus A. oder besser aus Essigester, F. 153°; leicht lösl. in verd. Mineralsäuren unter Bldg. farbloser Lsgg.; Perchlorat, $C_{16}H_{12}O_8N_2ClBr_3$, Prismen aus A., F. 230°. — 1-Methoxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-4-[5'-oxo-1'-phenyl-3'-methylpyrazolinyldenäthyliden]-3.4-dihydrophthalazin, $C_{27}H_{19}O_9N_4Br_3$, aus vorst. Verb. u. 1-Phenyl-3-methyl-4-anilino-methylenpyrazolon-(5) in Acetanhydrid u. Essigsäure bei 100°, grün-schwarze Prismen aus Acetanhydrid, F. 224°. — 1-Methoxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-4-[2'.4'.6'-dinitrobenzyliden]-3.4-dihydrophthalazin, $C_{22}H_{13}O_6N_6Br_3$, beim Kochen von 1-Methoxy-3-[2'.4'.6'-tribromphenyl]-4-methylen-3.4-dihydrophthalazin mit 2.4-Dinitrochlorbenzol in A., dunkelrote Nadeln aus A., F. 138—140°; lösl. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — o-Carboxybenzaldehyd-2'.4'.6'-tribromphenylhydrazon, $C_{14}H_9O_2N_2Br_3$, aus o-Phthalaldehydsäure u. 2.4.6-tribromphenylhydrazin in kaltem Bzl., Nadeln, F. 204°. — 3-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-Phthalazon-(4), $C_{14}H_7ON_2Br_3$, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Amylalkohol, der mit HCl gesätt. ist oder beim Erhitzen von 3-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-phthalazon-(1) mit verd. HCl auf 190—200°; Prismen aus Essigsäure, F. 182°. — o-Carboxyacetophenon-2'.4'.6'-tribromphenylhydrazon, $C_{15}H_{11}O_2N_2Br_3$, beim Zugehen einer Lsg. von Acetophenon-o-carbonsäure in sd. A. zu einer Lsg. von 2.4.6-Tribromphenylhydrazin in A., fast farblose Nadeln, F. 171°; lösl. in kalten wss. Alkalien. — 3-[2'.4'.6'-Tribromphenyl]-1-methylphthalazon-(4), $C_{15}H_9ON_2Br_3$, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Essigsäure oder (in geringer Ausbeute) beim Erhitzen von 4-Methylphthalazon-(1) mit wss. HCl im Rohr auf 190—200°, Nadeln, F. 195°. Saures Natriumsalz der 3-[3'-Chlorphenyl]-3.4-dihydrophthalazinsulfonsäure-(1)-essigsäure-(4), $C_{16}H_{12}O_5N_2ClSNa$, gelber Körper aus Essigester u. Äthyläther. — 1-Oxy-3-[3'-chlorphenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4), $C_{16}H_{13}O_5N_2Cl$, aus vorst. Salz bei der Hydrolyse, Prismen aus Essigsäure, F. 200°; Methyl ester, $C_{17}H_{15}O_5N_2Cl$, Prismen aus Methanol, F. 123°; N-Methylderiv., $C_{17}H_{15}O_5N_2Cl$, Prismen aus A., F. 197°; Anilid, $C_{22}H_{16}O_5N_3Cl$, gelbe Nadeln aus Toluol, F. 173—175°. — 1-Acetoxy-3-[3'-chlorphenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4), $C_{18}H_{15}O_6N_2Cl$, Prismen aus Essigsäure, F. 175—176°; lösl. in kalter wss. Sodalslg. mit gelber Farbe. — 3-[3'-Chlorphenyl]-phthalazon-(1), $C_{14}H_7ON_2Cl$, aus 1-Oxy-3-[3'-chlorphenyl]-3.4-dihydrophthalazinessigsäure-(4) beim Kochen mit H_2SO_4 , Prismen aus A., F. 278°; Pikrat, $C_{20}H_{12}O_8N_6Cl$, gelbe Plättchen, F. 253—254°. — N-[3'-Chlorphenyl]-phthalimidin, $C_{14}H_{10}ONCl$, aus 3-[3'-Chlorphenyl]-phthalazon-(1) beim Erwärmen mit Zinkamalgam in wss.-alkoh. HCl + Essigsäure, Nadeln aus A., F. 185°. — 3-[3'-Chlorphenyl]-4-methylphthalazon-(1)-sulfat, $C_{15}H_{13}O_6N_2ClS$, bei der Einw. von $K_2Cr_2O_7$ auf 1-Oxy-3-[3'-chlorphenyl]-3.4-dihydrophthalazin-

essigsäure-(4) in kalter konz. H₂SO₄, Krystalle aus verd. A., F. 320°; *Pikrat*, C₂₁H₁₄O₈N₅Cl, gelbe Nadeln, F. 210°. — 1-Oxo-3-[3'-chlorphenyl]-4-methyltetrahydrophthalazin (VI), C₁₅H₁₃ON₂Cl, aus vorst. Sulfat beim Erwärmen mit Zinkamalgam in wss.-alkoh. HCl + Essigsäure auf 90°, Krystalle aus A., F. 178°. — 1,4-Dioxo-3-[3'-chlorphenyl]-tetrahydrophthalazin, C₁₄H₉O₂N₂Cl, bei der Oxydation von 1-Oxy-3-[3'-chlorphenyl]-3,4-dihydrophthalazinessigsäure-(4) mit wss. KMnO₄ bei 70°, fast farblose Prismen aus verd. A., F. 226—230°; löst sich in kalter wss. NH₃ mit gelber Farbe. — 3-[3'-Chlorphenyl]-phthalazon-(4), C₁₄H₉ON₂Cl, beim Kochen von *m*-Chlorphenylhydrazin mit *o*-Phthalaldehydsäure in A. oder beim Erhitzen von 3-[3'-Chlorphenyl]-phthalazon-(1) mit verd. HCl im Rohr auf 200°, Nadeln aus A., F. 135°; unlösl. in Mineralsäuren u. Alkalien; bildet kein *Pikrat*. — 3-[3'-Chlorphenyl]-1-methylphthalazon-(4), C₁₅H₁₁ON₂Cl, beim Kochen von 3-Chlorphenylhydrazin mit *Acetophenon-o-carbonsäure* in A., Nadeln, F. 140°; unlösl. in Säuren u. Alkalien. Dieselbe Verb. konnte auch durch Erhitzen von 3-[3'-Chlorphenyl]-4-methylphthalazon-(1) mit verd. HCl im Rohr auf 200° erhalten werden. — *Saures Natriumsalz der 3-[4'-Chlorphenyl]-3,4-dihydrophthalazinsulfonsäure-(1)-essigsäure-(4)*, C₁₆H₁₂O₆N₂ClSNa, Harz. — 1-Oxy-3-[4'-chlorphenyl]-3,4-dihydrophthalazinessigsäure-(4), C₁₆H₁₃O₃N₂Cl, aus vorst. Salz durch Hydrolyse, Nadeln aus Essigsäure, F. 236°. — 3-[4'-Chlorphenyl]-phthalazon-(1), C₁₄H₉ON₂Cl, aus vorst. Verb. beim Kochen mit H₂SO₄, Nadeln aus A., F. 281 bis 283°. — *N*-[4'-Chlorphenyl]-phthalimidin, C₁₄H₁₀ONCl, Plättchen aus A., F. 180°. — 3-[4'-Chlorphenyl]-4-methylphthalazon-(1) (VII), Nadeln aus A., sintert bei 220° u. schm. bei 238°; färbt sich an der Luft grün; *Pikrat*, C₂₁H₁₄O₈N₅Cl, gelbe Prismen, F. 200°. — *N*-[4'-Chlorphenyl]-3-methylphthalimidin (VIII), C₁₅H₁₂ONCl, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Zinkamalgam in wss.-alkoh. HCl + Essigsäure, Nadeln aus A., F. 185°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 597—601. Mai.) 117.3495

G. I. Brodrick, A. T. Peters und F. M. Rowe, *Eine Reaktion einiger Diazosulfonate, die sich von β-Naphtholsulfonsäure-(1) ableiten*. XXV. Mitt. *Die Phthalazinreaktion mit Basen, die keine NO₂-Gruppe enthalten. Derivate von 2'-Chlorbenzol-2-naphthol-1-diazosulfonat*. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Die Ggw. einer NO₂-Gruppe ist für die Umwandlung von Aryl-2-naphthol-1-diazosulfonaten in Phthalazin- u. Phthalazonderiv. nicht wesentlich. So läßt sich 1-(2'-chlorbenzolazo)-β-naphthochinon-1-sulfonsaures Na (I), das beim Behandeln des aus *o*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid u. β-naphthol-1-sulfonsaurem Na entstehenden 2'-chlorbenzol-2-naphthol-1-diazosulfonsauren Na mit Na₂CO₃ sich bildet, mit kalter, wss. NaOH in II überführen. *Na-Benzaldehyd-2'-chlorphenylhydrazon-*o*-sulfonat-2-β-acrylsäure* (III) konnte bei der Einw. von NaOH auf I (1 Min.) nicht festgestellt werden, während das 2'-Nitroanalogue von III sich im analogen Fall in 81,8%ig. Ausbeute bildet. — Aus II mit verd. HCl 1-Oxy-3-(2'-chlorphenyl)-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure (IV), F. 224 bis 225° (*Methylester*, F. 141—142°; *Äthylester*, F. 132—133°; inneres Anhydrid; *N*-*Methylderiv.*, nämlich 1-*Keto-3-(2'-chlorphenyl)-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure*, F. 180 bis 181°). IV wird durch sd. wss. H₂SO₄, ein Gemisch' von H₂SO₄ u. CH₃COOH oder durch rauchende HCl (D. = 1,19) in 3-[2'-Chlorphenyl]-phthalazon-1 (V), F. 202—203° (*Pikrat*, F. 233—234°) übergeführt. Das durch Methylierung von V erhältliche Prod. setzt sich mit Methyl- oder Äthylalkohol zu 1,4-Dimethoxy- oder 1-Methoxy-4-äthoxy-3-(2'-chlorphenyl)-3,4-dihydrophthalazin (VI), FF. 78 bzw. 86°, um. Beim Erhitzen auf 110—140° gehen beide Verbb. VI unter Abspaltung des Alkohols in die Verb. VII, F. 239° (Zers.), über. — Die Konst. von V wurde durch CLEMMENSEN-Red. zu 1-*Keto-3-(2'-chlorphenyl)-tetrahydrophthalazin*, F. 216—218°, u. dann zu *N*-[2'-Chlorphenyl]-phthalimidin, F. 124°, bestätigt. — Bei 28std. Erhitzen von V mit wss. HCl im geschlossenen Rohr auf 180° partielle Isomerisierung zu 2'-Chlor-3-phenylphthalazon-4, F. 126—127°. Diese Verb. ist ident. mit einem durch Kondensation von *o*-Phthalaldehydsäure u. *o*-Chlorphenylhydrazin (XI) zu *o*-Carboxybenzaldehyd-2'-chlorphenylhydrazon (X), F. 175°, u. Cyclisierung mit H₂SO₄ oder CH₃COOH erhältlichen Produkt. Aus X mit sd. Essigsäureanhydrid *o*-Carboxybenzaldehyd-*α*-acetylhydrazon (*Lactonform*), F. 169°. — Oxydation von IV mit K₂Cr₂O₇ u. konz. H₂SO₄ oder mit HNO₃ (D. = 1,5) zu VIII, 3-[2'-Chlorphenyl]-4-methylphthalazon, F. 253—255° (Zers.); *Pikrat*, F. 199—200° (Zers.). — Methylierung von VIII zu 1-*Methoxy-3-(2'-chlorphenyl)-4-methylen-3,4-dihydrophthalazin* (IX), F. 119°; *Perchlorat*, F. 202°. — Aus IX u. 2,4-Dinitrochlorbenzol 1-Methoxy-3-(2'-chlorphenyl)-4-(2',4'-dinitrobenzyliden)-3,4-dihydrophthalazin, F. 186°. — Red. von VIII mit Na-Hydrosulfid oder nach CLEMMENSEN führt zu 1-*Keto-3-(2'-chlorphenyl)-4-methyltetrahydrophthalazin*, F. 199—200° (*N*-[2'-Chlorphenyl]-3-methylphthalimidin wird nicht gebildet). Durch wss. HCl wird VIII bei 180° partiell zu 3-[2'-Chlorphenyl]-1-methylphthalazon-4, F. 147°, isomerisiert. Diese Verb. wird auch durch Kondensation von *Acetophenon-o-carbonsäure* mit XI zu *o*-Carboxyacetophenon-2'-chlorphenylhydrazon, F. 132°, u. Ringschluß gewonnen. — Oxydation von IV mit Permanganat führt zu 1,4-Diketo-3-(2'-chlorphenyl)-tetrahydrophthalazin, F. 247 bis 248°; aus dem *Ag*-Salz mit CH₃J 4-*Keto-1-methoxy-3-(2'-chlorphenyl)-3,4-dihydro-*



A. T. Peters, F. M. Rowe und C. I. Brodrick, *Eine Reaktion einiger Diazosulfonate, die sich von β -Naphtholsulfonsäure-(I) ableiten*. XXVI. Mitt. *Phthalazin- und Isoindolinonverbindungen, die sich vom Anilin ableiten*. (XXV. vgl. vorst. Ref.) Benzoldiazoniumchlorid reagiert bei niedrigen Temp. mit β -Naphthol-1-sulfonsäure unter Bldg. von 1-benzolazo- β -naphthochinon-1-sulfonsaurem Na, das bei der Hydrolyse über Benzaldehydphenylhydrazon- ω -sulfonat-2- β -acrylsäure (I) u. 3-Phenyl-3,4-dihydrophthalazin-1-sulfonat-4-essigsäure (II) in die 1-Oxy-3-phenyl-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure (III) übergeht. Ihre Sulfierung liefert die Sulfonsäure von 3-Phenylphthalazon-1 (IV), das in guter Ausbeute aus III mit rauchender HCl bei 180° gebildet wird. Die Konst. von III konnte durch CLEMMENSEN-Red. zu N-Phenylphthalamidin u. durch Überführen in das bekannte 3-[4'-Nitrophenyl]-4-methylphthalazon-1 mit HNO₃ sichergestellt werden; die CrO₃-Oxydation ergab 3-Phenyl-4-methylphthalazon-1 (V). Als Nebenprod. bei der III-Darst. konnte in geringer Menge 2-Anilinoisoindolinon-3-essigsäure (VI) gefunden werden, das bei der Acetylierung des Hydrolysegemisches als schwer lösl. 2,5-Diketo-3-phenylisoindolinopyrazolidocolin (VII) abgetrennt werden konnte. Sein Nitrierungsprod., das 2,5-Diketo-3-(2',4'-dinitrophenyl)-isoindolinopyrazolidocolin (VIII), war mit dem aus 2,4-Dinitranilin erhältlichen Prod. (vgl. J. chem. Soc. [London] 1947. 829) identisch.

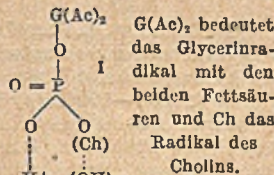


Versuche: III, C₁₆H₁₄O₃N₂, aus diazotiertem Anilin u. β-Naphtholsulfonsäure-1, Hydrolysieren der mit Soda bei 0° erhaltenen Suspension mit wss. NaOH bei 5° u. Anäußern über II, als Teer, u. Eintropfen deren ammoniakal. Lsg. in sd. verd. HCl als wss. Lsg., nach dem Eindampfen aus Eisessig oder Essigester prismat. Nadeln, F. 264° (Zers.); *Athylester*, C₁₈H₁₈O₃N₂, aus A. Prismen, F. 91—92°; *Acetat*, C₁₈H₁₆O₄N₂, in sd. Essigsäureanhydrid, aus Eisessig Platten, F. 183°; 4% *Anhydrid*, C₁₆H₁₂O₂N₂, analog in Ggw. von Pyridin (50 Stdn.), F. >320°. — *1-Keto-3-phenyl-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure*, C₁₇H₁₆O₃N₂, aus Essigester prismat. Nadeln, F. 184—186°. — IV, C₁₄H₁₀ON₂, aus III mit rauchender HCl (D. = 1,10) im Rohr bei 180°, aus Bzl. + Pyridin (1: 1), Nadeln, F. 208°; Ausbeute 97%; *Chlorhydrat*, aus W. Nadeln, F. 162—164°; *Pikrat*, C₂₀H₁₈O₈N₆, aus A. gelbe prismat. Nadeln, F. 226°; *Methylderiv.*, C₁₅H₁₂ON₂·C₂H₅OH, mit Dimethylsulfat bei 80° u. Kochen des gewonnenen Harzes mit A., Prismen, F. 86—87°; verliert bei 140° A. u. liefert (C₁₅H₁₂ON₂)₂, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 234° (Zers.). — *N-Phenylphthalamidin*, aus IV beim Erhitzen mit wss. alkoh. HCl u. Zn-Amalgam auf 70—80°, aus A. Platten; Ausbeute 85%. — V, C₁₅H₁₂ON₂, aus III mit CrO₃ in Essigsäure bei 20°, aus Bzl. + Pyridin Rhomben, F. 235°; Ausbeute 35,9%; *Pikrat*, C₂₁H₁₈O₈N₆, aus A. gelbe Rhomben, F. 197°. — *1-Keto-3-phenyl-4-methyltetrahydrophthalazin*, C₁₅H₁₄ON₂, aus V mit Na-Hydrosulfat in sd. wss. NaOH, aus A. Prismen, F. 171°. *N-Phenyl-3-methylphthalamidin*, C₁₅H₁₃ON, mit Zn in sd. verd. HCl durch Extrahieren mit PAc. Nadeln, F. 80°. — *3-[4-Nitrophenyl]-4-methylphthalazon-1*, aus III mit HNO₃ (D. = 1,5) bei 10°, aus Methanol gelbe prismat. Nadeln, F. 248° (Zers.). — *3-Phenylphthalazon-1-sulfonsäure-x*, C₁₄H₁₀O₄N₂·S·H₂O, aus III mit sd. wss. H₂SO₄ (140°); IV wird unter diesen Bedingungen nicht sulfuriert. *3-Phenyl-4-methylphthalazon-1-sulfonsäure-x*, C₁₅H₁₂O₄N₂·S, aus III durch Eintragen in konz. H₂SO₄ u. Behandeln der auf Eis gegessenen Mischung mit K₂Cr₂O₇, aus W. prismat. Nadeln. — VII, C₁₆H₁₂O₂N₂, aus einer leichter lösl. Fraktion des III durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, nach dem Abkühlen Prismen, aus Essigester oder Essigsäureanhydrid, F. 220 bis 221°. — VIII, aus VII mit HNO₃ (D. = 1,5) bei 60°, aus Essigsäure gelbe prismat. Nadeln, F. 238—239°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 1249—51. Aug.) 179.3495

P. H. Hermans, *Die Struktur von Cellulose und Stärke*. Vf. gibt in einem Vortrag eine Zusammenfassung über die bekanntesten Arbeiten verschied. Forscher, von denen bes. EMIL FISCHER, FREUDENBERG, STAUDINGER, FREY-WYSSLING u. RUNDLE erwähnt werden, u. die zu den heute gültigen Anschauungen über die Struktur der Cellulose u. der Stärke geführt haben. (Chem. Weekbl. 45. 183—89. 19/3. 1949. Utrecht, Inst. voor Cellulose Onderzoek.) 397.982

H. Gutfreund, *Das Molekulargewicht von Insulin und seine Abhängigkeit von dem p_H, der Konzentration und der Temperatur*. Insulin (I) hat ein maximales Mol.-Gew. zwischen 47000 u. 48000 in einer Lsg. von p_H = 7,0—7,5 bei einer Proteinkonz. von 0,4—0,9%. Unter diesen Bedingungen ist I hinsichtlich der Teilchengröße homogen. Moll. dieser Größe dissoziieren reversibel bei Änderungen des p_H über 7,5 u. unter 4, ebenso wie bei Verdünnung. Das Optimum des p_H für die Dissoziation wurde bei 2,0—3,0 gefunden. Bei dem Zusammenwirken von p_H, Verdünnung u. Temp. wurde das Mol.-Gew. zu 12000 (±500) gefunden. Es besteht die Möglichkeit, daß die Moll. von I in Lsg. in niedere Einheiten aufgespalten sind; diese Einheiten von 12000 werden durch elektrostat. Kräfte zusammengehalten. Der Wert des Minimum-Mol.-Gew. von 1200 wurde durch Analyse der Aminosäuren von I bestimmt. Messungen des osmot. Druckes u. entsprechende mit der Ultrazentrifuge ergaben im Hinblick auf die Dissoziationserscheinungen gute übereinstimmende Resultate. (Biochemic. J. 42. 544—48. 1948. Cambridge, Univ., Biochem. Labor.) 160.4000

Paul Fleury, *Über die Hydrolyse von Eierlecithin und den Bau dieses Phosphatids*. Die Konst. des Eierlecithins (I) beruht auf der Feststellung seiner Spaltprodd., wobei auf 1 Atom P (unter Bldg. von Glycerophosphorsäure) zwei Moll. Fettsäure u. 1 Mol. Cholin kommen. Dies wird durch die Formel I ausgedrückt. Vf. hat in Zusammenarbeit mit H. GUITARD eine 10%ig. I-Lsg. in Methanol in Ggw. von n KOH bei 35° hydrolysiert. Nach 50 Stdn. sind die Fettsäuren u. Cholin aus dem Mol. gelöst, während der P nicht mehr als Glycerophosphat durch Zugabe von CaCl₂ in alkoh. Lsg. nachgewiesen werden kann. Erst nach 1std. Einw. auf dem Wasserbade erhält man leicht die Ausfällung des Ca-Salzes. Es scheint, daß die Glycerophosphorsäure im Mol. in bes. gebundener Form vorliegt, die Vf. unter der Bezeichnung *Glycerophosphatogen* führen will. Dies entscheidet nicht über ihre Konstitution. Diese Verb. besitzt vollkommen andere Eigg. wie die ursprüngliche Säure, ist bei p_H = 5 u. p_H = 7 in der Hitze leicht in absol. A. lösl. u. gibt



Tumoren entwickelt. (Nature [London] 161. 759. 15/5. 1948. Leeds, Univ., Dep. of Exper. Pathol. and Cancer Res., u. London, Royal Inst.) 120.4160

Arthur O. Baker and Lewis Herald Mills, *Dynamic biology today*. Chicago: Rand McNally. (832 S. m. Abb.) § 2,88.

—, *Exposés annuels de Biochimie médicale*. 8e série, 1 vol. Paris: Masson et Cie. 1948. (368 S.)

E₂. Enzymologie. Gärung.

P. K. Stumpf, *Kohlenhydratstoffwechsel in höheren Pflanzen*. I. Mitt. *Erbsenaldolase*. Aus gewichteten Erbsen wurde mit 0,1%ig. K₂CO₃ ein Extrakt bereitet; durch Fraktionierung mit (NH₄)₂SO₄ u. Fällung mit verd. CH₃COOH bei p_H = 5,5 wurden viele Proteine entfernt. Weitere Reinigung erfolgte durch Fraktionierung mit Aceton, Dialyse u. Fällung im isoelekt. Punkt. Die *Aldolase* (I)-Aktivität der Lsgg. wurde nach HERBART (Biochemic. J. 34. [1940.] 1108) bestimmt (Umsetzung des durch das Enzym gebildeten Triosephosphats zu Cyanhydrinen). Die durch die I katalysierte Rk. Fructosediphosphat = Dioxyacetonphosphat + Glycerinaldehydphosphat war reversibel, das Gleichgewicht wurde nach 10 Min. erreicht. Die Gleichgewichtskonstante betrug in Boratpuffer von p_H = 8,5 bei 31° ca. 1,15 · 10⁻⁴ Mol/Liter, war also etwas größer als bei der tier. I (0,9 · 10⁻⁴). Die Substratspezifität war bei beiden Enzymen gleich, Monophosphate von Glucose u. Fructose wurden nicht angegriffen. Im Gegensatz zur tier. I war die aus Erbsen wenig empfindlich gegen Schwermetalle. (J. biol. Chemistry 176. 233—41. Okt. 1948. Berkeley Univ. of California, Div. of Plant Nutrition.) 273.4210

Tage Astrup und Per M. Permin, *Fibrinokinase und fibrinolytische Enzyme*. Nach kurzer Diskussion von Fragen der Nomenklatur werden ergänzende Einzelheiten zu früheren (vgl. C. 1948. I. 342) Feststellungen mitgeteilt: *Fibrinokinase* (I) aus Schweineherz hat keinerlei Wrkg. auf Fibrinogen oder Fibrin vom Huhn. Bebrütung von I mit dem Rindernproenzym liefert jedoch ein gegen Hühnerfibrin stark lyt. wirksames Präparat. Die beideproenzyme des Rinderserums werden zwar durch I, nicht aber durch *Streptokinase* (II) aktiviert. Proenzymhaltiges menschliches Serum wird durch II stärker aktiviert als durch I. Eine durch I erschöpfend aktivierte Zubereitung aus menschlichem Serum wird in ihrer fibrinolyt. Aktivität durch Behandlung mit II noch erheblich verstärkt. Es wird daher im Rinderserum ein durch I aktivierbares Proenzym angenommen, für das der Name *f-Profibrinolysin* (*f-Plasminogen*, durch I aktivierbar) vorgeschlagen wird, im menschlichen Serum wäre daneben noch ein zweites Proenzym *s-Profibrinolysin* (*s-Plasminogen*, durch II aktivierbar) anzunehmen. In malignen Geweben ist die Fibrinokinaseaktivität häufig, aber nicht immer, höher als in normalen. Interessanterweise fanden sich die Metastasen eines stark akt. Primärtumors nur so wirksam wie n. Lebergewebe. (Nature [London] 161. 689—90. 1/5. 1948. Toronto, Univ., Banting and Best Dep. of Med. Res., u. Kopenhagen, Carlsberg Found., Biol. Inst.) 120.4210

D. J. Anderson und L. C. Thomson, *Sulfanilamidhemmung der Kohlensäureanhydrase im Vollblut*. Best. von CO₂ nach VAN SLYKE in menschlichem Vollblut. Aus der Differenz von Bestimmungen vor u. nach dem Durchfallen einer bestimmten Wegstrecke in Luft wird auf die Aktivität der *Kohlensäureanhydrase* geschlossen. Zusatz von 50 mg-% *Sulfanilamid* wirkte in dieser Anordnung hemmend auf die Kohlensäureanhydrase, während therapeut. Konz. keinen Einfl. hatten. Es wird diskutiert, ob in vivo infolge der abweichenden Verhältnisse von Temp. u. Zeit ein Einfl. therapeut. Sulfanilamidkonz. in Frage kommt. (J. Physiology 107. 203—09. 15/3. 1948. Guy's Hosp., Med. School.) 120.4210

Donald Fairbairn, *Darstellung und Eigenschaften einer Lysophospholipase aus Penicillium notatum*. Als *Phospholipase* wurde früher (J. biol. Chemistry 157. [1945.] 633) ein in verschied. Giften vorkommendes Enzym bezeichnet, welches Lecithine u. Cephaline in Lysolecithine u. Lysocephaline überführt. Jetzt wird ein neues Enzym *Lysophospholipase* (I) beschrieben, welches in *Penicillium notatum* vorkommt u. welches aus Lysophospholipiden unter Freisetzung von gesätt. Fettsäuren Glycerylphosphorylcholin (oder Glycerylphosphorylathanolamin) liefert. Die beiden Enzyme sind ident. mit *Lecithinase A* u. *Lecithinase B* (ERCOLI, NORD-WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie, S. 480). — Zur quantitativen Best. dienen Lysophospholipoide aus Eidotter, welches mit Gift von *Agkistrodon piscivorus* behandelt wurde. Nach Einw. der I wurden die unveränderten Lipoide + Fettsäuren mittels koll. Fe-Mg-Sulfat ausgefällt u. der Geh. an P ermittelt. — I wird leicht durch Erwärmen auf mindestens 41° bei p_H > 7 inaktiviert, ferner durch KCN bereits in 0,01 mol. Lsg. sowie auch, aber weniger leicht, durch Ag oder Cu-Ionen. Ca, Mg, Co, NaN₃, Cystein, H₂S oder H₂O₂ sind ohne Wirkung. — Ein Aktivator wurde nicht aufgefunden. Optimale Wrkg. bei p_H = 4,0; größte Stabilität gegen Erwärmen

bei $pH = 4,5$. (J. biol. Chemistry 173. 705—14. April 1948. Kingston, Canada, Queen's Univ.) 256.4210

Albert L. Lehninger und Eugene P. Kennedy, *Die Anforderungen des Fettsäureoxydase-komplexes der Rattenleber*. Früher (LEHNINGER, J. biol. Chemistry 161. [1945.] 437; 164. [1946.] 291) wurde gefunden, daß von einem gewaschenen Anteil von homogenisierter Rattenleber gesätt. Fettsäuren in Ggw. von Adenosintriphosphat + Mg^{++} + anorgan. Phosphat leicht oxydiert werden u. daß die Rk. nach folgender Gleichung verläuft: $C_7H_{15}COOH + 3 O_2 \rightarrow 2 CH_3COCH_2COOH + 2 H_2O$. In Ggw. von Oxalacetat wird aber die Ausbeute an Acetacetat vermindert u. Citrat angehäuft, so daß also der Tricarbon-säurecyclus nach KREBS mit einbezogen wird. Anscheinend erfolgt bei der Oxydation von Fettsäure successive oxydative Entfernung von C_2 -Einheiten aus der Fettsäure, welche dann zu Acetacetat kondensiert werden oder mit Oxalacetat unter Bldg. von Tricarbon-säuren reagieren. — Wird das mit isoton. Salzlsg. gewaschene Leberhomogenat nach Waschen mit Salzlsg. in W. suspendiert, so fehlt die oxydative Wirkung. Diese tritt aber bei Suspension in Salzlsg. ein. Bei der wss. Suspension kann die Wrkg. hervorgerufen werden durch Zusatz von Adenosintriphosphat, Mg^{++} , Phosphatpuffer, Cytochrom c, Neutralsalzen oder Nichtelektrolyten (Saccharose), sowie katalyt. Mengen von Malat oder Oxalacetat. — Nach Vers. mit ^{32}P liegt die Bedeutung von anorgan. Phosphat in dessen Teilnahme an der gekoppelten oxydativen Phosphorylierung. Die Mitwrkg. von Malat oder Oxalacetat hat zwei Phasen: es wird die Oxydation von Octanoat zu den C_2 -Verb. initiiert, u. es wird das Eintreten dieser Verb. in den Cyclus nach KREBS bewirkt. Die Funktion der Neutralsalze scheint in der Bldg. einer enzymat. akt. „geflockten“ Form des Enzyms aus einer inakt. „dispersen“ Form zu liegen. — Nach einer inzwischen erfolgten kurzen Mitt. (J. biol. Chemistry 172. [1948.] 847) ist die Oxydation der Fettsäuren ausschließlich in der Mitochondrienfraktion des Leberhomogenates zu suchen. (J. biol. Chemistry 173. 753—71. April 1948. Chicago, Univ.) 256.4210

O. Wiss und M. Klingler, *Über die Aktivierung der d-Aminosäureoxydase durch Bluteiweißkörper*. Die früher (vgl. KLINGLER u. WISS, Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. [1946.] 531) beschriebenen Vers. am Menschen wurden an Tiermaterial fortgeführt, wobei sich zeigte, daß Seren verschied. Tierarten verschied. Aktivierungsgrößen ergeben. Von 17 untersuchten Seren von Tumorratten zeigten 15 deutliche Abweichungen von der Norm. Seren von 22 graviden Tieren verhielten sich wie Normalseren. Enteiweißungsvers. ergaben, daß die Aktivierung ausschließlich durch die Bluteiweißkörper verursacht wird. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 150—56. März 1948. Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst. u. Med. Klinik.) 457.4210

Emil L. Smith, *Die Peptidasen von Skelett-, Herz- und Uterusmuskel*. Extrakte aus Muskel, Herz u. Uterus der Ratte sowie aus Muskel u. Uterus des Menschen weisen starke Wrkg. gegen Peptide auf. Folgende Enzyme wurden nachgewiesen: *Leucinaminopeptidase* (I), *Prolinase*, *Prolidase* sowie ein Tripeptide spaltendes Enzym. Endopeptidasen, welche nur solche Peptidbindungen hydrolysieren, die nicht einer endständigen NH_2 - oder $COOH$ -Gruppe benachbart sind, wurden nicht gefunden. Ebenso fehlt Carboxypeptidase. — I wird stark aktiviert durch Mg^{++} sowie Mn^{++} . Da die Hemmung durch Citrat aufgehoben wird, wird geschlossen, daß das Enzym selbst ein Mg-Protein ist. — Anscheinend liegt noch ein Enzym vor, welches *l*-Leucylglycin spaltet u. eine schwache Wrkg. auf *l*-Leucylglycylglycin u. *l*-Leucinamid hat. Es scheint nicht eine Aminopeptidase zu sein. Da auch die Blockierung der NH_2 -Gruppe (Carbenezoxy-*l*-leucylglycin) die Spaltbarkeit aufhebt, liegt auch nicht eine Carboxypeptidase vor. Vielmehr scheint es sich um eine spezif. *Dipeptidase* zu handeln. — Die Prolidasen der verschied. Gewebe sind homospezif. Mn-Enzyme, welche mit ca. gleicher Stärke Glycyl-*l*-prolin u. Glycylglycyl-*l*-prolin spalten. — Nachdem schon MASCHMANN solche Peptidasen in Leber u. Niere gefunden hat u. FRUTEN sie in Haut, Lunge u. Serum nachgewiesen hat, ist der Begriff „Erepsin“ als eines spezif. Dipeptide spaltenden u. nur im Darm vorkommenden Enzyms unhaltbar geworden. (J. biol. Chemistry 173. 553—69. April 1948. Salt Lake City, Univ. of Utah.) 256.4210

Emil L. Smith, *Untersuchungen an Dipeptidasen*. 1. Mitt. *Die Glycylglycylindipeptidasen des Skelettmuskels und des menschlichen Uterus*. (Vgl. vorst. Ref.) Hydrolyse von Glycylglycin durch tier. Gewebe wird durch eine spezif. Dipeptidase bewirkt, die wegen ihrer Verschiedenheit von anderen Peptidasen als *Glycylglycylindipeptidase* (I) bezeichnet wird. I wird durch Co^{++} stark u. durch Mn^{++} in geringerem Maße aktiviert. Ihre Wrkg. kann verhindert werden durch Substitution der NH_2 - oder der $COOH$ -Gruppe oder beider Gruppen, so daß Benzoylglycylglycin, Glycylglycinamid sowie Carbenezoxyglycylglycylamid nicht gespalten werden. — I (Rattenmuskel) ist äußerst labil; maximale Stabilität bei $pH = 7,2-7,6$. Die Dissoziationskonstante der Cobalt-Enzym-Verb. beträgt $2,8 \cdot 10^{-5}$. Die Hydrolyse verläuft als

Rk. nullter Ordnung. — I ist nachgewiesen in Extrakten aus Muskel, Herz u. Uterus. Die I aus menschlichem Uterus ist bei niedrigen Temp. stabil u. kann durch Aceton gefällt u. als Trockenpräp. erhalten werden. Auch hier erfolgt die Wrkg. als Rk. nullter Ordnung; sie ist in weitem Bereich der Enzymkonz. proportional; pH -Optimum: 7,6. — Glycylglycin bildet eine spezif. Verb. mit Co^{++} , erkennbar an der Verstärkung des Co^{++} -Spektrums. Dies kann für die Spezifität des Enzyms von Bedeutung sein. (J. biol. Chemistry 173. 571—84. April 1948.) 256.4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

D. Vincent, *Antibiotica aus höheren Pflanzen*. Antibiot. wirkende Stoffe (I) werden in sehr vielen Pflanzenfamilien angetroffen, bes. bei den Ranunculaceen. Die I können in der ganzen Pflanze verteilt oder an besondere Teile (Blätter, Stamm) gebunden vorkommen. Sie werden nur in der grünen oder nur in der getrockneten Pflanze (Enzymwrkg.) gefunden. Ausgesprochene Giftpflanzen (Alkaloide) liefern im allg. keine I. Ungesätt. Lactonringe, S- u. N-Verbb. scheinen an der antibiot. Wrkg. beteiligt. Diese erstreckt sich auf verschied. Mikroben u. kann wachstumshemmend oder baktericid sein. Die bislang vorliegenden Tierverss. gestatten noch keine ausreichenden Schlüsse, doch wird erwartet, daß bei eingehenderer Bearbeitung der Materie (Trennung von begleitenden Giftstoffen, Aufklärung der Konst.) wertvolle Erkenntnisse erhalten werden. (Prod. pharmac. 3. 341—48. Aug. 391—98. Sept. 1948.) 407.4340

Erna Grossbard, *Bildung einer antibiotischen Substanz auf Weizenstroh und anderen organischen Stoffen sowie im Boden*. Kulturfiltrate von z. B. *Penicillium patulum*, gewachsen auf mit W. angeteigter sterilisierter Erde, sind z. B. gegen *B. carotovorum*, *B. aroideae*, *B. phytophthorum* u. verschied. *Phytophthora* nicht akt., jedoch nach Zusatz von Glucose oder Stroh oder beiden. Hierdurch scheinen Kohlenhydratquellen (z. B. auch Luzerne, Zuckerrübenschlempe u. a.) neben einer möglichen Umstimmung der Mikroflora die Produktionsfähigkeit für Hemmstoffe gegen Phytopathogene bei *P. patulum* u. vielleicht auch anderen Organismen günstig zu beeinflussen. Dies ergibt eine Erklärungsmöglichkeit für die Verminderung der bodenbedingten Anfälligkeit für Pflanzenkrankheiten nach organ. Düngung. (Nature [London] 161. 614—15. 17/4. 1948. Cheshunt, Exp. and Res. Stat.) 107.4340

T. Leigh, *n-Amylpenicillin*. Das von CATCH u. a. (E. P. 584 852) durch katalyt. Hydrierung von Δ^2 -Pentenylpenicillin bereits erhaltene *n-Amylpenicillin* wurde nunmehr auch aus dem Gemisch der durch Tieftankkultur von *P. chrysogenum* Q 176 gewonnenen Penicilline durch Verteilungschromatographie der N-Äthylhexamethyleniminsalze an Silicagel/W. + Äthylacetat isoliert. Identifikation durch Abbau zur Capronsäure; *Na-Salz*, $C_{14}H_{21}O_4N_2SNa$, aus feuchtem Aceton oder Äthylacetat Nadeln mit 1 Mol Krystallwasser, F. (wasserfrei) 188° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = 319^{\circ}$ ($c = 1\%$ in W.); wasserfrei sehr hygroskopisch. — *n-Amylpenicillinsäure*, $C_{14}H_{22}O_4N_2S$, durch Isomerisierung aus vorigem, Krystalle aus Methanol, F. 82° , $[\alpha]_D^{23} = 534^{\circ}$ ($c = 0,5$ in $10n Na_2CO_3$). (Nature [London] 163. 95—96. 15/1. 1949. Manchester, Imperial Chem. Industries, Ltd.) 107.4340

H. H. Thornberry und H. W. Anderson, *Synthetischer Nährboden für Streptomyces griseus und die Bildung von Streptomycin*. Eingehende Nährbodenstudien ergaben, daß die *Streptomycin* (I)-Bldg. nicht der Güte des Wachstums parallel läuft noch vom End- pH des Fermentationsansatzes abhängt. Über 35° wird kein I mehr gebildet, möglicherweise wegen der dann eintretenden Inaktivierung eines Milchsäure bildenden Enzyms. — Ein synthet. Nährboden mit Glucose 18,0 (g) (für Schüttelkulturen 36,0); Na-Lactat 11,2; NH_4Cl 4,28; KCl 4,47; $Na_2HPO_4 \cdot 7 H_2O$ 2,68; $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ 2,46; $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ 14,37 mg; $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ 13,9 mg; $MnSO_4 \cdot H_2O$ 84,5 mg; 1000 cm^3 dest. W.; $pH = 6,5-7$ (nach dem Sterilisieren) ergibt bei optimalem Wachstum beste I-Ausbeute (426 E./ cm^3 Oberfläche, 272 E./ cm^3 submers). — Hiernach hängt die I-Bldg. offenbar nicht von irgendwelchen in dem sonst zusätzlich gebrauchten Fleischextrakt vorhandenen Faktoren ab. — Nitrit-N u. Nitrit-N werden nicht ausgenutzt. — CO_2 scheint umgesetzt werden zu können. (Arch. Biochemistry 16. 389—97. März 1948. Urbana, Ill., Agricult. Exp. Stat.) 107.4340

E. V. Keogh, E. A. North und M. F. Warburton, *Adsorption von bakteriellen Polysacchariden an Erythrocyten*. Die in 90%ig. Phenol unlösl., in W. lösl. Fraktion von *Haemophilus influenzae* (Type b) enthält das typenspezif. Polysaccharid in unzerstörter Form, das an Erythrocyten adsorbierbar ist. Durch Behandlung mit 0,01n Alkali oder Säure wird es rasch zerstört u. verliert seine Eigenschaften. Analoge Polysaccharide wurden von den Vff. in Meningokokken, Staphylokokken, in Salmonella typhi, S. derby, S. typhi murium u. S. pullorum gefunden, von anderen in Pneumokokken, Streptokokken u. Proteus. Wenn gewaschene Blutkörperchen von Mensch oder Huhn mit dem 10fachen Vol. 0,1%ig.

Polysaccharidlsgg. behandelt werden, so eignen sich 5%ig. Aufschwemmungen der anschließend 2mal gewaschenen Erythrocyten in physiol. NaCl-Lsg. zum quantitativen Nachw. der jeweiligen typenspezif. Antikörper. Dazu wird jene Konz. des Antiserums ermittelt, die die Agglutination der vorbehandelten Erythrocyten eben noch bewirkt, wenn ein Vol. der Zellsuspension mit 10 Voll. der Antiserumverdünnung gemischt wird. (Nature [London] 161. 687—88. 1/5. 1948. Melbourne, Commonwealth Serum Labor.) 120.4370

M. M. Pickles, *Ein weiteres Beispiel von Anti-S-Agglutinin*. Bericht über den Nachw. des Anti-S-Agglutinins bei einem 2. Fall (vgl. C. 1948, I. 826). Beziehungen zur MN-Gruppe ließen sich nachweisen. Durchtestung von 580 Blutproben mit den nunmehr vorliegenden beiden Anti-S-Antikörpern ergab gute Übereinstimmung mit der für England rechner. erwarteten Häufigkeit des MN-Merkmal. Der Anti-S-Titer des Serums der Patientin stieg von 1:1 3 Tage vor der Frühgeburt des Kindes in 3 Wochen auf 1:16 u. fiel in weiteren 3 Wochen auf 1:8. (Nature [London] 162. 66—67. 10/7. 1948. Oxford, Radcliff Infirmary, Div. of Labor.) 120.4370

Joseph M. Hill und Sol Haberman, *Zwei das von Fisher und Race vorhergesagte Anti-d-Agglutinin enthaltende Serumproben*. Kurzer Bericht über die Auffindung u. den Nachw. des Anti-d-Agglutinins im Serum von zwei Frauen vom Genotypus CDe/CDe. (Nature [London] 161. 688—89. 1/5. 1948. Dallas, Texas, Baylor Hosp., Wm. Buchanan Blood Center, and Southwestern Med. Coll.) 120.4370

Eugène Dschunkowsky, *Klinische Erscheinungen beim Tabakmosaik und die Möglichkeit der Differenzierung verschiedener Virustypen dieser Krankheit*. VI. versucht, auf Grund verschied. Erscheinungsbilder tabakmosaikkranker Pflanzen Jugoslawiens einzelne Virustypen dieser Krankheit zu erkennen. So konnte ein Virusstamm (vom Vf. als *Typ C* bezeichnet) nur durch Insekten übertragen werden. Trotz großer Verbreitung dieses Typs auf den Feldern war es unmöglich, diesen Stamm mit den gewöhnlichen Methoden im Labor. zu übertragen. Ein anderer Stamm (vom Vf. als *Typ D* bezeichnet) war nur für *Nicotiana rustica* pathogen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 366—67. 2/8. 1948.) 366.4374

Georges Blanc und Jean Bruneau, *Verhalten des Virus der Lungenkrankheit des Meer-schweinchens bei einigen stechenden Insekten*. Vff. suchen unter den stechenden Insekten nach einem Virusreservoir für die stets tödlich verlaufende Krankheit. Es zeigte sich, daß das Virus in den bisher untersuchten Insekten (Zecken u. Flöhe) wegen seiner geringen Lebensdauer ohne jegliche Vermehrung in diesen Tieren als Virusreservoir keine Rolle spielen kann. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 375—76. 2/8. 1948.) 366.4374

Robert Barer, *Beobachtung von Viren im Phasenmikroskop*. Vf. hat in einem Phasenmikroskop bei 1600facher Vergrößerung Psittacosis-Virus u. Vaccinia sichtbar gemacht. Das Aufnahmegerät war ein übliches Mikroskop mit Ölimmersion ($n = 1,3$) mit einem Phasenring, dessen Durchmesser $\frac{2}{3}$ der Apertur ausmachte. Die berechnete Auflsg. bei grünem Licht betrug $0,3 \mu$, so daß die Beobachtbarkeit der F o r m der Partikel nicht zu erwarten war. So wurden bei Vaccinia z. B. lediglich sphär. Körper an Stelle der im Elektronenmikroskop sichtbaren tonnenförmigen beobachtet. — Die Möglichkeiten der Erweiterung des Verf. in Richtung auf höhere Auflsg. werden diskutiert. (Nature [London] 162. 251. 14/8. 1948. Oxford, Dep., of Lumen Anat.) 251.4374

Werner Prleß, *Über das Vorkommen von Aerobacter aerogenes (Bacterium lactis aerogenes) in Stuhl, Galle und Urin*. (33 gez. Bl. mit photokop. Tab.) 4° (Maschinenschr.) Kicl: Med. F., Diss. v. 17/12. 1948.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

E. M. Crook und M. Holden, *Einige Faktoren, die die Extraktion stickstoffhaltiger Materialien aus Blättern verschiedener Arten beeinflussen*. Die Extraktion der N-haltigen Stoffe geschah nach CROOK (Biochemie. J. 40. [1946.] 197), Ausgangsmaterial bildeten die Blätter vieler verschied. Pflanzen. 41,5—93,5% des Gesamt-N konnten extrahiert werden. Je höher der N-Geh. der Blätter war, umso größer war der %-Satz des extrahierten N. Wasserreichere Blätter enthielten mehr N-Verb. als wasserarme. (Biochemie. J. 43. 181—85. 1948. Harpenden, Herts, Rothamsted Exp. Stat.) 273.4420

H. G. Wager, *Experimenteller Nachweis dafür, daß das die Stammenden schwärzende Pigment bei Kartoffeln eine Eisenverbindung ist*. VI. stellte Extrakte aus gekochten Schnitten geschälter Kartoffeln her u. untersuchte den Geh. an dem die Stammenden schwärzenden Farbstoff, dessen Lsgg. bei pH 3 farblos, bei pH 8—9 maximal gefärbt sind. Ein Vgl. verschied. Kartoffelsorten machte es wahrscheinlich, daß der betreffende Farbstoff eine Fe-Verb. mit einer farblosen Vorstufe ist. Die Konz. der letzteren ist in den Kartoffeln größer als die des Fe, daher bewirken Zusätze von geringen Mengen Fe-Salzen starke

Farbvertiefung. (Biochemic. J. 43. 318—20. 1948. Cambridge, Univ., Low Temp. Stat. for Res. in Biochem. and Biophys.) 273.4420

Margaret B. Brown, R. P. Cook und K. M. Stewart, *Eine Methode zur Trennung der hauptsächlich chemischen Bestandteile von Pisum sativum*. Die Erbsen wurden durch einen Entsafter getrieben; der Rückstand bestand aus Cellulose (26%), Stärke (40%) u. Proteinen. Aus dem Saft wurde eine 80%ig. alkoh. Lsg. hergestellt u. filtriert; das Filtrat enthielt hauptsächlich Di- u. Monosaccharide (72% Glucose, daneben Saccharose, Fructose Asparagin). Der Nd. wurde mit W. extrahiert, unlösl. blieben Proteine u. Stärke, in Lsg. gingen Kohlenhydrate, die aus Glucose, Fructose u. Galaktose bestanden, außerdem Nucleoproteine, Peptide u. freie Aminosäuren. Die letztgenannte Fraktion stimulierte die Bldg. von Penicillin (COOK u. Mitarbeiter, Biochemic. J. 39. [1945.] 314). (Biochemic. J. 43. Proc. XX—XXI. 1948. Dundee, Univ. Coll., Dep. of Biochem.) 273.4420

Olav Müller, *Über Veränderungen des genuinen Buchenlignins bei der Isolierung*. IV. Mitt. Beiträge zur Chemie des Buchenholzes. (III. vgl. Liebigs Ann. Chem. 558. [1947.] 164). Untersucht wurde, ob die l. c. beschriebene Polysaccharidkomponente (alkoxyhaltiges Hexosan) sich auch in einer der bekannten Isolierungsformen des Lignins (I) nachweisen läßt. Zur Unters. verwendet wurde Cuproxamlignin, das eine Mittelstellung zwischen genuinem I u. Säure-I einnehmen soll. Nachgeprüft wurde das Verh. des Buchen-Cuproxam-I gegenüber H₂SO₄ unter Bedingungen der I-Best. u. gegenüber ClO₂ u. mit dem Verh. des genuinen I sowie eines Säure-I verglichen. Aus den Verss. am Cuproxam-I geht hervor, daß beim ClO₂ keine Komponente vom Polysaccharidcharakter hinterbleibt, daß die Komponente also bei der Isolierung eine weitgehende Veränderung erfahren hat. Auch eine Umwandlung des Cuproxam-I in Schwefelsäure-I unter Bedingungen der I-Best. tritt nicht in dem erwarteten Umfang auf. Weitere Einzelheiten werden besprochen. (Chem. Ber. 81. 97—101. März 1948. 12/7. 1948.) 104.4420

André Goris, *Erschöpfung der Zuckerreserven bei Knöllchenfragmenten von Topinambur, die in vitro auf zuckerarmen Milieus gezüchtet wurden: der Einfluß von Indol-3-essigsäure*. (Vgl. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 1947. 22/11.) Schnitte von Topinambur-Knollen wurden in auf die Hälfte verd. KNOPSche Lsg. gelegt, der Aneurin, Cysteinchlorhydrat u. wechselnde Mengen von Indol-3-essigsäure (I) (10⁻⁸ bis 10⁻⁵) zugefügt waren. Die Verss. erfolgten im Winter, weil dann ohne I keine Zellteilungen stattfinden. Im Vgl. mit den Kontrollen erfuhren die mit I behandelten Gewebe rapiden Rückgang im Zucker-gehalt. Diese Abnahme führt Vf. auf zwei Ursachen zurück: I bewirkt erstens eine starke Erhöhung des Stoffwechsels, deren Größe unabhängig von den Konz. von I ist, zweitens wird — in gewissem Bereich proportional der Konz. von I — die Zellteilung beträchtlich angeregt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 742—44. 1/3. 1948.) 273.4460

J. P. Cooper, *Widerstand gegen „Entkräftung“ bei Graskeimlingen*. Züchtungsverss. an *Lolium perenne* L. zeigten, daß bei Begrenzung der Nährstoffe oder der Wurzelbldg. das Sproßwachstum (gemessen an der Zahl der Schößlinge pro Pflanze), das zunächst exponentiell zunimmt, plötzlich aufhört. Durch Verbesserung der Lebensbedingungen (Auseinanderpflanzen) wurde nach längerer oder kürzerer Zeit das Wachstum wieder in Gang gebracht. Die Pflanzen konnten bis zu 60 Tagen in dem „Entkräftungszustand“ verharren, ehe erneute Sproßbldg. einsetzte. (Nature [London] 161. 894—95. 5/6. 1948. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales, Welsh Plant Breeding Stat.) 273.4480

F. G. Gregory und O. N. Purvis, *Aufhebung der Vernalisation bei hoher Temperatur*. Winterroggen wurde verschied. lange (2—8 Wochen) vernalisiert u. dann 1—4 Tage bei 35° aufbewahrt. Dadurch wurde die Vernalisation teilweise aufgehoben, d. h. eine Verzögerung der Blütenbldg. erreicht. Nach länger dauernder Vernalisation war der Hitzeeinfl. entsprechend geringer (nach 12 Wochen Behandlung z. B. völlig negativ). (Nature [London] 161. 859—60. 25/5. 1948. Imperial Coll. of Sci. and Technol.) 273.4480

L. G. G. Warne, *Zwiebelbildung bei der Schalotte*. Schalottenzwiebeln geringer u. mittlerer Größe wurden im Winter vor dem Pflanzen verschied. gelagert: 1. n.; 2. bei 0—4°; 3. 88 Tage bei 30°, dann n.; 4. 88 Tage bei 0—4°, dann n.; 5. zunächst n., dann bei 0—4°. Bei 3. u. 4. erfolgte die Zwiebel-Bldg. später als bei den anderen, so daß die Ernte 5 Wochen verzögert wurde; dann waren aber die Erträge bei 3. u. 4. größer als in den anderen Serien, weil die einzelnen Zwiebeln zwar teilweise asymmetr., aber groß geraten waren. Wurden Saatzwiebeln während des ganzen Winters bei 30° aufbewahrt, so trat ebenfalls Steigerung des Ernteertrages ein, diesmal jedoch durch Erhöhung der Anzahl Brutzwiebeln bedingt. Die Resultate stimmten im allg. mit denen von HEATH u. HOLDSWORTH (C. 1944. I. 554) an gewöhnlichen Zwiebeln überein; sie wurden bei letzteren jedoch kompliziert durch den Einfl. der Lagerung auf die Blütenbildung. (Nature [London] 161. 935—36. 12/6. 1948. Manchester, Univ., Botan. Dep.) 273.4480

S. A. Gordon und F. Sánchez Nieva, *Die Biosynthese von Auxin in der vegetativen Ananas*. I. Mitt. *Die Natur des aktiven Auxins*. Vff. untersuchten die Wuchsstoffe in jungen Ananasblättern u. bestimmten ihre chem. Natur durch Vgl., da die Mengen zur Isolierung nicht ausreichten. Sie erhielten einen sauren u. einen neutralen Wuchsstoff. Ersterer war säureempfindlich, wurde durch ein Enzymsyst. aus etiolierten Bohnenepicotylen inaktiv. (TANG u. BONNER, Arch. Biochemistry 13. [1947. 11], ergab bei Diffusionsbestimmungen das Mol.-Gew. 181 u. zeigte auch durch seine Wirksamkeit, daß es sich um *Indollessigsäure* handelte. Die neutrale Form entsprach dem von LARSEN (Dansk Botan Ark. 11. [1944. 11] beschriebenen *Indolacetaldehyd*, was durch Inaktivierung mit *Dimedon* u. Darst. einer Bisulfitverb. bekräftigt wurde. (Arch. Biochemistry 20. 356—66. Febr. 1949. Mayaguez, Puerto Rico, Univ., Coll. of Agric.) 273.4485

S. A. Gordon und F. Sánchez Nieva, *Die Biosynthese von Auxin in der vegetativen Ananas*. II. Mitt. *Die Vorstufen der Indollessigsäure*. (I. vgl. vorst. Ref.) Aus Ananasblättern ließ sich der Wuchsstoff leicht mit Ae. extrahieren. Die ersten Extrakte enthielten hauptsächlich *Indollessigsäure* (I), die Extraktion nach mehreren Std. lieferte mehr *Indolacetaldehyd* (II). Die daraus gebildete Annahme, daß II der direkte Vorläufer von I bei der Biosynth. ist, konnte von Vff. weiter erhärtet werden. Im Ananasblatt war ein Enzymsyst. nachzuweisen, das *Tryptophan* (III) in II u. I verwandeln konnte. Rohe Enzympräp., die aus jungen Blättern erhalten wurden, zeigten die gleiche Eigenschaft. Die Umwandlung von III in I kann über *Tryptamin* oder *Indolbrenztraubensäure* erfolgen, beide Zwischenprodd. konnten enzymat. in I umgesetzt werden. Vff. schlossen daraus, daß III im Ananasblatt der Ausgangsstoff für die Bldg. von I ist, u. daß II in dem enzymat. Vorgang die letzte Zwischenstufe bedeutet. — Die Ananas enthielt auch Enzyme, die I inaktivieren; ihre Wrkg. wurde durch Cyanid gehemmt. (Arch. Biochemistry 20. 367—85. Febr. 1949.) 273.4485

E₅. Tierchemie und -physiologie.

O. Schürch, G. Vollmer und H. Süllmann, *Elektrophoretische Untersuchung der Gelenkflüssigkeit*. Außer den in der Gelenkfl. elektrophoret. schon nachgewiesenen Proteinen Albumin, β - u. γ -Globulin finden Vff. (ebenso wie im Serum) noch α_1 - u. α_2 -Globulin; hingegen fehlt im Diagramm von einigen Gelenkfl. die β_2 -Globulinzacke. Die Lage der *Hyaluronsäurezacke* u. einer näher beim Albumin wandernden, die beide nach Einw. von Hodenextrakt verschwinden, wird in Abb. demonstriert. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 23—24. Juni 1949. Basel, Univ., Chirurg. Klinik u. Med. Klinik, Eiweißlabor.) 457.4520

Rudolf Jürgens und Alfred Studer, *Zur Wirkung des Thrombins*. Die Wirkungen von *Thrombin* (I) wurden am Thrombin „Roche“, einem haltbaren, sterilen, nahezu farblosen, amorphen, in W. klarlösl. Pulver, das 13% N u. 800—1200 ThE. pro mg N besitzt, untersucht. Das Präp. brachte Rinderplasma schneller zum Gerinnen als Menschenplasma; mit Rindervollblut, -plasma oder -fibrinogen ergab sich ein Titer von 150 ThE./mg, mit menschlichem Normalplasma 100 ThE./mg. I hebt die gerinnungshemmende Wrkg. von *Heparin* (II) auf, 1,29 ThE. gleichen die Wrkg. von 1 IE. des II aus. I verkürzt die durch *Dicumarin* (III)-Vorbehandlung verlängerte Spontangerinnungszeit u. Prothrombinzeit. Es beschleunigt die Retraktion von n. u. hämophilem Blut. Die durch II- oder III-Vorbehandlung verzögerte Retraktion wird durch I fast normal. 100—300 ThE. führen bei rascher intravenöser Injektion beim Kaninchen zu tödlicher intravasaler Blutgerinnung. Langsame intravenöse Infusionen von I werden in starken Verdünnungen ertragen. Ohne daß es zu Blutungen kommt, führen sie zur völligen Ungerinnbarkeit des Blutes durch Umwandlung des gesamten Fibrinogens im strömenden Blut in Fibrin, das histolog. in den Capillaren verschied. Organe nachgewiesen wurde. Das Verschwinden u. Wiedersichere des Fibrinogens wurde durch Elektrophorese verfolgt. Außerdem tritt eine durch Verschiebung bedingte periphere neutropen. Leukopenie u. Thrombopenie auf. 2—3 Std. nach der Infusion ist die Gerinnungszeit infolge Neubldg. von Fibrinogen fast wieder normal. Im Stadium der Ungerinnbarkeit des Blutes rasch intravenös injizierte große Mengen von I bewirken im Gegensatz zu den gleichen Mengen von wärmeinaktiviertem I tödliche Blutungen vom hämophilen Blutungstyp. Bei gleichzeitiger Fibrinogenopenie nach Infusion von I u. Hypoprothrombinämie nach III-Vorbehandlung wird die „Fibrinogenzeit“ (Gerinnungszeit von Oxalatplasma bei Zugabe konstant gehaltener Mengen von I bei 37°) in der gleichen Zeit n. wie ohne III-Vorbehandlung; Blutungen treten nicht auf. Bei Vorbehandlung mit II werden sonst tödliche, i. v. infundierte Mengen von I noch ertragen. Die capilläre Blutungszeit läßt sich an der Leberoberfläche des Kaninchens bestimmen, sie ist nach Injektion von II n., nach III-Vorbehandlung verlängert. Blutungen aus Operationswunden an n., heparinisierten u. mit III behandelten Kaninchen lassen sich durch Injektion von I in die Wundränder oder durch Auflegen von

I-Gelatinewürfeln rasch stillen. I verursacht bei wiederholter subcutaner Injektion an der gleichen Stelle keine lokalen Reizerscheinungen. Sensibilisierungsverss. mit I an Kaninchen u. Meerschweinchen führen bei der Erfolgseinjektion nach der Latenzperiode weder mit akt. noch mit inaktiviertem I zu anaphylakt. Reaktionen. Die histolog. Unters. der mit I infiltrierten Organe ergibt keine tox. Schädigungen oder Thrombosen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 130—49. März 1948. Basel, Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.)

457.4572

W. Wilbrandt und H. Heimann, *Die Wirkung des Tannins auf die Erythrocytenmembran*. Die Hämolysehemmung durch *Tannin* (I), die bisher durch eine permeabilitätsvermindernde Wrkg. des I erklärt wurde, erwies sich als nur scheinbar. Sie wurde vorgetauscht durch eine eigenartige Koagulation des austretenden Hämoglobins an der Zelloberfläche im Augenblick der Hämolyse, wodurch eine Zunahme der Lichtdurchlässigkeit verhindert wird. Die hämolysierenden Zellen nehmen dabei große Mengen I auf, das relativ fest gebunden wird, durch bloßes Verdünnen nicht vom Hämoglobin zu lösen ist, wohl aber durch Zusatz großer Hämoglobinmengen. Die nicht hämolysierenden Zellen nehmen kein oder nur sehr wenig I auf u. sind nach der Entfernung des I aus der Lsg. n. hämolysierbar. Die Frage der Zellmembranwrkg. des I bleibt damit offen. Die Koagulation des Hämoglobins an der Zelloberfläche bei der Hämolyse ist streng lokalisiert. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 750—64. Dez. 1948. Bern, Univ., Pharmakol. Inst.)

457.4572

A. W. Trufanow, *Antivitamine*. Übersichtsbericht, aus dem hervorgeht, daß zu allen bisher bekannten Vitaminen (außer A u. D) entsprechende Antivitamine gefunden worden sind. Behandelt werden *Anti-p-aminobenzoessäure* u. *Anti-nicotinsäure*, *Anti-pantothensäure*, *Anti-thiamin*, *Anti-riboflavin*, *Anti-pyridoxin*, *Anti-biotin*, *Anti-folinsäure*, *Antivitamin K*, *E* u. *C*. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 26. 845—52. Nov./Dez. 1948. Moskau.)

146.4587

Je. N. Odinzowa, *Mikroorganismen als biologische Indikatoren auf Vitamine*. Nach Hinweis auf die Einteilung der Mikroorganismen auf Grund ihrer Beziehungen zu den *Vitaminen* (I) in auxoautotrophe u. auxoheterotrophe weist Vf. bes. auf eine kleine Gruppe von Organismen hin, die sich durch größte Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Vitaminen auszeichnen. Schon 1924 hat OMEIJANSKI eingehend auf die Möglichkeit der Verwendung von Mikroorganismen als chem. Reagenzien hingewiesen. Sowohl in fl. wie auch gasförmigem Medium können die mikrobiol. Methoden der I-Best. angewandt werden. Abschließend bespricht Vf. zusammenfassend die verschied. mikrobiol. Methoden zur Vitamin-B₁-Best., beginnend mit dem Phycomyces-Test u. abschließend mit Methoden, die schon in 2—3 Stdn. eine B₁-Best. durchzuführen erlauben. (Успехи Современной Биологии [Fortschr. gegenwärt. Biol.] 27. 63—72. Jan./Febr. 1949. Moskau.)

146.4587

G. Pirlot, *Dosierung des Vitamins D₂ unter den Bestrahlungsprodukten des Ergosterins durch Ultrarot-Spektralphotometrie*. Durch Photometrieren der 8,5 μ -Bande des Vitamins D₂ mit einem BECKMANN-Ultrarot-Photometer läßt sich diese Verb. mit einem Fehler von 2% analyt. bestimmen. Die Auswertung erfolgt nach der Basis-Linien-Methode von WRIGHT (C. 1942. I. 2300). Die Ultrarot-Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit denen der Dichlorhydrin-Meth. nach SOBEL, MAYER u. KRAMER (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. [1945.] 160). Eine Best. dauert ca. 10 Minuten. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 744—49. Dez. 1948. Lüttich, Belgien, Univ., Labor. du Centre d'Analyse Spectrale Moléculaire.)

345.4587

H. R. Bird, Max Rubin und A. C. Groschke, *Ein Hühner-Wachstumsfaktor in Kuhdünger*. VII. Mitt. *Seine Stabilität und Löslichkeit*. (Vgl. RUBIN u. BIRD, J. biol. Chemistry 163. [1946.] 393) Das früher aus solchem Dünger hergestellte Konzentrat, durch das Mangel bei einer Aufzucht nahrung u. einer ähnlichen Nahrung für Leghühner beseitigt wurde, erwies sich als noch stark verunreinigt. Seine Eigg. wurden bes. noch durch anhaftendes Protein verdeckt. Weitere Isolierungsverss. ergaben, daß der Faktor in W. bei $pH = 3$ lösl. ist, wenn das Protein vorher durch Verdauung mit Papain oder durch Fällung mit halbgesätt. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. oder 2%ig. $CaCl_2$ -Lsg. entfernt wird. Er ist in 80%ig. Aceton löslich. Er wird aus dem rohen, aus saurer Lsg. gefällten Konzentrat durch neutralen A. in geringem Umfang extrahiert, vollständig jedoch durch ammoniakal. Alkohol. Der Faktor ist gegen Behandlung im Autoklaven während 2 Stdn. bei neutraler Rk. beständig, in 2nHCl wird er zerstört. Beim Aufbewahren in schwach alkal. Lsg. oder beim Eintrocknen solcher Lsgg. scheint er zerstört zu werden. Es wurde eine verkürzte Bestimmungsmeth. (Wachstumsvers. von 1—2 Wochen) zur Prüfung von Präpp. dieses Faktors ausgearbeitet. (J. biol. Chemistry 174. 611—19. Juni 1948. Beltsville, Md., U. S. Dep. Agricult., Bureau of Anim. Industry.)

219.4587

Franz Gross, Kombinierte Wasser- und Kochsalzbelastungen an normalen und nebennierenlosen Hunden. I. Mitt. *Der Einfluß verschiedener Applikationsarten auf die Ausscheidungsverhältnisse bei Wasser- und Kochsalzbelastungen an normalen Hunden.* Normale Hunde im Gewicht von 10—12 kg erhielten W. u. NaCl peroral, 0,8%ig. NaCl-Lsg. peroral, intravenös u. intraperitoneal. Bei peroraler Belastung mit W. kam es innerhalb 24 Stdn. zu vollständiger Ausscheidung der zugeführten Flüssigkeitsmenge u. zu negativer Chloridbilanz. Perorale Belastung mit NaCl in Substanz führte zu stärkerer Chloridretention innerhalb 24 Stdn. u. zu negativer Wasserbilanz. Belastung mit 0,8%ig. NaCl-Lsg. per os ergab eine ebenfalls vollständige Flüssigkeitsausscheidung innerhalb 24 Stdn. u. eine wesentlich geringere Chloridretention als nach peroraler Belastung mit NaCl in Substanz. Intravenöse Injektion von 0,8%ig. NaCl-Lsg. führte zu ähnlichen Ausscheidungsverhältnissen wie die perorale Belastung mit derselben Lsg.; es trat also auch nach intravenöser Injektion eine beträchtliche Diurese ein. Innerhalb 24 Stdn. war die intravenös zugeführte Flüssigkeitsmenge nahezu vollkommen ausgeschieden, beim Chlorid war geringe Retention nachweisbar. Bei intraperitonealer Injektion bestand nach 24 Stdn. noch ein beträchtliches Ausscheidungsdefizit an Fl. u. bes. an Chlorid. Ausscheidungsverlauf u. Verlauf der Trockenrückstands- u. Blutchloridkonzentrationskurve weisen bes. auf verlangsamte Resorption bei dieser Applikationsart hin. Welche Vorgänge den quantitativ u. wahrscheinlich auch qualitativ veränderten Ausscheidungsverhältnissen im einzelnen zugrundeliegen, kann noch nicht angegeben werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 406—25. Sept. 1948. Basel, Ciba A.-G.) 457.4596

Franz Gross, Kombinierte Wasser- und Kochsalzbelastungen an normalen und nebennierenlosen Hunden. II. Mitt. *Der Einfluß verschiedener Applikationsarten auf die Ausscheidungsverhältnisse bei Wasser- und Kochsalzbelastungen an nebennierenlosen Hunden unter Behandlung mit Desoxycorticosteron.* (I. vgl. vorst. Ref.) Im Vgl. zu den beim Normaltier unter gleichen Bedingungen erhobenen Befunden ist beim mit *Desoxycorticosteron* (I) behandelten adrenaletomierten Tier in allen Fällen eine Verzögerung, teilweise auch eine Verminderung der Flüssigkeits- u. Chloridausscheidung innerhalb von 24 Stdn. nachweisbar. Bei allen Applikationsarten ist die Chloridkonz. im Urin zu Beginn der Verss. höher als beim Normaltier. Ebenso liegen die für das spezif. Gewicht im Verdünnungsvers. gemessenen Werte durchschnittlich höher als beim nichtoperierten Tier. Die Werte für den Bluttrockenrückstand sind beim mit I behandelten nebennierenlosen Tier infolge der hier vorliegenden Hydrämie erniedrigt, die Blutchloridkonz. ist dagegen im Vgl. zum Normaltier deutlich erhöht. Im Verlauf der Belastungsverss. gehen Veränderungen der Trockenrückstandskurve u. der Blutchloridkonz. nicht immer parallel. Bei peroraler Belastung mit W. kommt es innerhalb 24 Stdn. zwar zu vollständiger, jedoch verzögerter Ausscheidung der zugeführten Flüssigkeitsmenge u. zu negativer Chloridbilanz, ähnlich wie beim Normaltier. Bei peroraler Belastung mit NaCl in Substanz ist eine beträchtliche Verzögerung u. Verminderung der Chloridausscheidung bei gleicher Flüssigkeitsausscheidung wie beim Normaltier zu beobachten. Belastung mit 0,8%ig. NaCl-Lsg. per os führt zu geringerer Chloridretention als die mit NaCl in Substanz, jedoch zu vermehrter Flüssigkeitseinschränkung gegenüber der Belastung mit reinem Wasser. Im Vgl. zum Normaltier ist sowohl die Flüssigkeits- als auch die Chloridausscheidung verzögert u. leicht vermindert. Intravenöse Injektion von 0,8%ig. NaCl-Lsg. führt bes. zu Beginn des Verss. zur Verminderung der Flüssigkeits- u. Chloridausscheidung. Innerhalb 24 Stdn. ist die zusätzliche Retention, verglichen mit dem Normaltier, geringer als bei peroraler Belastung mit gleicher Menge physiol. NaCl-Lösung. Die stärksten Abweichungen gegenüber dem Normaltier finden sich bei intraperitonealer Belastung mit NaCl-Lsg., bei der es zu einem beträchtlichen zusätzlichen Ausscheidungsdefizit, bes. von Fl., aber auch von Chlorid, kommt. Die Verss. lassen auf eine wesentliche Beteiligung allg. veränderter Zell- bzw. Gewebefunktionen schließen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 426—54. Sept. 1948. Basel, Ciba A.-G.) 457.4596

F. Leuthardt und J. Mauron, Über den Einfluß des Calciums und des Nicotinsäureamids auf die Fumaraldehydoxidation im Leberhomogenat. Die Oxydation des Fumarats im Rattenleberhomogenat wird durch Best. des Pyruvats bei verschied. p_H -Werten gemessen. Das Optimum im phosphatreichen Milieu liegt bei p_H 8,4—8,6. Durch Phosphatzusatz wird das Optimum nach alkalischeren Werten verschoben. Ca-Ionen in kleiner Konz. (0,00025 mol.) hemmen die Oxydation stark. Die Ca-Wrkg. wird durch Nicotinsäureamid teilweise aufgehoben. Die Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit der Theorie von SWINGLE u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 114. [1942.] 495), wonach die Ca-Wrkg. auf die Succinatoxydation durch Aktivierung einer die Cozymase zerstörenden Pyridin-Nucleotidase zu erklären ist. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 836—41. Dez. 1948. Zürich, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) 457.4596

Karl Bernhard, E. Schlöpfer und S. Wilk, Zur Fettresorption beim Gallenfistelhund. Verss. am Gallenfistelhund mit deuterisiertem Fett, das durch Hydrierung von pflanzlichem Öl mit D gewonnen wurde u. das sein D größtenteils in der Stearinsäure trug, ergaben keine Anhaltspunkte für eine bei Abwesenheit der Galle in wesentlichem Ausmaß stattfindende Fettsekretion in den Darm. In den Faecesfettsäuren wurden höhere D-Gehh. gefunden als in denjenigen der Nahrung, bedingt durch die selektive Exkretion der *Stearinsäure*. Beim Gallenfistelhund in den Faeces ausgeschiedene Lipide sind offensichtlich modifiziertes *Nahrungsfett* (vgl. dagegen SHAPIRO u. Mitarbeiter, Amer. J. Physiol. 117. [1936.] 525). Ein gesunder Hund resorbierte nach Anlegung einer gut funktionierenden Gallenfistel in Mengen von 1,2—1,4 g/kg/Tag verfüttertes Fett zu 70%. Einige Wochen nach Bestehen der Gallenfistel wurde während 10 Tagen in Mengen von 2g/kg/Tag gegebenes Rapsöl noch zu 50% resorbiert. Es können somit auch ohne Galle noch wesentliche Fettmengen resorbiert werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 189—96. Juni 1949. Zürich, Univ., Physiol. Inst. und Chirurg. Klinik.) 457.4596

I. Abelin, Zur Frage der Sterinbildung im Tierkörper. In Fütterungsverss. mit weißen Ratten zeigte sich, daß pflanzliche Öle (Arachisöl, Rapsöl) die besten Quellen für das Nebennieren-Cholesterin darstellen. Pflanzliche u. tier. Fette, in gleichen Mengen verfüttert, ergaben einen geringeren Geh. der Nebenniere an *Cholesterin* (I). Wie die Nebenniere bildet auch die Leber aus Ölen mehr I als aus Fetten. In der Haut dagegen wird bei fetthaltiger Kost mehr I gefunden als bei Ölzufuhr. Der Gesamtgeh. des Körpers an I ist bei Zufütterung von Öl größer als bei Zulage von tier. u. pflanzlichem Fett. Als zweitbeste Quelle für Organ-I erwiesen sich Kohlenhydrate; die Bldg. des I aus Eiweiß nimmt eine Mittelstellung zwischen den Kohlenhydraten u. Fetten ein. Die Anhäufung von I in den einzelnen Organgebieten wird durch bestimmte Stoffe gefördert, bes. kleine Mengen Eigelb u. Lebertran. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 879—91. Dez. 1948. Bern, Univ., Med.-Chem. Inst.) 457.4596

Henry Borsook, Clara L. Deasy, A. J. Haagen-Smit, Geoffrey Keighley und Peter H. Lowy, Isolierung eines Peptides aus Meerschweinchenleberbrei und sein Leucinaustausch. Vff. setzten radioakt. *Leucin* (DL-Form mit ¹⁴C in der COOH-Gruppe) u. Meerschweinchenleberbrei einer Nährlsg. zu, die sich aus einem Gemisch von Aminosäuren, Fumarat u. isoton. Kochsalzlg. bei pH 7,4 zusammensetzte u. inkubierten in Sauerstoff 6 Stdn. lang bei 38°. Das proteinfreie Filtrat (Eiweiß durch Kochen bei pH 5,0) wurde an Stärke mit einem Lösungsmittelgemisch aus 1 Teil 0,1n HCl, 2 Teilen n-Propanol u. 1 Teil n-Butanol nach MOORE u. STEIN (Federation Proc. 7. [1948.] 174. 192) chromatographiert. In der Säule befand sich vor dem *Leucin* eine radioakt. Fraktion, die konzentriert u. an einer kleineren Stärkesäule gereinigt wurde. Bei der nur vorhandenen einzigen Zone fielen Ninhydrin-Rk. u. Radioaktivität zusammen. Nach Hydrolyse dieser Fraktion mit 20%ig. HCl (24 Stdn.) wurde das Hydrolysat an Stärke chromatographiert u. die einzelnen Fraktionen wie vorher durch Ninhydrin-Rk. u. Radioaktivität gekennzeichnet. Nach der Hydrolyse treten viele Zonen auf. Nur die *Leucin*fraktion war radioaktiv. Das Peptid trat auch ohne Inkubation der Nährlsg. oder Zusätze an der gleichen Stelle im Chromatogramm auf. Die Identifizierung der Aminosäuren nach der Hydrolyse wurde mittels der Papierchromatographie durch Vgl. mit bekannten Aminosäuren vorgenommen. Es wurden festgestellt: Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glycin, *Leucin*, Methionin, Phenylalanin, Prolin. Weitere vorhandene Aminosäuren konnten noch nicht identifiziert werden. Der durch Messung der Radioaktivität ermittelte *Leucinaustausch* betrug in 6 Stdn. 40%. (J. biol. Chemistry 174. 1041—42. Juli 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 248.4596

O. Wiss, F. Hatz und G. Vollier, Über den Abbau des Tryptophans im tierischen Organismus. In Fortführung der Fütterungsverss. mit *l-Tryptophan* (I) am Kaninchen (vgl. HATZ, Helv. chim. Acta 32. [1949.] 1) wurde Ratten peroral I in Dosen von 10mg/100g verabreicht u. der *Alaningeh.* der Leber bestimmt. Er steigt auf das Doppelte, u. die Anreicherung beträgt nach 15 Min. durchschnittlich 19% des verabreichten I, wenn angenommen wird, daß pro Mol I 1 Mol Alanin gebildet wird. In gleicher Weise u. gleicher Konz. verabreichtes *Kynurenin* hatte dieselbe Wrkg. auf den *Alaningeh.* der Leber. Durch Leberextrakt werden in vitro aus zugesetztem *Kynurenin* unter aeroben u. anaeroben Bedingungen *Alanin* bis zu 70% der Theorie u. *Anthraniolsäure* gebildet. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 29—30. Juni 1949. Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst. u. Klinik, Eiweißlabor.) 457.4596

Erwin Eichenberger, Über die Wirkung der Kohlensäure auf die Atmung des Kaninchens. Die Wrkg. von CO₂ auf die Atmung des Kaninchens wird getrennt nach Minutenvol., Atemzugvol., Atemfrequenz, Atemphasen, Atemmittellage, Verschlussphasen u. Ver-

schlußdruck untersucht. Es wird unterschieden zwischen zentralen, d. h. nach Vagotomie bestehen bleibenden, u. vaginal-reflektor., d. h. nach Vagotomie wegfallenden Wirkungen. Die Expirationsphase bildet den einzigen Faktor, dessen zweckmäßige Regulation im Sinne einer Ventilationssteigerung bei CO₂-Atmung notwendigerweise an eine intakte Vagusfunktion gebunden ist. Die Verkürzung der Expiration kommt durch Vermittlung des Vagus, wahrscheinlich als Folge der inspirator. Verschiebung der inspirator. Endlage durch CO₂ zustande. Die vagalen Lungenvolumreflexe (Verschlußphasen) u. die vagalen inspirator. Widerstandsreflexe (inspirator. Verschlußdruck) werden durch CO₂ in ventilationsfördernden Konz. nicht beeinflusst, in größeren abgeschwächt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 55—74. März 1949. Basel, Ciba A.-G., Wiss. Labor.) 457.4596

Hermann Scheiner, *Über die Rolle des Acetylcholins bei der Kontraktion des gestreiften isolierten Muskels*. Die Kontraktionswrkg. bei dem gestreiften Muskel wird bedingt durch einen Mittler des Muskel-Nervensyst., *Acetylcholin*, dessen Wrkg. durch einen energet. Mechanismus, der für die Kontraktion des Muskels noch unbekannt ist, ausgelöst wird. Vf. bespricht die auf diesem Gebiete bisher bekannten Theorien zur Erklärung dieses Vorganges. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 430—32. 2/2. 1948.) 160.4597

J. D. Taylor, Henry E. Paul und Mary F. Paul, *Biochemie der Wundheilung*. III. Mitt. *Gesamtlipoid-, Phosphorlipoid- und Cholesteringehalt der Haut und des Reparationsgewebes von Hautwunden*. (II. vgl. C. 1949. I. 408.) Verss. an jungen erwachsenen Ratten. Der Gesamtlipoid-(I)-Geh. der n. Haut (= Petrolätherextrakt) war 22,0% bei Weibchen u. 12,5% bei Männchen, der Gesamtcholesterin-(II)-Geh. war 0,354% bei Männchen u. 0,248% bei Weibchen. I beträgt im Reparationsgewebe 3—5%, unabhängig vom Geschlecht. Der Phosphorlipoidgeh. nimmt im Laufe der Wundheilung bis zu einem Maximum von 0,9% nach 9—12 Tagen zu, um dann langsam abzunehmen. II nimmt innerhalb 3 Tagen nach der Verletzung auf die Hälfte ab u. steigt dann langsam wieder an. Nach 131 Tagen liegt der Wert in der Narbe höher als in der n. Haut. I ist in der Narbe niedriger als in der n. Haut. (Arch. Biochemistry 17. 421—28. Juni 1948. Norwich, N. Y., Eaton Labor., Inc.) 120.4597

H. E. Paul, M. F. Paul, J. D. Taylor und R. W. Marsters, *Biochemie der Wundheilung*. IV. Mitt. *Sauerstoffverbrauch des heilenden Gewebes von Hautwunden*. (III. vgl. vorst. Ref.) Q_{O_2} , berechnet auf das Frischgewicht, ist bei männlichen u. weiblichen erwachsenen Ratten 0,22 bzw. $0,21 \pm 0,04$, bei Berechnung auf das Trockengewicht $0,54 \pm 0,11$ bzw. $0,45 \pm 0,08$. Bei 3 Tage alten Ratten ist Q_{O_2} $0,81 \pm 0,03$. Im Narbengewebe ist Q_{O_2} erheblich höher, am höchsten während der stärksten Regeneration nach 6 Tagen mit $0,46 \pm 0,09$. berechnet auf das Frischgewicht bzw. mit 2,47, berechnet auf das Trockengewicht. (Arch. Biochemistry 17. 429—34. Juni 1948.) 120.4597

R. R. Vierhout, *Theorie der Farbumbstimmung*. Auf Grund der Betrachtung des physiol. Sehvorganges nach der Drei-Farben-theorie als eines dynam. Prozesses, bei dem der Reizprozeß nach reaktionskinet. Gesetzen, bes. nach dem Massenwirkungsgesetz verläuft, kommt Vf. zu einer mathemat. Theorie, durch welche die verschied. Eig. des Sehvorganges, wie Umstimmung, Kontrasteffekt, Verweilung von Lichtern bei hoher Intensität, der v. KRIESSche Koeffizientensatz, das WEBER-FECHNERSche Gesetz u. der exponentielle Verlauf der Umstimmung erklärt u. exakt erfaßt werden. Die experimentelle Prüfung der Theorie steht noch aus. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 43. 169—79. 1948. ausg. Febr. 1949.) 378.4597

Hildegard Henn, Ein Beitrag zum Vitamin-C-Spiegel bei Carcinomträgern unter Berücksichtigung der Röntgenbestrahlung. (46 gez. Bl., 5 Taf.) 4^o (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 10/12. 1947.

Erich Schlütz, Physiologie, Leitfaden für Studierende. 3. Aufl. Berlin, München: Urban & Schwarzenberg. 1949. (239 S. m. 215 Abb.) DM 11,—.

E. Sedlmeyr, Ist Stercobilinogen das sekundäre, asymmetrische Reduktionsprodukt des Urobilinogens? (5 gez. Bl.) 4^o (Maschinenschr.) München, Med. F., Diss. v. 22/12. 1947.

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Karl Bucher, *Über die Resorptionswege bei rectaler Applikation*. Da die Venenplexus des Rectums nicht nur zur Vena portae, sondern auch zur Vena cava Abflußmöglichkeiten haben, sollte es möglich sein, rectal verabreichte Pharmaca direkt über die Vena cava in den allg. Kreislauf gelangen zu lassen, was von prakt. Bedeutung wäre für die Wirksamkeit von solchen Pharmaca, die in der Leber inaktiviert oder eliminiert werden. Zur experimentellen Nachprüfung verfolgte Vf. den Weitertransport rectal verabfolgten *radioakt. Natriumphosphats* (Na₂H₃₂PO₄) (I). Bei Suppositorien, die das unterste Sechstel des Rectums von Albinoratten ausfüllten, wurden 75% des resorbierten I extraportal aufgenommen. Aber auch, wenn die Suppositorien die unteren 2/3 des Rectums ausfüllten, wird noch die Hälfte extraportal aufgenommen. — **M e t h o d i k**: Nach Thoraxeröffnung

wird in die Aorta ascendens eine Kanüle eingebunden, durch die O₂-gesätt. Ringerlsg. geschickt wird; aus dem angeschnittenen rechten Vorhof tritt das Blut bzw. die Perfusion-Fl. in den Brustraum, von wo sie durch eine Öffnung in der hinteren Thoraxwand abgeleitet u. zur Messung der Radioaktivität gesammelt wird. Außerdem wird das Abdomen eröffnet, die Vena portae kurz vor Eintritt in die Leber unterbunden u. peripher von der Unterbindungsstelle durchtrennt; die in den Bauchraum austretende Fl. wird nach Abfluß durch eine dorsale Öffnung ebenfalls mit Hilfe des GEIGERschen Zählrohrs gemessen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 821—25. Dez. 1948. Basel, Univ., Pharmakol. Anstalt.) 457.4600

Siegfried Raabe, *Experimentelle p_H-Änderungen im menschlichen Nierenbeckenurin*. In 480 Verss. an 396 gesunden Nieren wurde experimentell durch i. v. Injektion von alkal. bzw. sauren Salzen bei Menschen p_H-Änderung im Nierenbecken erzeugt, die in 1—2 Tropfen Urin nach der colorimetr. Mikrometh. des Vf. verfolgt wurde. Als alkalisierende Salze dienten NaHCO₃ u. Na₂CO₃, als säuerndes Salz NaH₂PO₄. Die größte beobachtete Umschlagsbreite betrug 4,4 p_H-Einheiten nach Na₂CO₃. Die durch die p_H-Messmeth. gegebenen Grenzen p_H 4,0—9,0 wurden bei den Verss. weder nach der sauren noch nach der alkal. Seite überschritten. Auf verschied. Faktoren, die für eine exakte vergleichende Nierendiagnostik wesentlich sind, wird aufmerksam gemacht, wie z. B. die Geschwindigkeit, mit der sich die Tropfen Nierenbeckenurin aus dem Katheter entleeren. Auf Grund von Messungen im Abstand von 10 u. 5 Sek. wurden die Begriffe Anlaufzeit, Umschlagzeit, Umschlagsbreite, Katheterzeit u. Ausscheidungszeit definiert u. mit ihrer Hilfe Betrachtungen über die Nierenfunktion angestellt. (Aerztl. Forsch. 2. 441—47. 10/12. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Chirurg. Klinik.) 457.4606

George V. Taplin, Sidney H. Cohen und Earle B. Mahoney, *Verhütung von postoperativen Lungeninfektionen*. Bakteriolog. Unterss. von Sputum u. Sekret aus dem Nasenrachenraum ergeben, daß die darin enthaltenen Keime meist gegen *Penicillin* (I) oder *Streptomycin* (II) oder gegen beide Antibiotica empfindlich sind. Postoperative infektiöse Lungenkomplikationen sind meist auf diese Bakterienflora zurückzuführen. Durch Inhalationsbehandlung mit I u. II läßt sich die Zahl der Keime reduzieren. Am wirksamsten erwies sich die Inhalation eines überfeinen (1 µ Korngröße) Pulvers, während weniger feine Pulver oder Nebel von Lsgg. weniger wirksam waren. Durch Vorbehandlung 2 Tage vor Operationen u. Nachbehandlung während zweier Tage nachher wurde die Zahl der Lungenkomplikationen von 20% auf 2% gedrückt. Bestimmungen in während der Operation entnommenen peripheren Lungenproben ergaben, daß inhaliertes I u. II bis in diese Partien vordringen. I erscheint auch im Blut. Der Nachw. der Resorption von II nach Inhalation konnte mangels genügend empfindlicher Methoden nicht erbracht werden. Die Inhalationen von I hatten bei 7% von 320 Fällen lokale oder allg. allerg. Rkk. zur Folge, die nach Absetzen der Behandlung rasch abklangen. Vff. empfehlen die Meth. der intrapulmonalen Anwendung von I u. II neben den sonst üblichen Maßnahmen wärmstens zur Red. postoperativer Komplikationen. (J. Amer. med. Assoc. 138. 4—8. 4/9. 1948. Rochester, Univ., School of Med. and Dent., Strong Memorial Hosp. u. Municipal Hosp.) 120.4619

Lawrence K. Gundrum, *Lähmung des linken Stimmbandes nach Streptomycinbehandlung*. 12 Tage nach dem Abschluß einer während 8 Tagen mit 11 g *Streptomycin* u. 2 Millionen Einheiten *Penicillin* durchgeführten Behandlung entwickelte sich bei 33 jähriger Patientin nach Nephropexie eine komplette Lähmung des linken Stimmbandes u. Verlust des Gehörs für hohe Töne. Intensive Behandlung mit *Vitamin B* besserte den Zustand innerhalb von 2 Monaten nicht. (J. Amer. med. Assoc. 138. 22. 4/9. 1948. Los Angeles, Queen of the Angels Hosp.) 120.4619

R. Meier, F. Gross und E. Eichenberger, *Zur Differenzierung der Kreislauwirkung sympathicomimetischer Substanzen. Vergleichende Untersuchung von Derivaten der Phenyläthylamin-, Phenylpropylamin- und Imidazolinreihe*. Die sympathicomimet. wirkenden Phenyläthylamine *Adrenalin*, *Arterenol*, *Tyramin*, *Neosynephrin*, *Sympatol*, die Phenylpropylamine *Ephedrin*, *Pervitin* u. die Imidazoline *Privin*, *Otrivin*, *Phedrazin*, *Methoxypervitin* wurden vergleichend auf ihre Blutdruckwirksamkeit u. die mit der REINschen Thermostromuhr bestimmten Durchblutungsänderungen im Gebiet der Aa. mesenterica, renalis u. femoralis untersucht. Mit steigenden Dosen wird ein zunehmender, aber verschied. Anteil der Wrkg. in eine Verlängerung der Wirkungsdauer umgesetzt, bes. deutlich beim *Arterenol*, bei den Phenylpropylaminen u. bei den stark wirksamen Imidazolinen. Die im Gefäßgebiet der Aa. mesenterica, renalis u. femoralis beobachteten Durchblutungsänderungen sind für die genannten Substanzen weitgehend charakterist. u. ermöglichen eine weitere Differenzierung der Sympathicomimetica. Die Änderungen der Durchblutung sind unabhängig von Höhe u. Dauer der Blutdrucksteigerung, die somit nicht von wesent-

licher Bedeutung für Ausmaß u. Richtung der Durchblutungsregulation erscheint. Auf Grund dieses Verh. ist mit einer gleichzeitigen Wrkg. auf unterschiedliche Angriffspunkte zu rechnen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 230—66. Juni 1949. Basel, Ciba A.-G.) 457.4623

Ed. Frommel und I. T. Beck, *Die pharmakodynamische Wirkung von β -Pyridylcarbinol (Ronicol „Roche“). β -Pyridylcarbinol* scheint mehr durch seine parasymphathicoton. Eigg. als durch einen antagonist. Effekt in bezug auf *Adrenalin* am Tier zu wirken. Die Schlüsse decken sich mit denen von FROMHERZ u. SPIEGELBERG (vgl. C. 1949. I. 1388). (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 207—09. Juni 1949. Genf, Univ., Therapeut. Inst.) 457.4623

Claude V. Winder, Mona M. Anderson und Hervey C. Parke, *Vergleichende Untersuchung an 6 Phenäthylaminen mit Beobachtungen über die Tachyphylaxie*. Die salzsauren Salze von *Phenäthylamin* (I), seine α - u. β -methylierten Derivv. u. 3 entsprechende N-Methylverbb. wurden im Vgl. mit *l-Ephedrin* an narkotisierten Hunden untersucht. Die Blutdruckwrkg. — auf mol. Dosen umgerechnet — war bei allen Verbb. von der gleichen Größenordnung, nur die β -methylierten Derivv. waren deutlich geringer wirksam. Abschwellung der Nasenschleimhaut war durch I u. seine N-Methylabkömmlinge geringer als durch die β - u. α -Verbb., bezogen auf *Epinephrin*. Bei wiederholten Injektionen wurde die Tachyphylaxie am Blutdruck gemessen. Diese war am deutlichsten bei den α -Verbindungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 63—80. Mai 1948. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.) 441.4623

R. Meier, J. Tripod und E. Wirz, *Fortlaufende Bestimmung des Schlagvolumens mit Hilfe des Fickschen Prinzips. Beeinflussung der Herzleistung am Kaninchen durch Coramin und Adrenalin*. Sauerstoffverbrauch, arterielle u. venöse O₂-Sättigung werden im Rotlicht sowie die Durchlässigkeitsänderungen des Blutes im Ultra-Rotlicht gleichzeitig mit dem Blutdruck u. der Atmung fortlaufend opt. registriert. Bei n. Kaninchen von 3 kg Gewicht betragen Minuten- u. Schlagvol. 365 ± 28 cm³/Min. bzw. $1,68 \pm 0,13$ cm³. *Coramin* erzeugt mit 50 mg/kg i. v. am Kaninchen deutliche Zunahme des Minuten- u. Schlagvolumens. *Adrenalin* beeinflusst mit 5 u. 10 γ /kg i. v. kaum Minuten- u. Schlagvol., mit 50 γ /kg i. v. erzeugt es dagegen eine deutliche Abnahme beider. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 210—29. Juni 1949. Basel, Ciba A.-G.) 457.4623

H. Barcroft und H. Konzett, *Die Wirkung von Noradrenalin, N-Isopropylnoradrenalin (Aledrin) und Adrenalin auf Blutdruck, Herzschlagzahl und Muskeldurchblutung am Menschen. Noradrenalin-HCl*, in Dosen von 5—20 γ /Min. i. v. infundiert, erhöht stark den systol., diastol. u. mittleren Blutdruck, die Blutamplitude nimmt ab, die Herzfrequenz wird erniedrigt, die muskuläre Durchblutung nur wenig beeinflusst. *N-Isopropylnoradrenalin-H₂SO₄*, 2—10 γ /Min. i. v. infundiert, erhöht den systol. u. erniedrigt ausgeprägt den diastol. Blutdruck, der mittlere verändert sich dabei kaum, die Druckamplitude wird beträchtlich größer, die Herzfrequenz erhöht, die muskuläre Durchblutung nimmt zu. *Adrenalin-HCl*, 5—20 γ /Min. i. v. infundiert, erhöht den systol. u. erniedrigt wenig den diastol. Blutdruck, der mittlere steigt an, Druckamplitude nimmt zu, Herzfrequenz wird erhöht, muskuläre Durchblutung vermehrt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 4—6. Juni 1949. London, Sherrington School of Physiol., St. Thomas Hosp.) 457.4623

Jacques Fischlewitz, *Über den Angriffspunkt des Morphins am Atmungszentrum*. Die zuerst nachweisbare Wrkg. des *Morphins* (I) auf die Atmung besteht in der Verstärkung der expirator. Vagusreflexe, die nach BUCHER (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. [1944.] 5) dadurch zustande kommt, daß das I auf die im Pons gelegenen expirationshemmenden vagalen Mechanismen einwirkt. Vf. brachte durch spezif. Methodik I unmittelbar auf das pontine Substrat, um die BUCHERsche Ansicht experimentell direkt zu prüfen. Dadurch wurden die expirator. Vagusreflexe elektiv verstärkt. Der genannte Wirkungsmechanismus scheint damit bewiesen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 455—61. Sept. 1948. Basel, Univ., Pharmakol. Anstalt.) 457.4623

K. Rickenbach und R. Meier, *Analyse der Atemwirkung des Morphins und des Diäthylaminoäthyltetrahydrofluoranthrens auf die vagale Atmungssteuerung durch differenzierte Reizung vagaler Substrate*. Zur Aufklärung des Angriffspunktes von *Morphin* (I) u. *Diäthylaminoäthyltetrahydrofluoranthren* (II) am vagalen Reflexsyst. werden bei Kaninchen systemat. Reizungen am zentralen Vagusstumpf u. in den von WYSS (vgl. Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. [1946.] 213) beschriebenen vagalen Expirations- bzw. Inspirationssubstraten vorgenommen. Zum quantitativen Vgl. vor u. nach Pharmakon dienen die inspirator. u. expirator. Phasenlängen u. die prozentualen Endlageverschiebungen. Unter Wrkg. von I wird bei Reizung des proximalen Vagusstumpfes die expirator. Phase stark verlängert, u. zwar bevor die Spontanatmung bedeutend modifiziert wird. Unter Wrkg.

von II verändern sich Phase u. Endlageverschiebung im Sinne einer leichten Abnahme. In den zentralen Substraten (WYSS) wird allg. Abnahme der Reaktionsbereitschaft beobachtet. Die Verss. machen für die Wrkg. von II einen peripheren vagalen Mechanismus u. für die von I einen zentralen Angriffspunkt wahrscheinlich, der zwischen dem peripheren vagalen Substrat u. dem expirator-inspirator. Substrat der Medulla oder oberhalb dieser Organisation zu liegen scheint. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 863—74. Dez. 1948. Basel, Ciba A. G.) 457.4623

R. Bircher und W. R. Schalch, *Über die Wirkung von Mutterkornalkaloiden bei histaminergischen Reaktionen*. Am isolierten Ileum des Meerschweinchens, dessen Tonus durch Zusatz von Bellafofin 10^{-8} stabilisiert ist, wird nach Vorbehandlung mit den zu prüfenden Pharmaca Histamin in Konz. verabreicht, die sich in vorausgehenden Verss. als optimal erweisen. Die sympathicolyt. wirkenden Mutterkornalkaloide Ergotamin u. Dihydroergotamin aus der Brenztraubensäuregruppe sowie Dihydroergocristin, Dihydroergoornin u. Dihydroergokryptin u. ein Kombinationsprod. „CCK 179“ dieser 3 dihydrierten Alkaloide aus der Dimethylbrenztraubensäuregruppe besitzen in Konz. von $5 \cdot 10^{-4}$ gleiche, in Konz. von 10^{-5} geringere antihistaminerg. Eigg. als $2 \cdot 10^{-7}$ 2-Phenylbenzylaminomethylimidazolin (I); sie sind quantitativ 200—400 mal schwächer, was auch Toxizitätsverss. bestätigen. Der Vgl. der Wrkg. dieser Mutterkornalkaloide mit derjenigen der Lokalanaesthetica Panthesin, Novocain u. Cocain zeigt, daß die ersteren (quantitativ) bis 4 mal so stark sind. In bezug auf Wirkungsdauer sind sie den Lokalanaesthetica deutlich überlegen u. vergleichbar mit I. Das nur uteruswirksame, niedermol. Methylergobasin, am isolierten Ileum des Meerschweinchens verabreicht, besitzt keine antihistaminerg. Eigg., hingegen eine manifest kontrahierende Wirkung. Die antihistaminerg. Wrkg. ist deshalb für die hochmol. Mutterkornalkaloide der Brenztraubensäure- u. Dimethylbrenztraubensäuregruppe charakteristisch. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 813—20. Dez. 1948. Basel, Sandoz A. G.) 457.4623

E. Frommel, I. T. Beck, P. Gold, M. Favre und F. Vallette, *Über die Dauer und Wirkung des Ergotamin-Adrenalin-Antagonismus, elektrocardiographisch gemessen am Meerschweinchen. Über die sensibilisierende Wirkung des Ergotamins gegen Acetylcholin-Aerosol*. Intracardiale Injektion von 200 γ /kg Ergotaminatrat (I) neutralisiert am Meerschweinchen den Effekt von 150 γ /kg Adrenalin-Hydrochlorid (II) i. c. für die Dauer von 3 Stunden. Dieselbe Menge neutralisiert 30 Min. lang 400 γ /kg II i. c. I sensibilisiert das Meerschweinchen gegen Acetylcholin-Aerosol. Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit zwischen der Antiadrenalinwrkg. von Hydrastinin u. Ergotamin. (Helv. physiol. pharmacol. Acta. 6. 807—12. Dez. 1948. Genf, Univ., Therapeut. Inst.) 457.4623

A. Cerletti und A. Kallenberger, *Über die Beeinflussung der Hypoxieprobe am Menschen durch pharmakodynamische Sympathicolyse*. An gesunden Versuchspersonen wurden unter fortlaufender Kontrolle der arteriellen O_2 -Sättigung mit Hilfe des MILLIKANSchen Oxy-meters je vor u. nach i. v.-Infusion des sympathicolyt. stark wirksamen Dihydroergoornins (I) Hypoxieverss. durch Atmung eines O_2 - N_2 -Gemisches (8 : 92%) ausgeführt. Die Geschwindigkeit des Sättigungsabfalls, d. h. die zur Erreichung des einheitlich gewählten Grenzwertes von 85% relativer Sättigung benötigte Zeit, variierte bei verschied. Versuchspersonen erheblich; durch Vorbehandlung mit I wurde diese Frist teils verkürzt, teils verlängert, während sie in 4 von 15 Fällen sowie in 10 Kontrollverss. unverändert blieb. Die Atmungs-Rk. auf den O_2 -Mangel zeigte ebenfalls große individuelle Unterschiede u. wurde durch I nicht einheitlich beeinflusst. Am Blutdruck wurde meistens leichter systol. Anstieg während der Hypoxie festgestellt; I hemmt diese Rk. u. führte zum Teil sogar zur Drucksenkung. Die Pulsfrequenz, die durch O_2 -Mangel erhöht wird, verhält sich nach I gleich oder wird verstärkt, nur in 3 von 15 Fällen war sie gehemmt. Veränderungen des EKG während der Hypoxie erweisen sich zum Teil als Auswirkungen des erhöhten Sympathicotonus. I hat bei fast allen Versuchspersonen gefäßdilatorierenden Effekt. Die Tatsache, daß I in bestimmten Fällen zu verbesserter O_2 -Mangeltoleranz führt, wird als Beispiel einer Leistungsförderung durch Sympathicolyse, d. h. Zunahme der Leistungsreserve auf Kosten des Ruhebetriebes, interpretiert. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. 795—806. Dez. 1948. Basel, Sandoz A. G.) 457.4623

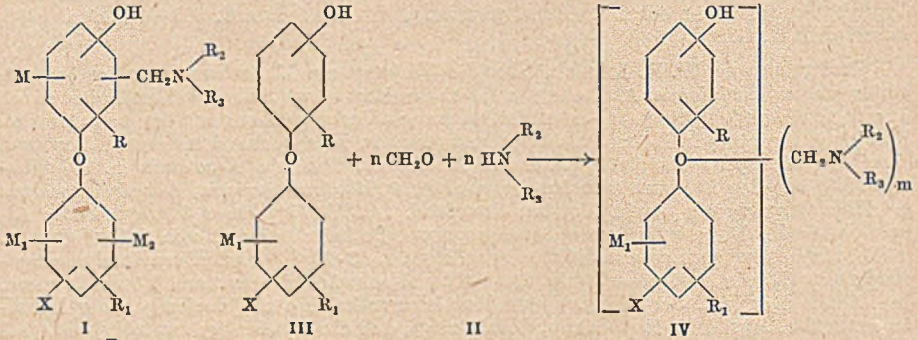
Eva-Maria Dütting, Die Sulfonamid-Behandlung des Erysipels. (28 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4^o (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 20/8. 1947.

Ulrich Eitner, Über die äußerliche Sulfonamidanwendung in der Dermatologie. (19 gez. Bl.) 4^o (Maschinenschr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 1/11. 1948.

Herbert Piesler, Beitrag zur Penicillintherapie der Pneumokokken-Meningitis im Kindesalter. Innsbruck: Wagner'sche Univ.-Buchdruckerei. (15 S. m. Abb.) 4^o Zürich, Med. F., Diss. — Aus: Medizinische Rundschau 1947, Nr. 6.

F. Pharmazie. Desinfektion.

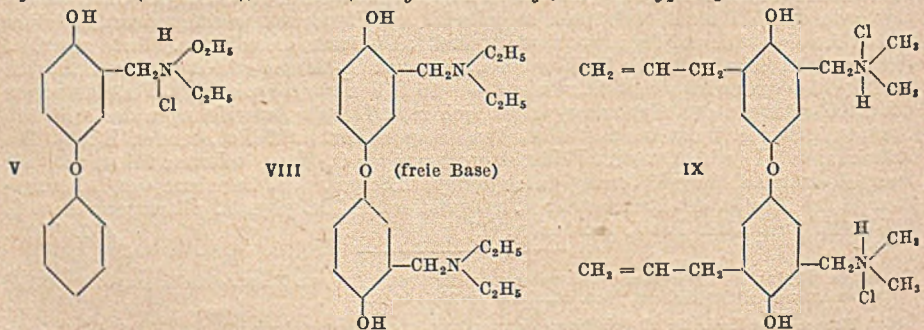
Parke, Davis & Co., Detroit, übert. von: Eldon M. Jones, Albert L. Rawlins, Grosse Pointe Woods, Joseph H. Burckhalter und Walter F. Holcomb, Detroit, Mich., V. St. A., Herstellung von Aminomethylphenolen der allg. Formel I, worin M, M₁ u. M₂ H u.



—CH₂N $\begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$, R u. R₁ H, Alkyl, Alkylen oder Oxalkyl mit nicht mehr als 6 C-Atomen,

R₂ u. R₃ Alkyl, Alkylen oder Oxalkyl mit nicht mehr als 6-C-Atomen u. X H, Halogen u. Hydroxyl bedeuten können. Die Herstellungsweisen sind die folgenden: 1. Man behandelt einen Phenoldiphenyläther mit Formaldehyd u. einem nichtaromat. Amin gemäß der Gleichung II, worin R, R₁, R₂, R₃, M₁ u. X das gleiche bedeuten wie oben u. n u. m 1, 2, 3 oder 4 sein kann. Einer Abwandlung gemäß kann man so verfahren, daß man zunächst Formaldehyd u. das sek. Amin in einem geeigneten Lösungsm. reagieren läßt, so daß sich ein Dialkylaminomethanol oder ein Dialkylaminomethylalkyläther bildet, die vor ihrer Behandlung mit einem phenol. Diphenyläther isoliert werden können. — 2. Man behandelt einen phenol. Diphenyläther gemäß Formel III mit Formaldehyd u. einem alkal. Katalysator, z. B. NaOH oder K₂CO₃, so daß eine Methylverb. gebildet wird, die mit einem prim. oder sek. Amin in Ggw. von Säuren reagieren kann, so daß ein substituierter Aminomethylphenol, wie Formel IV, gebildet wird. Auch hier kann die Arbeitsweise eine Abwandlung erfahren, indem man zunächst die Methylverb. in Essigsäure mit gasförmiger HCl behandelt, so daß ein Chlormethylderiv. entsteht, welches abgetrennt u. mit einem geeigneten Amin behandelt werden kann. — 3. Der Carbäthoxyäther eines phenol. Diphenyläthers (Formel III) kann chlormethyliert (gemäß Verf. Compt. rend. 197. [1933.] 256) u. das Chlormethylderiv. mit einer alkoh. Lsg. eines prim. oder sek.amins behandelt werden. Das so gebildete Zwischenprod. wird am Rückfluß mit verd. Alkalilauge hydrolysiert, man erhält Verb. gemäß Formel IV. Die neuen Verb. sind wertvolle *Therapeutica* u. besitzen die Eig., auf Bakterien u. Protozoen giftig zu wirken. Sie sind *Antimalariamittel* in Form ihrer freien Basen oder ihrer mineralsauren Salze oder ihrer Salze mit organ. Säuren. Bes. zu erwähnen sind: 2-Diäthylaminomethyl-4-phenoxyphenol-

hydrochlorid (Formel V), 3,3'-Bis-(diäthylaminomethyl)-4,4'-dioxyphenyläther (Formel VIII)



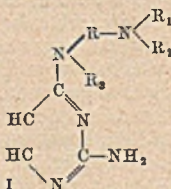
3,3'-VI-2,4-VII, 3,4-VI-2,3'-VII, 3,3'-VI-2,2'-VII, 4,4'-VI-3,3'-VII, 4,3'-VI-3,4'-VII, 3,3'-Bis-(dimethylaminomethyl)-4,4'-dioxy-5,5'-diallylphenylätherdihydrochlorid gemäß Formel

IX, 3,3'-X-4,4'-dioxy-5,5'-dimethylphenyläther, 3,3'-X-4,4'-dioxy-5,5'-diäthylphenyläther. (A. P. 2 441 576 vom 22/4. 1944, ausg. 18/5. 1948.) 819.4807

Americaine Inc., übert. von: **Raymond Stone**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Benzocainlösungen*. 10—20%ig. Lsgg. von Benzocain (I), die sonst nicht herstellbar sind, können durch Zusatz von aliph. Polyoxyalkylenglykolen oder aliph. zweiwertigen Alkoholen mit einem Kp. unter 250° oder Carbonsäureestern von aliph. zweiwertigen Alkoholen mit dem Kp. unter 250° u. der allg. Formel $M_1-[O-(CH_2)_m-O]_nM_2$ gewonnen werden. Hierbei stellen M_1 u. M_2 organ. Gruppen, vorzugsweise Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder alicycl. Gruppen u. n u. m kleine ganze Zahlen dar; wenn $M_1 = M_2 = H$ ist, muß $m > 1$ sein. Als Zusätze verwendet man z. B. Methoxyäthyloläat, Dimethoxyäthylphthalat, Diäthylenglykol, Triäthylenglykoldihexoat, Cyclohexyläther von Tetrapropylglykolmonopropionat, 60 weitere Beispiele im Original. Die Verbb. können auch durch NO_2 , NO , NH_2 , SO_2H , S oder Halogen substituiert u. halbfest sein. Ein erfindungsgemäßes Gemisch enthält z. B. 19 (Teile) Benzocain, 80,7 Phenoxytripropylglykolpropionat u. 0,3 Oxychinolinbenzoat. Die konz. Benzocainlsgg. sind bes. gegen Hautausschläge, Kopfschmerzen u. Juckreiz wirksam u. zur Epithelanaesthesie verwendbar. (A. P. 2 457 188 vom 24/5. 1945, ausg. 28/5. 1948.) 805.4807

Eli Lilly & Co., V. St. A., *Herstellung des 3-(2'-Methylpiperidino)-propylesters von p-n-Butoxybenzoesäure*. Durch Rkk. zwischen einem p-n-Butoxybenzoylhalogenid mit 3-(2'-Methylpiperidino)-propylalkohol in Bzl. oder von p-n-Butoxybenzoesäure mit einem 3-(2'-Methylpiperidino)-propylhalogenid in Isopropylalkohol entsteht 3-(2'-Methylpiperidino)-propyl-p-n-butoxybenzoat (I), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COO-(CH_2)_3 \cdot N \cdot C_5H_9 \cdot CH_3$, F. des Hydrochlorids 147—149°. Der Ester u. seine Additionsprodd. werden als *Anaesthetica* für Schleimhäute, Brandwunden u. sonstige Verletzungen der Haut in Form von wss. Lsgg., Pasten oder öllösl. Salben verwendet. Man erhitzt z. B. 55 g p-n-Butoxybenzoesäure mit 49,5 g 3-(2'-Methylpiperidino)-propylchlorid in 300 cm³ Isopropanol 12 Stdn. am Rückflußkühler, dest. die Hälfte des Lösungsm. ab u. kühlt auf 0° ab, wobei I-HCl ausfällt. Hieraus kann der freie Ester durch Zusatz von wss. NaOH u. Extraktion der Lsg. mit Ae. gewonnen werden, ein farbloses Öl, das durch Vakuumdest. gereinigt wird. (F. P. 930 023 vom 29/6. 1946, ausg. 14/1. 1948. A. Prior. 30/6. 1945.) 805.4807

Parke, Davis & Co., Detroit, Mich., übert. von: **Robert Raymond Adams** und **Harry Stone Mosher**, State College, Pa., V. St. A., *Herstellung von mit aminosubstituierten Alkylaminogruppen substituierten Pyrimidinverbindungen*, welche im Pyrimidinring in 4-Stellung substituiert sind u. welche der allg. Formel I entsprechen, worin R eine gerade oder verzweigte Alkylenkette, $-C_nH_{2n}-$, ist, worin n kleiner als 7 ist. R_1 u. R_2 sind gleich oder verschied. u. bedeuten H, ein niedermol. Alkyl- oder Oxyalkylrest. Der heterocycl. Ring leitet sich her vom Morpholin, Piperidin, Piperazin, Thiomorpholin oder Tetrahydrochinolin. R_3 ist H oder ein niedermol. Alkyl- oder Oxyalkylrest oder ist



die Gruppierung $-R-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$. Diese Verbb. werden hergestellt durch

Umsetzung eines 2-Amino-4-halogenpyrimidins mit einem geeigneten Aminoalkyl- oder substituierten Aminoalkylamins. — 1 Mol 2-Amino-4-chlorpyrimidin (II) wird z. B. mit 1 Mol eines bas. substituierten prim. oder sek.amins in Pyridin als Lösungsm. innerhalb 4 Stdn. bei 150° umgesetzt. — 1 Mol II (10,9 g) wird mit 20 g γ -Morpholinopropylamin u. 25 cm³ Pyridin 4 Stdn. auf 150° in einem CARIUS-Rohr erhitzt. Beim Aufarbeiten erhält man ein gelbes Öl, Kp.₃ 218—221°. Es kryst. aus PAe., F. 91—92°. — Ebenso wird 2-Amino-4-chlorpyrimidin mit ω -Diäthylaminopentylamin 5 Stdn. bei 160° erhitzt. Dabei entsteht das 2-Amino-4-(ω -diäthylaminopentylamino)-pyrimidin. Die nach dem Verf. erhältlichen Prodd. sind wertvolle therapeut. Mittel, bes. für die innere Antiseptik. (A. P. 2 455 396 vom 19/7. 1943, ausg. 7/12. 1948.) 808.4807

* **Unip S. A.**, *Blutgerinnungsmittel*. Rinderhirn wird mit Ae. extrahiert. Der Rückstand wird mit W. magnisiert zur Abspaltung der akt. Blutgerinnungssubstanz aus dem Eiweißkomplex mit Hilfe der Enzyme. Das Albumin wird separiert u. die wss. Lsg. zur Trockne verdampft. (E. P. 606 559, ausg. 17/8. 1948.) 823.4807

* **N. V. Veenendaalsche Sajet-En Vijfschachtfabriek voorheen Wed. D. S. van Schuppen & Zoon**, *Darstellung von Sterinen und deren Additionsprodukten*. Wollfettsäurealkohole werden mit den Chloriden von Mn, Ca, Al, Zn, Sn, Fe, Cr, Co oder Cd oder mit $Al(NO_3)_3$ gemischt zur Bldg. von Cholesterinkomplexverbindungen. Die Additionsprodd. werden mit W. zers. u. dadurch das Sterin in Freiheit gesetzt. (E. P. 607 309, ausg. 27/8. 1948.) 823.4809

—, *Pharmacopoea Danica*. 9. Ausg. Kopenhagen: Nyt Nordisk Forlag Arnold Busck. 1949. Bd. I (400 S.) Kr. 16,—. Bd. II (780 S.) Kr. 29,50. Bd. III (468 S.) Kr. 16,50.

G. Analyse. Laboratorium.

J. F. Dillon und J. W. Beams, *Eine verbesserte achsiale magnetische Aufhängung*. In früheren Unters. hatten BEAMS, YOUNG u. MOOR (J. appl. Physics 17. [1946.] 886) gezeigt, daß die axiale magnet. Aufhängung einen fast zu vernachlässigenden Widerstand gegenüber der Rotation von symm. Rotoren bietet. Infolgedessen können in einem guten Vakuum aufgehängte Rotoren synchron mit einem piezoelektr. kontrollierten Stromkreis angetrieben werden. Vff. beschreiben Verbesserungen in der achsialen magnet. Aufhängung. Es können auf diese Weise Rotoren im Gewicht von 0,1 g bis ca. 10^4 g stabil aufgehängt werden. (Physic. Rev. [2] 74. 117. 1/7. 1948. Univ. of Virginia.) 110.5022

J. T. Meers und L. A. Pardo, *Vakuummesser vom Typ Knudsen*. Es wurden zwei-Vakuummesser aus Metall vom Typ KNUDSEN mit einigen Abänderungen konstruiert u. durch Vgl. mit einem MCLEAD u. einem JONEX-Vakuummesser kalibriert. Die Abweichungen des neuen App. gegen die Ablesungen der beiden anderen Instrumente wurden graph. aufgetragen; es ergab sich hierbei eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit. (Physic. Rev. [2] 74. 119. 1/7. 1948. Univ. of Kentucky.) 110.5026

Lyman C. Craig, *Extraktion*. Literaturübersicht (1943—48) über die Entw. von Extraktionsverf. zur Reinigung u. Fraktionierung von Substanzen. — 61 Zitate. (Analytic. Chem. 21. 85—87. Jan. 1949. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.) 212.5034

W. J. Chute und George F. Wright, *Eine Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion kleiner Flüssigkeitsvolumina durch eine andere Flüssigkeit bei erhöhtem Druck*. Beschreibung einer Extraktionsapp. (Abb.) nach Art der SOXHLET-App., eingerichtet für Extraktionen bei Drucken bis ca. 2 at. (Analytic. Chem. 21. 193. Jan. 1949. Toronto, Canada, Univ.) 212.5034

Arthur Rose, *Destillation*. Literaturübersicht über die Entw. allg. u. spezieller Destillationsverf. u. -apparate zum Zwecke der Fraktionieranalyse in den Jahren 1946 bis 48. — 154 Zitate. (Analytic. Chem. 21. 81—84. Jan. 1949. State Coll., Pa.) 212.5038

Herbert E. Fisher, *Einfacher röhrengesteuerter Zeitschalter für Destillationen*. Beschreibung eines nach dem Prinzip der Kondensatorentladung arbeitenden Regelgerätes unter Angabe des Schaltschemas. (Analytic. Chem. 20. 982. Okt. 1948. Shawinagan Falls, Quebec.) 116.5038

W. N. Protopopov, *Näherungsverfahren zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses röntgenspektraler Linien*. Wenn man den Aufbau der Schwärzungskurve bei quantitativen Bestimmungen umgehen will u. zudem möglichst unabhängig von den Versuchsbedingungen, bes. vom Untergrund der Photoaufnahme, sein will, ist man nur auf Intensitäten-vgl. angewiesen. Hierbei stehen dem Experimentator die vom Vers. unabhängigen Intensitäten der Vergleichslinien (Standardproben u. -zusätze) zur Verfügung, deren Verhältnis konstant ist, ferner bedarf er der Kenntnis von L (Intensitätsverhältnis der Vergleichslinien bei äquivalenten Konz. beider Elemente). Die zu messenden Intensitäten, Maxima oder Schwärzungen können durch Interpolation bestimmt werden, wenn die Unterschiede $S_2 > S > S_1$, nicht zu groß sind, andernfalls ist ein zusätzliches Linienpaar mit aufzunehmen, dessen Intensitäten nahe vergleichbar sind. Bei Intensitätsbest. durch Extrapolieren sollen die Intensitätsverhältnisse der Prüf- u. Vergleichslinie einander möglichst nahekommen. Graph. Fehlerkurven illustrieren die Größe der Korrekturen bei Inter- u. Extrapolationen. Einfache Formeln dienen zur Berechnung der Ergebnisse. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 52—58. Jan. 1948. Allunions-wiss. Geol. Forsch.-Inst.) 261.5052

Ju. A. Tschernichow und G. A. Bolschakowa, *Innere Elektrolyse mit Anwendung von Schutzfilmen*. Dieses neue analyt. Trennungverf. wird sowohl unter Verwendung von Diaphragmen als auch ohne diese angewandt, wobei im letzteren Fall die App. zwar einfacher ist, jedoch die Gefahr der Zementierung bei höheren Konz. auftritt. Der App. besteht aus einem breiten Glase (500 cm^3), Pt-Netzelektrode u. Metallanode (Stab, 10 mm Durchmesser), beide kurz verbunden. Der Kollodiumschutzfilm wird durch Eintauchen der gereinigten Anode in eine Kollodiumlsg. auf einige Min. u. Trocknen an der Luft, gegebenenfalls zweites Eintauchen, hergestellt. Der Elektrolyt wird durch einen CO_2 - oder Luftstrom durchgemischt. Das äußerst einfache Verf. ermöglicht die quantitative Abscheidung ziemlich großer (~ 100 mg) Mengen von Hg, Ag, Cu, Bi, Pb, Sn, In, Cd, Mo (letzteres als $2 \text{ MoO}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ auf der Kathode), über deren Abscheidung im einzelnen die besten Bedingungen angegeben werden (Anodenmaterial, Abscheidungsdauer, Temp., zusätzliche Elektrolyte). Anwesendes Fe^{II} u. Fe^{III} stört nicht (Hg, Sn, Cd). Zusätze: NH_4Cl + etwas HCl (Cu), HNO_3 (Hg, Ag), Essigsäure + Borsäure (Bi), $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$

(Pb, Sn, Cd), Na-Tartrat, Seignettesalz (Bi, In, Cd), Hydrazinsulfat (Cd) usw. Gute quantitative Abscheidung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 3—11. Jan. 1948. Staatl. Inst. für seltene u. geringe Metallvorkk.) 261.5054

A. P. Weber, *Das Phasenkontrastverfahren nach Zernicke als Hilfsmittel für mikroskopische Untersuchungen durchsichtiger Stoffe*. Das Phasenkontrastverf. wird eingehend erläutert, es dient zur Sichtbarmachung von mkr. Partikeln, deren Brechungsexponent prakt. gleich dem der Umgebung ist, so daß sie unter gewöhnlichen Bedingungen unsichtbar bleiben. Bei dem Phasenkontrastverf. wird in die hintere Brennebene des Mikroskopobjektives ein Phasenplättchen eingefügt, durch das die passend abgeblendeten Beleuchtungsstrahlen um 90° in der Phase gegenüber den vom Objekt abgeugten Strahlen verändert werden. Je nachdem der Brechungsexponent des Objektes größer oder kleiner als der des umgebenden Mediums ist, wird das Bild der Partikel gegen die Umgebung aufgehellt oder verdunkelt. Die Wirkungsweise des Verf. wird am Beispiel eines mit Si u. Ca verunreinigten Al_2O_3 , das für die Unters. in eine Methylenjodid-Schwefel-Lsg. eingebettet war, beschrieben. (Optik [Stuttgart] 4. 213—15. Nov. Dez. 1948. Berlin.) 251.5063

Charles E. White, *Fluoreszenzanalyse*. Literaturübersicht über die Entw. der Fluoreszenzanalyse im Zeitraum 1939—48. Anwendung auf anorgan., organ. u. biol. Materialien. — 123 Zitate. (Analytic. Chem. 21. 104—08. Jan. 1949. College Park, Md., Univ.) 212.5063

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Heinrich Ploum, *Die photometrische Ausmessung von Silbersulfidsolen zur Bestimmung wasser- und alkalilöslicher Sulfide*. (Schnelle photometrische Bestimmung des Arsens.) Das Verf., wasser- u. alkalilösl. Sulfide zu koll. Silbersulfid umzusetzen u. dieses Sol zur photometr. Best. von Sulfiden zu verwerten, wird am Beispiel des As beschrieben. Die Lage des Absorptionshöchstwertes des Silbersulfidsols, der Einfl. eines Schutzkoll. u. von Ammoniumhydroxyd u. ferner der Verlauf der Eichkurve werden gezeigt. Um die weitere Anwendbarkeit des photometr. Verf. zu untersuchen, wird ein Vers. mit Sb angeführt. Ferner wird zur Abkürzung des Verf. eine ca. 20 Min. erfordernde Dest. des As entwickelt. Eine Arbeitsvorschrift für eine schnelle photometr. Best. des As, die mit wesentlich kleineren Einwaagen u. ohne Jod auskommt, wird gegeben. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 107—10. März/April 1949. Düsseldorf, Max-Planck-Inst. für Eisenforsch.) 112.5100

Donald F. Clausen und John H. Shroyer, *Die Molybdänblaureaktion*. Bei der colorimetr. P-Best. nach der Molybdänblauemeth. beobachtet man in der Extinktionskurve Stellen abnehmender opt. D., die zu Wendepunkten oder Senken in der Kurve führen. Diese Wendepunkte treten im ganzen Molybdänblauspektralbereich zwischen 400—800 $m\mu$ auf, doch sind sie nicht mit Änderungen in der Farbe verknüpft. Unter den benutzten Versuchsbedingungen treten die Unstetigkeiten oberhalb einer Konz. von 0,14 mg P/100 cm^3 auf; gleichzeitige Änderungen im Redoxpotential konnten nicht festgestellt werden. Diese Unstetigkeiten sind daher eine mögliche Fehlerquelle bei der P-Best. mit salzsaurem $SnCl_4$ als Reduktionsmittel. (Analytic. Chem. 20. 925—26. Okt. 1948. Peoria, Ill., Bradley Univ.) 116.5100

W. O. Touret und J. C. Redmond, *Analyse von Carbidsmischungen*. Es werden die von BOWDEN vorgebrachten Bedenken gegen das von TOURET u. REDMOND angegebene Analysenverf. für die Trennung seltener Metalloxyde entkräftet. (Analytic. Chem. 20. 989. Okt. 1948.) 116.5100

Michel Bousson und Suzanne Fayette, *Schnellbestimmung des Magnesiums in Aluminiumlegierungen*. 1 g Späne werden in einer 300 cm^3 Ag-Schale mit 8 g NaOH u. 20 cm^3 50%ig. KCN vorsichtig erhitzt. Nach Beendigung des Angriffs spült man die Wandung der Schale mit warmem W., kocht 2 Min., fügt 60 cm^3 warmes W. zu, filtriert, wäscht mit warmem W., löst den Nd. durch 2maliges Übergießen mit warmer 20%ig. H_2SO_4 u. wäscht mit warmem Wasser. Ein unlösl. schwarzer Nd. von Si stört nicht. Von dem in einem Meßkolben auf 500 cm^3 aufgefüllten Filtrat werden 2mal je 25 cm^3 sowie 25 cm^3 mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetztes W. als Blindprobe, mit 10 cm^3 einer 1%ig. wss. Stärkelsg., tropfenweise mit einer 20%ig. NaOH-Lsg. bis zur leichten Rosafärbung, darauf tropfenweise mit 20%ig. H_2SO_4 bis zum Verschwinden der Rosafärbung, mit 20 cm^3 gesätt. $CaSO_4$ -Lsg. u. 5 cm^3 einer 0,05%ig. wss. Thiazolgelblsg. versetzt. Man mischt gut u. setzt 25 cm^3 20%ig. NaOH-Lsg. zu. Die zu prüfenden Lsgg. färben sich rosarot; die orangerote Blindprobe wird so lange mit einer Lsg. von bekanntem Mg-Geh. (1 cm^3 = 0,01 mg Mg) versetzt, bis sie den gleichen Farbton wie die zu untersuchenden Lsgg. aufweist. 1 cm^3 Mg-Lsg. entspricht 0,02% Mg. (Chim. analytique 31. 33—34. Febr. 1949. Société „Affinerie de la Courneuve“.) 397.5100

J. Orsay, *Eine auf geringe Spuren von Verunreinigungen in Metallen anwendbare spektralanalytische Methode.* Bei Best. kleiner Mengen flüchtiger Verunreinigungen in Metallen gibt die Analyse meist zu ungenaue Werte. Für den Fall Na in Al wird eine Spektrograph. Meth. beschrieben, die die Best. von Na-Geh. in Al-Legierungen bis zu 0,0005% ($\pm 10\%$) herunter gestattet. Mit Hilfe von 3 Eichlegierungen mit 0,01, 0,02 u. 0,06% Na u. einer Al-Probe, die durch längeres Erhitzen auf 900° Na-frei erhalten wurde, kann man Spektren aufnehmen, die dem halben Na-Geh. der Proben entsprechen. Im nicht logarithm. Intensitäts-Na-Gehaltsdiagramm liegen die Meßwerte auf einer Geraden, die im Nullpunkt der Na-Skala ausläuft. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 341—46. Sept. 1948. Chambéry, Alais, Froges et Carmague, Service de Recherches.) 407.5100

Wm. T. Smith jr., *Gravimetrische Bestimmung des Thalliums mit Tetraphenylarsoniumchlorid.* Thallium kann quantitativ durch Fällung aus salzsaurer Lsg. bestimmt werden, wenn es in dreiwertigem Zustand vorliegt, in den es aus dem einwertigen am besten durch (alkal.) H_2O_2 übergeführt wird. Als Fällungsreagenz dient eine wss. Lsg. von Tetraphenylarsoniumchlorid; der weiße Nd. der Zus. $(C_6H_5)_4AsTlCl_4$ wird zur Verhinderung der Hydrolyse mit n HCl gewaschen u. bei 110° getrocknet. Folgende Ionen dürfen nicht anwesend sein: MnO_4^- , JO_4^- , ClO_4^- , NO_3^- , J^- , Br^- , F^- , CNS^- u. komplexe Halogenionen. (Analytic. Chem. 20. 937—38. Okt. 1948. Knoxville, Tenn., Univ.) 116.5100

G. Beck, *Neues Fraktionierungsprinzip der Seltenen Erden mit Nitriloacetat; Verdrängungsmethode.* (Vgl. C. 1946. I. 236.) Seltene Erden geben mit $N(CH_2COOH)_3$ bei schwach alkal. Rk. anion. Komplexe, so daß die Ausfällung in Form der Oxalate verhindert wird. In saurem Gebiet werden die Erden mit sinkendem pH als Oxalate gefällt. Für die Erbingruppe entsteht der Nachteil, daß die Nitriloacetate erst bei sehr niedrigem pH -Wert Kationen der Erden abspalten, wodurch die Oxalate wieder in Lsg. gehen. Es gelingt nun, die Fraktionierung in ein höheres pH -Gebiet zu verlagern, wenn man zu einer neutralen oder schwach sauren Lsg. der seltenen Erden in Nitriloacetat $CuSO_4$ zugibt, wobei das Cu die stärker elektropositiven Erden aus dem Komplex verdrängt. Als zweckmäßiger hat es sich aber erwiesen, die seltenen Erden selbst als Verdrängungsmittel zu verwenden. Die Arbeitsweise wird im einzelnen beschrieben. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 344—47. 21/4. 1948. Bern, Univ., Medizin.-Chem. Inst.) 397.5100

Cyrus Feldman, *Spektrochemische Bestimmung des Hafnium-Zirkonium-Verhältnisses.* Es wird eine spektrochem. Meth. beschrieben zur Best. des Hf/Zr-Verhältnisses in dem Gebiet $(Hf-100)/Zr = 0,073-9,23$ in Gewichtsanteilen, u. zwar mit Hf-freien Zr-Präparaten oder ohne. Die Probe wird in 100%ig. H_2SO_4 gelöst u. das Intensitätsverhältnis HfII 2641,401/ZrII 2761,911 gemessen; aus einer Eichkurve wird das Verhältnis Hf/Zr abgelesen. (Analytic. Chem. 20. 1127. Nov. 1948. Oak Ridge, Tenn., National Labor.) 110.5100

A. Ss. Molotkowa und W. K. Solutuchin, *Bestimmung der freien Säure in Zinnsalzlösungen.* Die $Sn^{2+} + Sn^{4+}$ -haltige Lsg. wird im Meßkolben mit der 1,5—2fachen (stöchiometr.) Menge K_4FeCy_6 versetzt, gemischt bis zur Bldg. des $Sn-FeCy_6$ -Nd., mit gleichen Voll., A. u. n. NH_4NO_3 -Lsg. zur Maske aufgefüllt u. filtriert; ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit Alkali + Methylrot titriert. Die Ergebnisse sind befriedigend bei 0,5 n u. höherer Acidität, weniger saure Lsgg. (0,1 n) ergeben zu hohe Werte (Hydrolyse der Zinnsäure); auch Luftzutritt (Oxydation $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$) ergibt unstabile Werte. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 46—47. Jan. 1948. Lwow, Staatl. Univ.) 261.5100

B. Émile Jaboulay, *Zwei neuzeitliche Verfahren für die Bestimmung des Vanadins im Ferrovanadin.* Best. mit $(NH_4)_2S_2O_8$: 0,35 g Ferrovanadin mit 30—60% V oder 0,25 g einer Legierung mit 70—85% V werden mit 15 cm^3 H_2SO_4 (66° Bé), 5 cm^3 H_3PO_4 (55° Bé), 2 cm^3 HNO_3 (36° Bé) u. 28 cm^3 W. zum gelinden Kochen erhitzt. Nach Beendigung des Angriffs fügt man 100 cm^3 kaltes W. zu u. versetzt die lauwarme Lsg. mit 0,1 n $KMnO_4$ -Lsg. bis zur bleibenden Rosafärbung, kühlt ab, versetzt mit 0,1 n $FeSO_4$ -Lsg., bis eine Tüpfelprobe mit sehr verd., frisch bereiteter $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lsg. sofort blau wird, fügt 1 cm^3 $FeSO_4$ -Lsg., darauf eine Lsg. von 0,5 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in 50 cm^3 kaltem W. zu u. titriert nach $1\frac{1}{4}$ Min. mit 0,1 n $KMnO_4$ -Lsg. bis zur bleibenden Rosafärbung. — Best. mit Ba-Diphenylaminsulfonat (I): Man erhitzt die oben angegebene Menge Legierung mit 20 cm^3 H_2SO_4 (66° Bé), 5 cm^3 H_3PO_4 (55° Bé), 2 cm^3 HNO_3 (36° Bé) u. 23 cm^3 W. zum gelinden Kochen, setzt das Kochen nach vollendetem Angriff 10 Min. fort, fügt 100 cm^3 kaltes W. zu u. — zu der lauwarmen Lsg. — 0,1 n $KMnO_4$ -Lsg. bis zur bleibenden Rosafärbung, kühlt ab, gibt, falls nötig, 2 Tropfen $KMnO_4$ -Lsg. zur Wiederherst. der Rosafärbung zu, versetzt mit 0,6 cm^3 einer 0,4%ig. Lsg. von I u. titriert nach 8—10 Min. mit 0,1 n $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ -Lsg., die 1% H_2SO_4 enthält. (Chim. analytique 31. 10. Jan. 1949.) 397.5100

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Hans Kathen und Konrad Lang, *Bestimmung des Natriums im biologischen Material*. Bei der von WEINBACH (J. biol. Chemistry 110. [1935.] 95) angegebenen Meth. zur Mikrobest. von Na in biol. Material wird der Na-Geh. durch Titration des gefällten Na-Zn-Uranylacetats mit Lauge ermittelt. Zu hohe Werte in Kontrollverss. veranlassen Vff. zu einer Überprüfung dieses Verfahrens. Pro Atom Na werden etwas mehr als 8 Äquivalente Lauge verbraucht. Die von WEINBACH angegebene Reaktionsgleichung ist nicht ganz zutreffend; jedoch kann durch Multiplikation mit dem Faktor 0,899 auf den theoret. Wert red. werden. Auch die von DREGUSS (Biochem. Z. 303. [1939.] 69; C. 1940. I. 1539) vorgeschlagene Formulierung der Titration ist sicherlich nicht richtig, jedoch erweist sich der von ihm empir. gefundene Faktor ($127,7 \gamma \text{ Na für } 1 \text{ cm}^3 \text{ 0,05 n NaOH}$) als zutreffend. Bei dem Auswaschen des Nd. können ferner durch hydrolyt. Dissoziation (Bldg. von Zinkhydroxyd) Fehlerquellen entstehen, die zu zu hohen Titrationswerten führen. Vff. arbeiten daher ein neues Bestimmungsverf. aus, das diese Fehlerquellen vermeidet. Hierbei wird die Fällung an Stelle von Aceton zunächst mit Eisessig ausgewaschen. Bei Verwendung eines Mikrofilterstäbchens können Fallen, Waschen, Lösen u. Titrieren des Nd. in ein u. demselben Gefäß ausgeführt werden. (Biochem. Z. 318. 425—29. 1948. Mainz, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) 248.5664

W. F. Neuman, R. W. Fleming, A. B. Carlson und N. Glover, *Die fluorophotometrische Bestimmung des Urans in biologischem Material*. Nach unveröffentlichten Unterss. von BLOOR kann Uran durch Zusammenschmelzen der Proben mit NaF in einem Pt-Schälchen, Beleuchtung der Schmelze mit UV-Licht u. Messung der Fluorescenz durch Best. der für seine Absorption erforderlichen Schichtdicke einer Methylenblaulsg. bestimmt werden. Dieses Verf. wurde durch Konstruktion eines Fluorophotometers, welches die Lichtstärke der 555 $\mu\mu$ -Strahlung durch Beobachtung des in einer Photoröhre nach Verstärkung erzeugten Stromes mißt, verbessert. Es erlaubt eine genaue Best. des U bis zu 0,0005 γ herab. Sorgfältige Maßnahmen zur Fernhaltung von Verunreinigung durch U sind nötig. Bei der Best. in biol. Material ergibt sich eine Schwierigkeit durch die von der Asche verursachte Verminderung der Stärke der Fluorescenz. Sie wird durch Auflösen der Asche in 2 n HCl, Neutralisieren mit NaOH bis zu $p_H = 4,5$ (grüne Farbe von Bromkresolgrün), Puffern mit n Na-Acetat-Essigsäure vom $p_H = 4,5$, Zugeben einer Proteinslg. (Eieralbumin oder Rinderalbumin-Fraktion V des Rinderplasmas der ARMOER LABORATORIES, Chicago), 45 Min. langes Erwärmen auf 80° u. Isolieren des U durch Abzentrifugieren der aus einer U-Proteinverb. bestehenden Fällung, die zur Messung in konz. HNO₃ gelöst wird, überwunden. Die geringe anhaftende Aschenmenge stört die Best. außer bei Aschen, die aus Leber, Milz oder Blut stammen, nicht. In diesen Fällen muß die salzsaure Lsg. vor der Isolierung der Eiweißverb. elektrolysiert werden. Das Verf. erlaubt die U-Best. bis herab zur Konz. von 0,005 γ im g weichen Gewebes. (J. biol. Chemistry 173. 41—52. März 1948. Rochester, N. Y., Univ.) 129.5664

P. L. Hoogland, *Methoden zur Bestimmung von einigen Spurenelementen in biologischem Material*. Es werden kurz Methoden beschrieben für die qualitative u. quantitative Analyse einer Anzahl von Spurenelementen, u. zwar von Al, As, B, Cu, F, Fe, Mn, Mo u. Zn in geringen Substanzmengen, z. B. in einem Zahn oder in einigen Körnern von Nahrungsmitteln. Die qualitative Analyse wurde durch Aufnahme des Emissionsspektr. nach der von MANNKOPF u. PETERS entwickelten Kathodenschichtmeth. (Z. Physik 70. [1931.] 444) durchgeführt. Quantitativ wurde hierauf Al spektrograph. bestimmt, die anderen Elemente nach bekannten Methoden durch Titration (B, F) oder mittels colorimetr. Methoden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 831—37. Dez. 1948. Toronto, Banting Inst.) 110.5664

P. Baudet und Cl. Giddey, *Die colorimetrische Bestimmung (Biuretreaktion) von Eiweißstickstoff*. Eiweißlg. wird mit NaOH u. CuSO₄ versetzt, dann wird von überschüssiger Cu(OH)₂ abzentrifugiert u. von der klaren Lsg. die Extinktion ermittelt. Das BEERSche Gesetz ist erfüllt, d. h. es herrscht Proportionalität zwischen der Extinktion u. dem N-Gehalt. Nach Ermittlung einer Eichkurve ist es möglich, N-Best. ohne Vergleichslsgg. durchzuführen. Ein Vgl. der nach dieser Meth. gefundenen N-Werte mit den nach KJELDAHL ermittelten Werten erlaubt die Best. des Nichteiß-N. Die Genauigkeit beträgt ca. 2% u. die Empfindlichkeit 0,1 mg Eiweißsubstanz. (Helv. chim. Acta 31. 1879—84. 15/10. 1948. Genf, Univ., Labor. chim. pharmaceut.) 102.5692

I. M. Korenman, *Zur Theorie der organischen Reagenzien*. III. Mitt. *Untersuchungen der Biuretreaktion*. (II. vgl. C. 1948. II. 1327.) Es werden für das Zustandekommen der Biuret-Rk. 13 Atomgruppierungen gefunden, die nur den aliph. Verbb. angehören. Trotz verschied. Atomgruppierungen haben alle das Gemeinsame, daß die Gruppierung mit Cu

einen Sechser- oder Fünfering bildet, in welchem einige Atome durch andere ersetzbar sind. Die Anzahl u. Lage von Doppel- (auch dreifachen) Bindungen hindert das Zustandekommen der Rk. nicht. Notwendig scheint die direkte Verb. des Metalls mit 2 N-Atomen zu sein (11 Varianten), in 2 Fällen allerdings ist ein N durch O ersetzbar. Die Entstehung einer NH₂-Gruppe durch tautomere Umwandlung findet überwiegend statt (12 Varianten), nur in einem Falle ist die NH₂-Gruppe durch OH ersetzt. Es läßt sich eine gewisse Ähnlichkeit der Biuret-Rk. mit den Rkk. der Dioximgruppe aufzeigen. Es werden auch Strukturformeln einiger innerkomplexer Salze angegeben u. begründet, wie auch die Fälle angeführt, in denen beim Ersatz eines H auch nur einer NH₂-Gruppe durch Arylradikale, NO₂, COCH₃ u. a. die Fähigkeit der Verb. zur Biuret-Rk. verloren geht, jedoch bei bestimmten Fünferingen selbst Aryleintritt nicht die Rk. beeinträchtigt, was noch weniger beim Ersatz der H-Atome in der CH₂-Zwischengruppe erfolgt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 52—62. Jan./Febr. 1948. Gorki, Staatl. Univ., Labor. für Mikroanalyse des Inst. für Chemie u. Lehrstuhl für analyt. Chemie.) 261.5692

J. Trevor Davies, Sublimation. New York: Macmillan. 1948. (152 S.) \$ 1,75.

—, Analytical Chemistry and Chemical Analysis. Proceedings of the International Congress on Analytical Chemistry, Utrecht 1948. New York, Amsterdam, London, Brüssel: Elsevier Pub. Co. 1948. (438 S.) \$ 2,—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

R. Walter, *Nichtmetallische Werkstoffe für Laboratorium und Industrie in Amerika*. Übersichtsbericht über die Entw. u. die Fortschritte auf dem Gebiet nichtmetall. Werkstoffe in den USA. Behandelt werden die Kunststoffe, Gummi u. synthet. Gummi, Kohlenstoff u. Graphit, Glas, keram. u. hochschm. MM., sowie Holz u. Fasern in ihrer Anwendung als Baustoffe für Labor. u. Industrie. Die im Handel befindlichen Erzeugnisse werden unter Angabe der Markenbezeichnung, der Hersteller, der Eigg., des Verwendungszwecks u. der Vorteile kurz beschrieben. — 35 Literaturzitate. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 326—30. Dez. 1948.) 104.5810

K. S. Meyer, *Einige praktische Hinweise auf die industrielle Filtration*. Vf. bespricht Probleme des Filtrierens, bes. bei Vorliegen gelatinöser oder faserähnlicher Verunreinigungen. Die Art der Schichtenbildung im Filterkuchen u. ihr Einfl. auf Filtriergeschwindigkeit u. Länge der Betriebsperiode eines Filters werden erläutert. Des weiteren wird der Einfl. der Anwendung von Druck sowie des Zusatzes von Filterhilfsstoffen beschrieben. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 5—8. Jan. 1949.) 212.5830

W. S. Norman, *Übergangsprozesse bei turbulenter Strömung mit besonderem Hinweis auf die Arbeitsweise von Füllkörperkolonnen*. Theoret. Betrachtungen zur Dynamik beim Durchströmen von Füllkörpersäulen sowie Mitt. von Versuchsergebnissen bei der Verdampfung von W. u. bei der Absorption von NH₃ u. SO₂ in Wasser. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wird die Eignung von Füllkörpermaterialien beurteilt. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 42—53. Jan. 1949.) 212.5846

E. O. Mattocks, *Sicherheitsvorschriften für Flüssiggas*. Zus. u. physikal. Eigg. der Flüssiggase. Vorschriften für die Ausführung von Transportbehältern u. Rohrleitungen. Sicherheitsventile, ihre Berechnung u. Konstruktion. Maßnahmen gegen Brandgefahr bei Flüssiggasanlagen. (Amer. Gas Assoc. Monthly 31. 30—33. 48. Febr. 1949. Bartlesville, Okla.) 252.5848

William R. Sprigel, *Industrial Management*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons. 1947. (656 S. m. Abb.) \$ 5,—.

III. Elektrotechnik.

L. J. Berberich und Raymond Friedman, *Stabilisation von chloriertem Diphenyl in Papierkondensatoren*. Zu den bisher bekannten 6 Klassen von Stabilisatoren (I) (Chinone, nitroaromat. Verb., Maleinsäureanhydrid u. -deriv., S oder Se, Salze einer starken Base mit einer schwachen Säure, Säuren durch Adsorption, Niederschlagen oder Basenaustausch beseitigende Substanzen), deren Zusatz zu dem als Imprägnierungsmittel verwendeten chlorierten Diphenyl (II) die Lebensdauer von mit II getränkten Papierkondensatoren mit Al-Folien um das 10fache oder mehr verlängert (bei Wechsel- mehr als bei Gleichstrom), werden 2 weitere sehr wirksame hochlösl. Verb. angegeben: arom. Azoverbb. u. Diketone, unter denen zum erstenmal Azobenzol u. Benzil genannt sind. Versuchsanordnung zur Messung der Lebensdauer vgl. BERBERICH, FIELDS u. MARBURY (Trans.

Amer. Inst. Elec. Engr. 63. [1944.] 1173). Tabellen u. Kurven (Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer, Leitfähigkeit) s. Original. Die n. kurze Lebensdauer ist bedingt durch das Auftreten von Spuren an HCl aus II, die mit dem Al der Folie AlCl₃ bilden, welches wiederum die weitere Zers. von II katalysiert, bes. bei Temp. von 70—100°. Die Zugabe eines I hindert die Zers. durch seine Rk. mit dem entstehenden AlCl₃. Verss. an Al-Folien mit CCl₄ (die Zers. geht von Korrosionszentren [katalyt. akt. Punkten] aus) stützen gegenüber der von EGERTON u. MCLEAN (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38. [1946.] 512) gegebenen Erklärung des Mechanismus der I-Wrkg. (Ausblgd. einer Schutzschicht auf der Elektrodenoberfläche) die von Vff. vertretene Hypothese der Bldg. eines Koordinationskomplexes zwischen I u. AlCl₃. Auf Grund dieser Annahme durchgeführt Berechnungen, nach denen das Wachsen der Lebensdauer durch einen I proportional ist $\sqrt{1-konst.}$, geben ausreichende Übereinstimmung mit dem Experiment. (Ind. Engng. Chem. 40. 117—23. 14/1. 1948. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Laborr.) 432.5952

Karl Willy Wagner, *Der elektrische Durchschlag von festen Isolatoren*. Nach Vf. gibt es 2 Arten von Durchschlag (I). Der *Wärmedurchschlag* (II) entsteht nach Verss. mit stufenweiser Spannungssteigerung u. der erzeugten JOULEschen Wärme (bei Wechselspannung zusätzlich Wärmezeugung durch dielektr. Verluste) durch die nicht durch Materialfehler bedingte Ausblgd. sogenannter „heiße Stellen“ (hot spots). Bei Gleichgewicht zwischen erzeugter u. abgeführter Wärme erfolgt kein I. Ein I bedeutet ein Labilwerden des thermisch-elekt. Gleichgewichts. Unter dieser Annahme wird eine Formel abgeleitet, nach der die I-Spannung $U_{d0} \sim \sqrt{d}$ (d = Plattendicke) ist. — Unterhalb einer krit. Plattendicke erfolgt der rein *elekt. Durchschlag* (III) (durch starke Felder, die nur kurze Zeit wirken u. demnach keine nennenswerte Erwärmung bewirken) mittels einer Art Stoßionisierung. Nach einem mathemat. Ansatz von ROGOWSKI (Arch. Elektrotechn. 13. [1924.] 153) gilt in diesem Bereich (sehr dünne Plättchen) $U_{de} \sim d$. — Für Wechselspannung greift Vf. auf Ergebnisse von P. PERLICK (Arch. elektr. Übertragg. 2. [1948.] 174) zurück mit folgenden Ergebnissen: Bei III ist U_d unabhängig von der Frequenz ν , maßgebend für I ist der Höchstwert der Wechselspannung, dieser stimmt überein mit der I-Spannung bei Gleichspannung. Bei II sinkt U_d mit wachsendem ν (um so schneller, je höher die dielekt. Verluste), maßgebend für I ist der Effektivwert der Wechselspannung. Es ist $U_d = U_{de} \sqrt{1 + \omega \tau}$ (τ eine Art Zeitkonstante für Isolierstoffe). Der Übergang von II zu III bei Übergang zu niedrigerem ν u. tiefer Temp. (U_d wird unabhängig von ν u. Temp.) wird durch zahlreiche Kurven (I-Feldstärke gegen Temp.) veranschaulicht. (Arch. Elektrotechn. 39. 215—33. Dez. 1948. Friedrichsdorf i. Tannus.) 432.5976

J. J. A. Ploos van Amstel, *Kleine Selenventile*. Nach einer kurzen Übersicht über den Aufbau u. die Eigg. von Se-Ventilen berichtet Vf. über drei neue, bei PHILIPS entwickelte Ventile u. ihre hauptsächlichsten Anwendungsgebiete. (Philips' techn. Rdsch. 9. 267—76. 1947/48.) 110.5978

W. P. Maschowetz und A. S. Ljandress, *Der Einfluß von Beimengungen in der Pb-Sb-Legierung auf die Funktion der Gitter des Bleiakкумуляtors*. 2. Mitt. *Untersuchung der Kinetik der Korrosion*. Platten aus Pb-Sb-Legierungen werden als negative Elektroden positiven PbO₂-Platten gegenübergestellt; aus Messungen der Stromstärke folgt, daß reines Pb korrosionsfester ist als Sb-Legierungen. Um die Wrkg. von Ag, Zn u. As als Zusätzen genau zu beobachten, war die Meth. nicht empfindlich genug. Immerhin läßt sich sagen, daß Ag eine Schutzwrkg. ausübt, Bi dagegen u. noch mehr Zn die Korrosion verstärken. Wie weit die Korrosion der Oberfläche bei der Ladung fortschreitet, läßt sich — wenigstens qualitativ — mittels des Abscheidungspotentials des H₂ nach der Entladung bestimmen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 441—47. Mai 1948. Staatl. wiss. Forschungsinst. für Akkumulatoren.) 496.5984

W. P. Maschowetz und W. N. Fatejewa, *Der Einfluß von Beimengungen in der Pb-Sb-Legierung auf die Funktion der Gitter des Bleiakкумуляtors*. 3. Mitt. *Überspannung des Wasserstoffs an den Legierungen und Überspannung des Sauerstoffs an den oxydierten Legierungen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Ein Zusatz von 5,72% Sb zum Pb der negativen Platte erniedrigt die Überspannung des H₂ um 0,1 Volt, Zusätze von Zn noch stärker, solche von Ag oder Bi dagegen schwächen die Wrkg. des Sb. Die Erniedrigung der Überspannung beträgt 0,24 Volt, wenn auch die positive Platte aus derselben Pb-Sb-Legierung besteht, weil das von der Anode zur Kathode wandernde Sb den Effekt verstärkt. Zusätze von Zn, Ag u. Bi verändern dieses Ergebnis nur unwesentlich. Anod. Oxydation der Elektroden bewirkt, wie die Messung der Überspannung von O₂ zeigt, eine Vergrößerung der Oberfläche der Pb-Elektrode um das 75fache, der Pb-Sb-Elektrode um das 120—150fache, daher ist letztere weniger korrosionsfest, was schon in der vorst. referierten Arbeit auf andere Weise

gezeigt wurde. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 448—55. Mai 1948. Staatl. wiss. Forschungsinst. für Akkumulatoren.) 496.5984

H. A. Klasens und W. de Groot, *Die Lichtemission der Röntgenschirme*. Übersicht über die verschied. Verwendungsarten der Leuchtschirme in der Röntgenologie. Es werden die Faktoren besprochen, welche die Helligkeit eines Durchleuchtungsschirmes oder die Schwärzung eines mit Hilfe einer Verstärkungsfolie erhaltenen photograph. Bildes bestimmen. Es sind dies 1. die Absorption der Röntgenstrahlen im Schirm; 2. die Umwandlung absorbierter Röntgenenergie in Energie schneller Elektronen, die in der Schirmmasse gebildet werden; 3. die Umwandlung dieser Elektronenergie in Lichtenergie oder in photograph. wirksame Strahlung; 4. die Lichtabsorption u. Lichtstreuung im Schirm u. 5. die Selektivität des Auges oder der photograph. Schicht des Films im Zusammenhang mit der spektralen Verteilung des ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes. Bestimmt wurde die optimale Dicke für Durchleuchtungsschirme u. für Verstärkungsfolien u. untersucht, welche Lumineszenzstoffe am zweckmäßigsten zu benutzen sind. Gefunden wurde, daß bei Verwendung niedriger Röhrenspannung (< 70 kV) ZnS-Schirme zu Verstärkungszwecken eine bessere Eignung besitzen als CaWO₄-Schirme. (Philips' techn. Rdsch. 9. 321—29. 1947/48.) 110.5988

William E. Forsythe and Elliot Q. Adams, *Fluorescent and Other Gaseous Discharge Lamps*. New York: Murray Hill Books, Inc. 1948. (292 S.) \$ 5,—.

IV. Wasser. Abwasser.

H. Peter, *Die neue Grundwasserfassung „Ruspille“ der Stadt Sierre (Kt. Wallis)*. Ergebnisse von 2 Sondierbohrungen. Pumpversuche. Ergebnisse der chem. Wasseruntersuchung. In bakteriolog. Hinsicht ist das W. als sehr gut zu bezeichnen. Grundwasserfassung. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 29. 97—103. Mai 1949. Zürich-Bern.) 252.6012

T. I. Wechotko, *Die Entfernung von Eisen und Mangan aus wäßrigen Lösungen*. Umfangreiche Verss. ergaben, daß Mn bei Koagulation des W. durch Ferriverb. u. einem pH-Wert von 8,5—9 gefällt werden kann; Mn⁺⁺-Salze können auch mit Hilfe organ. Na-Permutite filtriert werden. Die Adsorption von Mn⁺⁺ (u. auch von Ca⁺⁺) verläuft sehr schnell; dabei adsorbiert 1 kg Permutit 7,6 g Mn. Fe, vorwiegend als FeCl₃ auftretend, reagiert kaum mit Na-Permutit. Daher ist es zweckmäßiger, das W. mit Al₂(SO₄)₃ von Fe zu reinigen u. dann die Mn-Reste durch Na-Permutit zu beseitigen. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 21. 1282—92. Dez. 1948.) 496.6016

C. F. Franzen, *Kesselschäden infolge mangelhafter Speisewasserpflege*. Ölhaltiges Kesselwasser verursacht Kesselschäden, wenn Kesselsteinablagerungen die Temp. beheizter Flächen soweit erhöhen, daß das in den Ablagerungen enthaltene Öl verkockt u. die Ablagerungen damit auch bei verstärktem Phosphatzusatz unauflösl. macht. Hoher O₂-Geh. des Speisewassers verursacht starke Korrosionsschäden, u. zwar als winzige, punktförmige Narben bei schwachem, als tiefe, kraterförmige Gruben bei starkem O₂-Angriff (Lochfraß). Die poekennarbigten Korrosionsgruben in der Höhe des n. Wasserstandes sind Stillstandskorrosionen, die sich bei Sattdampfkesseln durch Halten der abgestellten Kessel unter Vakuum u. bei Heißdampfkesseln durch Erhöhen der Kesselwasseralkalität vermeiden lassen. Saures W. erhöht die Aggressivität des O₂, während Säuren bei völliger Abwesenheit von O₂ keine Korrosionen hervorrufen. Lochfraß kann durch Eindringen von Chloriden bei der Spaltung des MgCl₂ in seewasserhaltigen Speisewässern entstehen, wenn nicht für völlige Neutralisierung der Salzsäure gesorgt wird. Unterstützt wird das Fortschreiten des Chlorid-Lochfraßes durch die Eig. des FeCl₃, wasserlösl. zu sein, so daß sich keine schützenden Oxydschichten bilden können. (Z. Verdsch. Ing. 91. 7—8. 1/1. 1949.) 112.6020

J. Wittmann, *Die Klärung der Abwässer in der Textilindustrie*. Besprochen wird die Analyse des Abwassers einer Textilfabrik sowie deren Kläranlage. Auch auf das Klären gefärbter Abwässer wird eingegangen. Ferner findet noch eine biol. Anlage (Tropfkörper mit Rinneneinteilung) Erwähnung. — 2 schemat. Darstellungen von Kläranlagen. (Melliand Textilber. 30. 311—12. Juli 1949.) 104.6042

J. Bijker, *Messung des Chloridgehaltes von Flußwasser mit einem selbstregistrierenden Leitfähigkeitsmesser*. Es wird ein selbstregistrierender Leitfähigkeitsmesser, wie er vom Rotterdamer Wasserwerk benutzt wird, beschrieben. Die Bedeutung dieses Instrumentes für die Wasserversorgung wird gezeigt. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 628—34. Dez. 1948. Rotterdam, Wasserwerk.) 381.6054

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

René Lecuir, *Die Rolle der Benetzungserscheinungen in der keramischen Industrie.* Im Anschluß an frühere Unterss. des VI. über die Orientierung der Tonteilchen beim Strangpressen wird der Einfl. der Entlüftung auf den erforderlichen Preßdruck untersucht. Dabei ergibt sich, daß dieser mit dem jeweils vorhandenen Luftdruck (0—760 mm Hg) stetig (aber nicht linear) ansteigt. Es kann gezeigt werden, das dies auf den Einfl. des Wasserdampfpartialdruckes zurückzuführen ist; denn ein Ersatz des W. durch Paraffinöl als Dispersionsmittel ergibt, daß in diesem Fall das Vakuum den Preßdruck nicht erniedrigt, während andererseits eine mehrmalige Wiederholung des Preßvorganges mit W. als Suspensionsfl. analog wie Entlüftung wirkt. Der unter dem Einfl. des Vakuums gebildete Wasserdampf verdrängt die an den Tonteilchen adsorbierten Gase u. führt so zu einer gründlicheren Benetzung u. damit erhöhter Plastizität. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci 226. 347—49. 26/1. 1948.) 116.6160

John L. Lannan, *Praktische Verarbeitung von TitanemalLEN direkt auf Titanstählen.* Prakt. Verss. mit Ofen- u. Heizplatten u. dergleichen. Stufen des Emailierprozesses: Beizen, Spritzauftrag, Trocknen, Brennen Verunreinigungen, Staub u. Kratzer sind von den zu emailierenden Flächen fernzuhalten. Brennen bei 1530° F (832,3° C) während 4 Minuten. Auf Emailierfehler u. ihre Beseitigung wird hingewiesen. (Better Enamel. 19. Nr. 11. 6—7. 26—27. Nov. 1948. Westinghouse Electric Corp.) 253.6174

G. H. Spence-Strong, *Entfernen von Emailleüberzügen.* Die Sandstrahlmeth. zeigt nicht die Nachteile der chem. Verf., doch ist dabei darauf zu achten, daß ein Werfen der Bleche vermieden wird. Geschmolzene Alkalien wirken rascher, sind aber teurer u. etwas gefährlicher als gelöste u. bei Pb-haltigen Emailen wegen der Möglichkeit der Verbleiung nicht anwendbar. Säurebeizung läßt sich durch Anwendung von Inhibitoren verbessern u. gibt in Verb. mit nachfolgender Sandstrahlung bei nicht säurefesten Emailen günstige Ergebnisse. (Better Enamel. 19. Nr. 6. 26—27. Juni 1948. Baltimore, Md., Pemco Corp.) 253.6174

H. Jebens-Marwedel, *Mikroskopischer Einblick in Schmelzvorgänge des Glases.* Bei (Vgl. C. 1949. I. 922) mkr. Unters. an gefärbten Glasschmelzen zeigt sich, daß Raumteile von geringerer Oberflächenspannung durch mol. Sog in Form capillarer Strömungsfäden in die Flüssigkeitsunterlage eindringen. Sie nehmen dabei eine fortschreitende Aufspaltung der Unterlage vor, die dadurch nahe der Oberfläche spontan in eine wabenförmige Zellstruktur zerlegt wird. Dieser, der echten Lsg. durch Diffusion vorausgehende Vorgang fördert die Homogenisierung der Schmelze. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 303. Nov. 1948.) 116.6210

A. Smekal, *Neuere Erkenntnisse über mechanische Eigenschaften des Glases.* Hinweis auf die Notwendigkeit einer molekulartheoret. Betrachtungsweise für das Verständnis der mechan. Eigg. des Glases. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 303. Nov. 1948.) 116.6210

—, *Gegen hohe Temperaturen widerstandsfähige Überzüge auf Molybdän.* Zur Erhöhung des Widerstandes von Mo gegen Oxydation, die schon weit unter seinem F. einsetzt, bestreicht man die Oberfläche mit einer Paste, die 94% Zirkonoxid enthält, u. brennt sie bei 2150° F ein. Das Mo wird dadurch für die Herst. von Düsen in Gasturbinen, von Pitotrohren, Thermoelementen u. Raketendüsen von einer Lebensdauer von 5—45 Min. bei 3000° F verwendbar. (Ceram. Age 52. 312—13. Dez. 1948.) 121.6222

—, *Bodenplatten aus Magnesiumoxychlorid. Österreichischer calcinierter Magnesit als Rohstoff.* Hierüber berichtete Dr. H. REISCH von den VEITschen Magnesitwerken/Wien auf einem Treffen in London. Für England mit seiner erheblichen Schiffbauindustrie sind Platten aus Magnesiumoxychlorid infolge ihrer großen Feuerbeständigkeit u. der Holzknappheit von großer Bedeutung. Bei Verwendung von Magnesit aus Oberdorf/Österreich zeigen die Platten wegen hoher Volumenbeständigkeit kein Ribbildungen u. Verwerfungen (Schwund 0,1% im Gegensatz zu griech. oder jugoslaw. Magnesit mit ca. 0,5%). Die etwas längere Erhärtezeit wird durch die ausgezeichnete Härte der fertigen Platten ausgeglichen. Die Erhärtezeit kann durch Zumischen von 10—30% eines amorphen Magnesits beträchtlich herabgesetzt werden. Dies Verf. wird bes. in Frankreich angewandt. (Chem. Trade J. chem. Engr. 123. 613—14. 26/11. 1948.) 384.6236

V. Vandenbosch, *Polarographisch bestimmbare Mengen einiger Bestandteile des Glases.* VI. hat eine neue Bestimmungsmeth. für folgende Bestandteile von Glas ausgearbeitet: Na u. K zusammen, Ca, Ba, Al, Pb, Zn. Zunächst wird das Glas in HF u. HClO₄ gelöst. Die Alkalimetalle werden bei Anwesenheit von (CH₃)₄NOH u. H₃PO₄ bestimmt. Ba bei Anwesenheit von (CH₃)₄NOH allein. Ca wird als Oxalat abgeschieden, zu Chlorid umgesetzt u. bei Anwesenheit von (CH₃)₄NOH bestimmt. Al wird in einer Lsg. vom p_H = 3 u. in

Anwesenheit von LiCl u. Dimethylgelb polarographiert. Zn wird bei Anwesenheit von NH₄Cl bestimmt, Pb bei Anwesenheit von NH₄Cl u. Methylrot. Die gegenseitige Beeinflussung aller ein Glas bildenden Elemente wird besprochen. Schließlich wird die Übereinstimmung zwischen der gravimetr. u. polarograph. Meth. gezeigt. (*Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 2. 566—83. Dez. 1948. Löwen, Belgien, Univ., Labor. f. Analyt. Chem. u. Mineralogie.) 381.6242

J. M. Zander und J. H. Terry, *Quantitative spektrographische Analyse von pulverförmigen keramischen Materialien*. Die zur Herst. der Probe erforderlichen Materialien werden bis auf 0,01 g abgewogen, im Achatmörser mit dem Flußmittel u. dann mit Graphit innig verrieben u. anschließend briktetiert. Die Brikketts der zu untersuchenden Probe u. des Standards werden als obere Elektrode so eingesetzt, daß der Funken in der Mitte der Fläche überspringt u. die Spektren beider im Bereich von 2150—4370 Å abwechselnd mittels 1,5 m-Gitterspektrographen aufgenommen werden. Am entwickelten Film wird das Intensitätsverhältnis spezif. Linienpaare nach der Meth. des inneren Standards ermittelt u. aus den Arbeitskurven die prozentuale Konz. der Elemente errechnet. Korngröße des Untersuchungsmaterials wird durch Siebanalyse festgelegt. Mischung, Verreiben u. Brikkettieren von Probe u. Standard erfolgen unter genau gleichen Bedingungen. Die erzielte Genauigkeit von ca. 0,5—5% genügt für Kontrollzwecke. — 6 Literaturzitate. (*Better Enamel* 19. Nr. 1. 6—9, 35. Jan. 1948. Chicago, Vitreous Enamel Product Co.) 253.6248

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Loren C. Hurd**, Jenkintown, Allen J. Vander Weyden und **James D. Stroupe**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Trübungsmittel*. Zirkonsand wird durch Schmelzen mit NaOH aufgeschlossen, worauf Na-Silicat durch Waschen mit W. entfernt u. ZrO₂ durch Hydrolyse gefällt wird. Dieses ZrO₂, welches noch 0,1—33% SiO₂ u. 0,1—4% Fe (als Fe₂O₃ gerechnet) enthalten kann, wird in Ggw. von 0,25—5,0% Li₂O (angewendet in Form von Li₂CO₃) durch Erhitzen auf 600—950° in die monokline Krystallform übergeführt u. nach dem Abkühlen gepulvert. Das Prod. wird als Trübungsmittel für keram. Glasuren u. Emails sowie als Pigment verwendet. (*A. P.* 2 455 123 vom 10/9. 1946, ausg. 30/11. 1948.) 834.6175

Eastman Kodak Co., übert. von: **Kuan-Han Sun**, Rochester, N. J., V. St. A., *Fluorboratglas mit guten optischen Eigenschaften* aus 45—90% B₂O₃, 1—28% La₂O₃ u. 1—31% Fluoriden. Es können auch in gewissem Umfange Oxyde von Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Ti, Th u. Ta zugegen sein. Z. B. erhält man ein Fluorboratglas mit einem ABBE-Wert zwischen 54 u. 68 u. einem n_D-Wert > 2,2—0,01 ν aus 20—53% B₂O₃, 7—60% La₂O₃, 0—31% ThO₂, 0—40% CaF₂, 0—40% SrF₂ u. 0—50% BaF₂, wobei die Gesamtsumme aller Fluoride nur 0—50% betragen soll. Zur Herst. der Schmelze ist es wichtig, daß die Fluoride nicht in Mischungen eingeführt werden, die Stoffe enthalten, die Wasserdampf oder andere Gase entwickeln (Borsäure). Man erhitzt z. B. Borsäure mit den Oxyden (La₂O₃) zunächst bei niederen Temp. (250°) 10—20 Std., so daß jede Spur W. erst ausgetrieben wird. Dann erst werden die Fluoride beigemischt, u. die Gesamt Mischung wird bis zur völligen Klarheit der Schmelze in einem Platintiegel bei 950—1290° geschmolzen. (*A. P.* 2 456 033 vom 9/2. 1946, ausg. 14/12. 1948.) 800.6211

Whiting Co., Harvey, übert. von: **William C. Cress**, Chicago, Ill., V. St. A., *Feuerfeste Mischung als Ofenfutter in metallurgischen Öfen*. Zur Herst. des Ofenfutters findet eine feuerfeste SiO₂-Mischung Verwendung, die in gewünschter Dicke eingerammt u. dann zur Bldg. des Futters erhitzt wird. Die Mischung besteht aus 50% Ganister (3/8 in.), 30% Ganister (1/8 in.), 14% „Ottawa“-Kieselsäurepulver (< 140-Maschensieb) u. 6% „Western“-Bentonit (90% < 5 μ). Das innig mit 6 1/2—7 1/2% W. vermischte Material wird in aufgesetzten, zusammenlegbaren Formen mit einem pneumat. Hammer in einer Schichtdicke von 4—14 in. eingerammt. Nach dem Trocknen der Ramm Schicht wird 25 Std. heiße Luft durch den Ofen geblasen, dann wird langsam angewärmt u. schließlich gleichmäßig 4—12 Std. auf Rotglut erhitzt. Dabei schm. Bentonit (2390—2462° F) u. reagiert mit dem SiO₂-Mehl u. den anderen feinen SiO₂-Teilen in der Mischung u. bildet so das Bindemittel für die größeren Ganisterstückchen. Es wird so eine gänzlich gleichmäßige Futterpackung von höchster D. u. frei von größeren Hohlräumen erhalten. (*A. P.* 2 461 146 vom 5/2. 1945, ausg. 8/2. 1949.) 800.6223

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Gerhard Trömel, *Entwicklung der Phosphat-Düngemittel und ihre Bedeutung für die Stahlerzeugung*. Überblick. (Stahl u. Eisen 69. 408—09. 9/6. 1949.) 112.6282

Otto Engels, *Bodenuntersuchungen und Düngungsmaßnahmen*. Abnahme der Leistungsfähigkeit unserer landwirtschaftlichen Nutzfläche, Düngermangel u. Nahrungs-

mittelnot sind Tagesfragen, die den Praktiker ernsthaft beschäftigen müssen. Eine Ertragssteigerung ist nur möglich, wenn die Böden wieder gesunden, d. h. wenn die chem., physiol. u. biol. Eig. so untereinander abgestimmt sind, daß die Pflanzen ihre optimalen Lebensbedingungen vorfinden. Der Landwirt sollte mehr Gebrauch machen von den Untersuchungsstationen, damit er die wenigen Düngemittel den Böden zuleiten kann, die den größten Erfolg versprechen. Vf. führt die Untersuchungsmethoden an, die heute allg. angewandt werden. (Kurzbriefe Ernähr. Landwirtschaft. 1948. A II 6 Bl. 11—14. Mai. Speyer, Landw. Versuchsstation u. Chem. Untersuchungsanstalt.) 280.6300

L. B. Stepanjan, *Die kombinierte Behandlung von Weinbergen gegen Milbe und Oidium*. Vf. schlägt die Behandlung der Reben mit einem Gemisch von Kalkmilch, Schwefelblumen u. CuSO_4 vor. Da diese Spritzung durch Regen abwaschbar ist, empfiehlt Vf. weiter die Verwendung von Na-Polysulfiden anstatt Schwefelblumen. Gegebenenfalls kann man auch Ca-Polysulfid anstatt Na-Polysulfid verwenden. S wird mit Kalkmilch angesetzt, in der Folge wird vom Nd. abgegossen u. die Fl. mit CuSO_4 versetzt. Letztere Fl. (genannt *Miket*) hat sich bei der Spritzung sehr bewährt. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 9. 32—34. Sept. 1948.) 423.6312

H. Polster, *Die Methoden der Sommerbekämpfung des Fichtenborkenkäfers unter Berücksichtigung des Knüppeldämpfverfahrens*. Bei der Sommerbekämpfung des Borkenkäfers ist die Anwendung von Kontaktgiften im Gifttränkungs- u. Giftfangbaumverf., die beide auf ein Entrinden nach der Begiftung nicht verzichten können, noch unbefriedigend. Vf. geht dann auf das von ihm in Zusammenarbeit mit ZIEGER entwickelte Knüppeldämpfverf. ein, das eine 100%ig. Vernichtung des Borkenkäfers garantiert. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 361—63. 1/12. 1948. Tharandt.) 434.6312

Kurt Gräfe, *Ein Versuch zur Engerlingsbekämpfung mit chemischen Mitteln*. Frühere Engerlingsbekämpfungen mit CS_2 , Bzn. oder Senföhl hatten keinen durchschlagenden Erfolg. Bei neuen Verss. mit DDT- u. Hexa-Mitteln hat sich eine 1%ig. Spritz-Verindal-Lsg. (in W. aufzuschwemmendes weißes Hexapulver) am besten bewährt. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 3. 20—21. 15/1. 1949. Eberswalde, Inst. für Waldschutz.) 434.6312

Irving Hill, Justin D. Hill und Walter Nelson, übert. von: Elsbeth Hill-Cowkill, Louisville, Ky., und Margaret Hill-Ravendal, Washington, D. C., V. St. A., *Verbesserung des Pflanzenwachstums*. Die Beete werden mit Streifen von asphaltimprägniertem Material umgeben, die im Boden stecken u. tiefer hinabreichen als die tiefsten Wurzeln der darauf wachsenden Pflanzen. Die Streifen bestehen aus 3 Lagen Papier, Pappe, Textilmaterial usw., von denen der mittlere zwecks Lüftung des Bodens wellpappeartig gefaltet ist. (A. P. 2 436 770 vom 4/9. 1943, ausg. 24/2. 1949.) 805.6305

* Aurora aetheryar és vegyészeti R. T., *Pflanzeninsekticid*. Z. B. werden 0,5 kg Alaun in 100 Liter W. gelöst u. dann 2 kg neutrales oder bas. Zinkacetat (I) zugegeben. Zusatz von Melasse erhöht die Klebwirkung. In Trockenform (aus 40% I u. 60% Kaolin in feinsten Verteilung) wird das Mittel gegen Peronospora vorgeschlagen. (Ung. P. 138 326, ausg. 1/4. 1948.) 823.6313

* American Cyanamid Co., *Herstellung von Magnesiumcyanid*. 1,93 (Teile) Mg werden nach u. nach zu einer Lsg. von 4,75 HCN in 250 fl. NH_3 bei -30° unter dauerndem Rühren innerhalb von $3\frac{1}{2}$ Stdn. zugesetzt, wobei das Vol. der Lsg. durch Zugabe von NH_3 konstant gehalten wird. Das ausgeschiedene $\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ wird abfiltriert, mit 100 fl. NH_3 gewaschen u. 3 Stdn. im Vakuum auf 180° erhitzt, wobei 94,2%ig. $\text{Mg}(\text{CN})_2$ entsteht. An Stelle von Mg können auch Legierungen verwendet werden, doch entsteht dabei unreineres $\text{Mg}(\text{CN})_2$. Dieses wird als *Insektenvertilgungsmittel* verwendet. (E. P. 609 731, ausg. 6/10. 1948.) 805.6313

* Imperial Chemical Industries Ltd., Leslie J. Burrage und Cicely Williams, *Insekticid auf Benzolhexachlorid-Basis*. Durch Chlorieren von Bzl. im UV-Licht u. in Ggw. aromat. Disulfide wird ein Benzolhexachlorid mit erhöhtem Geh. an γ -Isomeren erhalten. Z. B. wird trockenes Cl in 1000 (Teile) Bzl. u. 1 Dibenzyldisulfid bei $40-45^\circ$ unter Bestrahlen mit Hg-Dampflicht eingeleitet. Hierbei sollen 10 Liter Cl in 1 Stde. durch 1 Liter Bzl. gehen, bis die Rk. beendet ist. Nach der Dampfdest. des Bzl. wird der Rückstand getrocknet. Der Geh. an γ -Isomeren beträgt nach den Toxizitätsbestimmungen 15,2—25,6%. (E. P. 607 326, ausg. 30/8. 1948.) 823.6313

Pennsylvania Salt Mfg. Co., übert. von: Adrian C. Smith, Philadelphia, Pa., und Julian L. Staubly, Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Herstellung von DDT*. Aus Chloral (I) u. Monochlorbenzol (II) kann DDT bei Anwendung von HF als Katalysator mit höherer Ausbeute als mit dem üblichen H_2SO_4 -Katalysator hergestellt werden, da hierbei keine

inerten Sulfonate entstehen, außerdem kann HF restlos wiedergewonnen werden. HF wird als konz., mindestens 94%ig. wss. Lsg. angewandt. Das mol. Mengenverhältnis von HF:CCl₃CHO soll bei der Rk. ca. 10:1 bis 90:1 betragen, das von I:II mindestens stöchiometr. sein oder bis zu 1:4 gehen. Die Reaktionstemp. soll 40—85° betragen. Bei höheren Temp. nimmt die Ausbeute ab; diese steigt bei Anwendung von HF statt H₂SO₄ von 45,2 auf 49,2%. Als Ausgangsprod. können auch I-Hydrat u. I-Alkoholat verwendet werden. (A. P. 2 455 388 vom 14/7. 1944, ausg. 7/12. 1948.) 805.6313

Edmund Louis Worthen, Farm soils; their management and fertilization. 4th ed. New York: Wiley. 1948. (523 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 3/20.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

T. P. Colclough und I. S. Scott-Maxwell, *Entwicklungen in der Roheisenherstellung*. Behandelt werden die Entw. der Ofenprofile, die Aufbereitung der Rohstoffe, die Möllering u. das Arbeiten mit hohem Gasdruck an der Gicht u. mit O₂-angereicherter Wind. (J. Iron Steel Inst. 159. 186—92. Juni 1948.) 112.6400

Gerhardt Behrendt und Theo Kootz, *Zur Viscosität von Hochofenschlacken*. Mit einem sehr einfachen betriebstechn. verwendbaren Viscosimeter wurden Schmelzen untersucht, bei denen der Geh. an Al₂O₃, MgO, TiO₂ u. der Alkalien verändert wurde. Es zeigte sich, daß Al₂O₃ die Schlacken (genau wie SiO₂, nur etwas schwächer) im sauren Schlackenbereich versteift, dagegen im bas. Gebiet verflüssigt, daß MgO demgegenüber bes. saure Schlacken verd., im bas. Bereich dagegen die Schlacken versteift, wenn der Al₂O₃-Geh. niedrig ist. Der stark verflüssigende Einfl. der TiO₂ wiederum wird bei sauren Schlacken durch Anwesenheit von Al₂O₃ vermindert. Um bei niedrigsten Zusätzen möglichst gute Wirkungen zu erzielen, ist es zu empfehlen, TiO₂ u. MgO gemeinsam in ihren Gehh. zu steigern, für saure Schlacken jedoch den Al₂O₃-Geh. möglichst niedrig, im bas. Bereich dagegen auf Gehh. von 10% u. mehr einzustellen. Ein Alkalizusatz bei sauren Schlacken wirkt mehrfach stärker als CaO, der Verwendung steht jedoch der Mangel billiger hochalkalihaltiger Stoffe entgegen. (Stahl u. Eisen 69. 399—403. 9/6. 1949. Hamborn.) 112.6400

Karl Mathieu, *Über das Dehnverhalten einiger austenitischer Stähle bei tiefen Temperaturen*. Untersucht wurden 3 austenit. Stähle, u. zwar ein Cr-Ni-Stahl mit 0,1(%) C, 18,6 Cr u. 8,16 Ni, ein Cr-Mn-Stahl mit 0,15 C, 12,19 Cr, 17,62 Mn u. 0,2 Ta u. ein Mn-Stahl mit 0,28 C, 19 Mn, 1,2 Cr u. 0,7 Si. Es wurden Zerreiβvers. bei der Temp. der fl. Luft durchgeführt. Bei dem Cr-Ni-Stahl konnte eine Streckgrenze mit anschließendem ausgeprägtem Fließbereich beobachtet werden. Gleichzeitig durchgeführte magnet. Messungen ergaben, daß mit dem Fließen des Werkstoffes eine γ - α -Phasenumwandlung eng verknüpft ist. Der Cr-Mn-Stahl zeigte auch noch Ansätze für die Ausldg. einer Streckgrenze der Fließvorgang war aber bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei dem Cr-Ni-Stahl; in demselben Maße trat auch die damit verbundene Phasenumwandlung zurück. Bei dem Mn-Stahl konnte keine Streckgrenze gefunden werden, ebensowenig eine bes. auffallende Magnetisierungsänderung; der Stahl blieb fast vollständig unmagnetisch. Die mechan. Vorgänge werden durch eine erhöhte Verformbarkeit im Augenblick der Phasenumwandlung gedeutet. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 169—73. 1948. KWI für Eisenforsch.) 112.6410

E. Siebel und N. Ludwig, *Sonderstähle und Legierungen für hohe Temperatur*. Nach allg. Ausführungen über die Kurzzeit-Untersuchungsverf. zur Ermittlung der Dauerstandfestigkeit u. -streckgrenze wird ein Überblick gegeben über Stähle u. andere Legierungen mit Dauerstandfestigkeiten bis 800°. Besprochen werden hierbei auch ihre Korrosions- u. Zunderbeständigkeit. Ausführliche Schriftumsangaben. (Konstruktion 1. 13—26. 1949. Stuttgart, Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) 112.6410

E. G. Manken, *Gesichtspunkte bei der Aufarbeitung von Metallabfällen*. Nach kurzer Erörterung der Trennungsmöglichkeiten von Abfällen durch Sieben, magnet. Trennung, Sink- u. Schwimmaufbereitung, Flotation, chem. Methoden, Schmelzverf., oberflächliche Legierungsldg. durch Ablaufenlassen auf Flächen aus festem Metall (Tinning), Herst. von Zwischenlegierungen, Seiger- u. Oxydationsverf. wird auf die Trennung von Zinnlagerweißmetallen u. Messing aus einer Spänemischung beider Legierungen eingegangen. Laboratoriumsunters. lagen Späne aus einer Sn-Legierung mit 11,6(%) Sb, 5,1 Cu, 5,0 Pb u. 78,2 Sn u. aus Messing mit 2,6 Pb, 32,8 Zn u. 64,5 Cu zugrunde. Die Späne teilte man durch Sieben in 5 Kornklassen, mischte sie in verschied. Anteilen u. seigte die Mischung auf einem Herd mit schräger Sohle ab. Variiert wurde einer der folgenden Faktoren unter Beibehaltung der restlichen: Behandlungstemp. (380, 480, 580°), Korngröße, Mischungsverhältnis (Weißmetall- zu Messingspäne) u. Sohleineignung (4—15%). Das Er-

gebnis war unbefriedigend, u. zwar sowohl hinsichtlich der Menge an abgeseigertem Gut (im Höchstfall 81%) als auch bzgl. der Trennung der Bestandteile (der Cu-Geh. der abgeseigerten Legierung betrug 3—7%, während der Seigerrückstand 15—30% Sn u. 2—4% Sb enthielt. Bei einem in einem Siebbehälter ausgeführten Vers. (die Größe der Öffnungen u. die Höhe der Behandlungstemp. wurden variiert) erhielt man zwar hinsichtlich des Ausbringens an fl. Metall bessere Ergebnisse (bis 95%), die Metallverteilung ließ jedoch noch immer zu wünschen übrig. Einwandfreie Ergebnisse wurden erst erzielt, als man das Erhitzen des Behälters in einer geeigneten Fl. vornahm. Unter den zahlreichen Möglichkeiten führten nur 2 zu einem befriedigenden Resultat, nämlich Glycerin u. ein Mineralöl. Bei einem Behälter mit Öffnungen entsprechend dem eines 15-Maschen-siebes lag das Durchschnittsausbringen an fl. Legierung bei 99,72% (Grenzwerte 100 u. 99,42%). Die Zus. der getrennten Legierungen unterschieden sich nur unbedeutend von dem eingesetzten Gut. Günstige Ergebnisse wurden auch bei anderen Mischungen erzielt, z. B. von Sn-Legierungen mit Bronze, Al-Legierungen oder Zn-Legierungen oder von Pb-Legierungen mit Messing, Bronze oder Zn-Legierungen. Nach den Verss. wird betriebsmäßig in Südafrika seit 1939 u. in Indien seit 1945 gearbeitet, was zu einer erheblichen Ersparnis an Metallen, bes. an Sn geführt hat. (South African ind. Chemist 2. 148—52. 170—72. Aug./Sept. 1948.) 271.6420

A. P. C. Hollowes, *Das Verhalten von mit Phosphor desoxydiertem, Wismut enthaltendem Kupfer bei der Verarbeitung*. Es wird das Verh. bei der Warm- u. Kaltverarbeitung untersucht. Cu mit 0,1% Bi ohne As-Geh. wurde unter Laboratoriumsbedingungen gewalzt u. Cu mit u. ohne As-Geh. mit bis zu 0,01% Bi wurde zu Rohren u. Bändern betriebsmäßig verarbeitet. Bzgl. der Bi-Versprödung von desoxydiertem Cu ergaben hohe Bi-Gehh. keine Fabrikationsschwierigkeiten, wenn die Temp. der Warmformgebung oder der Wärmebehandlung vor der Kaltverformung hoch war oder wenn nach der Zwischenglühung abgeschreckt wurde. Die unschädliche Höhe des Bi-Geh. ist abhängig von der Art der Wärmebehandlung u. im geringeren Maße von der Stärke der Verarbeitung. Laboratoriumsverss. an Cu-Halbzeug zeigen, daß die Versprödung wieder auftreten kann, wenn die nachfolgende Warmbehandlung oder die Warmformgebungstemp. nicht die Höhe hatten, um Bi in einem harmlosen Zustand zu halten. (J. Inst. Metals 75. 1—18. Sept. 1948. London, British Non-Ferrous Metals Res. Assoc.) 310.6432

Steinar Foslie, *Mangansilicaterze in Ofoten*. Das untersuchte norweg. Erz hat folgende Zus. (%): 28 Magnetit, 43 Spessartin (Mn-Al-Granat), 16 Dannemorit, 5 Pyroxmangit, 4 Manganocalcit, 3 Quarz, 1 Apatit. Durch Magnetscheidung läßt sich ein unmagnet. Mn-Konzentrat mit 22% Mn gewinnen. Als Schmelzer sind die Roherze zu Fe-arm, für Spiegeleisen könnte es in Frage kommen, am besten erscheint eine Verwertung in der Darst. von Mn-haltigem Roheisen. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 8. 160—63. Dez. 1948.) 185.6436

R. G. Wilkinson, *Magnesium und seine Legierungen*. Rückblick auf den Fortschritt im Jahre 1947. Umfassende Schriftumsangabe. (Metallurgia [Manchester] 37. 133—36. Jan. 1948.) 112.6444

David W. Mitchell, *Die Löslichkeit von Eisen in flüssigem Magnesium*. Die Löslichkeit von Fe in fl. Mg ist zwar gering, jedoch merkbar. Die bei den Unterr. ermittelte Fe-Liquiduslinie steht in guter Übereinstimmung mit den veröffentlichten Experimentalangaben des Mg-Fe-Systems. Es wurde ein in der Fachliteratur noch nicht angegebenes eutekt. Gefüge bestimmt. Dieses Gefüge ist grundsätzlich nicht von dem bekannten üblichen Eutektikum verschieden, tritt jedoch nur unter gewissen Abkühlbedingungen auf. Es wird bestätigt, daß Mg unlösl. oder nur sehr schwach lösl. in festem Fe bei Temp. von 700—900° ist. Es wird nachgewiesen, daß eine peritekt. Rk., die eine Fe-Mg-Verb. erzeugt, nicht existiert. Die Mg-reiche Ecke des Mg-Fe-Zustandsdiagramms ist ein einfaches Eutektikum mit einer eutekt. Zus. von ca. 0,031% Fe. — Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 1. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2309, 1—9. Jan. 1948. Berkeley, Calif., Univ.) 310.6444

W. Eckardt, *Elektrolytische Herstellung von Zinkstaub*. Nach einem von der I. G. FARBENINDUSTRIE ausgearbeiteten Verf. wird zur elektrolyt. Herst. von Zn-Staub ein aus verd. NaOH mit 10 g Zn/Liter bestehender Elektrolyt benutzt. Höherer Zn-Geh. liefert zu groben Schlamm. Bei schwach Zn-haltigen Lsgg. wird der beste Zn-Staub erhalten. Die NaOH-Konz. ist ohne Einfluß. Die Temp. des Elektrolyten beträgt 30°. Die unlösl. Anoden bestehen aus Ni-Blech, die Kathoden aus Elektron oder Eisen. Die kathod. Stromdichte beträgt 12—15 Amp/dm². Stromausbeute 80—90%, Kraftverbrauch 3000 kWh/t. Das Zn wird auf den Kathoden als lose anhaftender Schlamm abgeschieden,

der von selbst abfällt oder durch Klopfen abgeschüttelt wird. Beschrieben wird ferner die Ausbildung der Elektrolysiergefäße. (Min. J. 231. 761—63. 1948. Referiert nach Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 22. Jan. 1949.) 118.6474

Rudolf Lindemann, *Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung*. Es wird eine Übersicht über die in der Ostzone durchführbaren zerstörungsfreien Prüf-Verf. (Magnetpulverprüfung, Röntgenprüfungen, Feinstruktur-Unterss., Strahlenschutzmessungen) gegeben. Die Prüfung mit Gammastrahlen, die Messung von Rißtiefen durch elektr. Spannungsmessungen u. die magnetinduktive Drahtseilprüfung läßt sich in der Ostzone wegen Fehlens der benötigten Geräte usw. zur Zeit noch nicht durchführen. Verschied. Ergebnisse durchgeführter Prüfungen werden an Beispielen erläutert. — Literatur. (Technik 4. 151—60. April 1949. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) 393.6480

Werner Bottenberg, *Betrachtungen zum Verschleißproblem*. Behandelt werden die Bedeutung des Verschleißproblems, die wichtigsten Verf. zum Prüfen des Verschleißvorganges, der Verschleiß von *Stahl*, *Stahlguß* u. *Grauguß*, die verschleißfesten Aufschweißlegierungen sowie die Aufgaben der Verschleißprüfung. (Neue Giesserei 36. [N. F.] 2. 39—45. Febr. 1949. Runderth.) 112.6480

Victor Scherrer und **Joseph W. Straley**, *Bedingungen für Dauerbruch bei weichem Stahl*. Es wurden Platten, die an beiden Seiten gekerbt waren, in einer Prüfmaschine unter Zugbeanspruchung zerrissen. Allo Brüche scheinen mit einer duktilen oder faserigen Struktur zu beginnen, jedoch zu einem Teil ist das Bruchbild mit einer Dauerbruchbeschaffenheit verknüpft, deren Ausdehnung von den Versuchsbedingungen abhängt. Die Ähnlichkeit mit dem Dauerbruch wird vergrößert, wenn die Platten an beiden Seiten scharf eingekerbt sind u. die Platten am Kerb sehr dick sind. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit in der duktilen Zone wird jetzt durch Funkenchronographen untersucht, sie ändern sich sehr stark zwischen ein paar hundert bis viele tausend Fuß/Sekunde. In der Dauerbruchzone scheinen die Geschwindigkeiten in jedem Fall größer zu sein als in der duktilen Zone. (Physic. Rev. [2] 74. 121. 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.) 417.6480

E. A. W. Müller, *Die Anwendungsgebiete der technischen Röntgen- und Gammadurchstrahlung*. Zusammenstellungen u. 186 Schrifttumsangaben. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 173—76. 15/4. 1949. Erlangen.) 112.6484

J. J. Trillet, *Röntgenaufnahmen und ihre Anwendung in der Metallographie*. Durch Auflegen von besonderen Filmen (LIPPMANN-Kodak) auf Schiffe von Metallen u. Kristallen werden durch Röntgenstrahlen bei Reflexion Mikrogefügeaufnahmen der obersten Schicht erhalten. Bei Durchstrahlungen ist bei Oxyd- u. Farbschichten eine Prüfung derselben möglich. (Rev. Métallurg. 46. 79—83. Febr. 1949. Centre Nationale de Recherche Sci.) 479.6484

W. H. Holcroft und **Edward C. Bayer**, *Kontrolle des Kohlenstoffgehaltes bei der Wärmebehandlung von Stahl in Schutzgas*. Das Verhältnis des CO-Geh. im Schutzgas zum Geh. an CO₂, bei dem sich der C-Geh. der Oberfläche des Stahls mit dem Gasgemisch im Gleichgewicht befindet, so daß weder eine Aufkohlung noch eine Entkohlung eintritt, ist abhängig von der Glühtemp. u. dem C-Geh. des Stahls. Es werden die Gleichgewichtskonstanten für den gesätt. Mischkristall bei 1400—1800° F (760—982° C) angegeben u. Kurven gebracht, aus denen man für von 100 zu 100° F (ca. 55° C) steigende Temp. für C-Gehh. von 0,20 bis zu mehr als 1,2% u. für die techn. üblichen CO-Gehh. des Schutzgases die dem Gleichgewicht entsprechende Menge CO₂ ablesen kann. (Materials and Methods 28. 59—63. Aug. 1948.) 477.6492

Wilhelm Liebig, *Die Reparaturschweißung im Schiffbau*. Die für den Schiffbau eigentümlichen Schweißbedingungen u. wichtigsten Schweißarbeiten werden an Hand von Beispielen erläutert. (Technik 4. 34—37. Jan. 1949. Wilhelmshaven.) 393.6506

G. Chaudron und **L. Moreau**, *Beitrag zur Frage der Beizsprödigkeit von einkristallinem Eisen*. Das Fe versprödet nur dann, wenn der H₂ als ein intergranularer Einschuß vorliegt. Fe-Einkristalle im geglühten Zustand weisen keine Beizsprödigkeit auf. Unter der Einw. einer zusätzlichen, in der Nähe der Elastizitätsgrenze liegenden Spannung zeigt auch ein Einkristall die Beizsprödigkeit. In gewissen Abschnitten tritt eine Reckung auf. Beim vielkristallinen Metall wird das Auftreten der Beizsprödigkeit durch Reckung oder zusätzliche Beanspruchung deutlich beschleunigt. Durch Entgasung können die ursprünglichen mechan. Eigg. nicht wiedererlangt werden. (Arch. Metallkunde 2. 308—11. 1948. 15/1. 1949.) 382.6512

B. B. Owen und **R. T. Webber**, *Chromüberzüge durch thermische Zersetzung von Chromhexacarbonyl*. Cr-Überzüge wurden auf 1 in. starke Stahlscheiben durch therm. Zers.

der Dämpfe von Chromcarbonyl in Ggw. von H₂ aufgebracht. Die Plattierungsgeschwindigkeit schwankte zwischen 1,6 u. 3,2 km/Stunde. Die Temp. zum Aufbringen der Cr-Überzüge lagen zwischen 250 u. 850°. Es wurde gefunden, daß Temp. in der Nähe von 450 u. 625° die besten Bindungen zwischen den Cr-Überzügen u. den Stahlscheiben ergaben. Die bei 625° aufgetragenen Überzüge waren außerordentlich hart (2000 VICKERS-Einheiten) u. besaßen nicht mehr als 40% Cr, wobei der Rest aus Cr₂O₃ u. Cr₃C₂ bestand. Die bei 450° aufgetragenen Überzüge waren hart (1200 VICKERS-Einheiten) u. enthielten ca. 95% Cr, während der Rest Cr₂O₃ war. Weichere Überzüge (bis herunter auf 300 VICKERS-Einheiten) konnten auch hergestellt werden, jedoch hafteten diese nur schwach auf den Scheiben. (Metals Technol. 15. Nr. 1. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2306, 1—5. Jan. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) 310.6518

K. Wellinger und E. Keil, *Verbesserung der Haftfähigkeit von Nickel- und Hartchromschichten und der Wechselfestigkeit vernickelter und verchromter Teile durch Wärmebehandlung*. Die Haftung von galvan. aufgetragenen Ni- u. Cr-Schichten kann bei Stahl oder Leichtmetallen durch Glühen bedeutend erhöht werden, bei Stahl durch Glühen 70 Stdn. bei 500°, bei Leichtmetallen 100 Stdn. bei 300°. Durch die Wärmebehandlung wird gleichzeitig die vor der galvan. Behandlung vorhandene Wechselfestigkeit wieder erreicht. Hartverchromung verhält sich in dieser Hinsicht günstiger als Vernicklung. (Metall-oberfläche 2. 233—36. Nov. 1948. Stuttgart, Staatl. Materialprüfungsanstalt, TH.) 382.6518

J. Dearden, *Klimatische Einflüsse auf die Korrosion von Stahl*. Die Proben bestanden aus Stahl mit 0,07% C, Spuren Si, 0,29 Mn, 0,027 S, 0,008 P, 0,11 Cu, 0,10 Cr u. 0,05 Ni u. waren einer mittelmäßigen Industriatmosphäre ausgesetzt. Ein Einfl. der Regenhäufigkeit auf das Rosten konnte nicht festgestellt werden. Bei den mit 45° Neigung aufgestellten Blechen war die Korrosion auf der Unterseite etwas größer als auf der Oberseite. Die Korrosionsgeschwindigkeit bereits gerosteter Proben nahm stark zu, wenn die relative Feuchtigkeit über 80% betrug. Das beim Versuchsbeginn herrschende Wetter hatte keinen Einfl. auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Der S-Geh. des Rostes betrug ca. 2% bei den dem Regen nicht ausgesetzten Stellen u. ca. 1% bei den beregneten. Die Korrosion durch Landluft betrug 75—80% gegenüber der durch Industrieluft. (J. Iron Steel Inst. 159. 241—46. Juli 1948.) 112.6538

A. M. Byers Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Frederick W. White, New Brighton, und Edward B. Story, Bethel Township, Allegheny County, Pa., V. St. A., *Entschwefelung von Eisenschmelzen*. Das Entschwefelungsmittel, vorzugsweise Soda, wird vor Schaumbldg. u. dadurch verursachter geringerer Entschwefelungswrkg. durch Schmelzen u. Überhitzen vor Einführung in den Entschwefelungsbehälter bewahrt. Krystallwasser u. flüchtige Gase werden dabei ausgetrieben. In dem Entschwefelungsbehälter findet beim Eingießen des fl. Metalls in die fl. Soda eine intensive Durchmischung statt. — Zeichnung. (A. P. 2 459 256 vom 11/1. 1947, ausg. 18/1. 1949.) 802.6409

Colin G. Fink und Chuk Ching Ma, New York, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Wolfram in reiner kristalliner körniger Form auf elektrolytischem Wege*. Oxyd. Erze oder Konzentrate werden in einer Boraxschmelze bei 950—1300° gelöst u. bei dieser Temp. mit einer kathod. Stromdichte von 13—26 Amp/cm² elektrolysiert. Das W scheidet sich in Schlammmform am Boden der Zelle ab u. kann durch Dekantieren vom Elektrolyten getrennt u. durch Laugen von den Verunreinigungen befreit werden. Die Größe der W-Kristalle fällt mit der Stromdichte u. dem Geh. an unlösl. Verunreinigungen (Fe-Oxyde) u. steigt mit der Temperatur. Die abgeschiedene W-Menge beträgt ca. 417 g/kW-Stde. bei einer Stromausbeute von ca. 78%. Das Metall enthält ca. 99,57% W. (A. P. 2 463 367 vom 19/2. 1944, ausg. 1/3. 1949.) 818.6441

Lucien C. Sturbelle, New York, N. Y., V. St. A., *Magnesiumgewinnung aus Erzen*. Die mit C gemischten Erze werden bei > 1200°, vorzugsweise 1300—1600°, geschmolzen. Dabei entstehen ein gasförmiges Gemisch aus Mg-Dampf u. CO u. eine Si-haltige Schmelze. Das Gasgemisch wird mit Luft zu MgO u. CO₂ oxydiert. CO₂ wird abgeleitet, während man das MgO mit der Si-haltigen Schmelze zusammenbringt, um es zu reinem Mg-Dampf zu reduzieren, der sich ohne Schwierigkeiten kondensieren läßt. — Zur Durchführung des Verf. benutzt man einen elektr. beheizten Widerstandsofen, in dem die Beschickung selbst als Widerstand dient. Diese wird dem Schmelzraum durch aufgesetzte, mit stabförmigen Elektroden durchsetzte Rohre zugeführt, die so hoch gefüllt sind, daß ein Entweichen von Gasen aus dem unter leichtem Überdruck stehenden Ofenraum nicht möglich ist. Der Raum selbst ist von 2 konzent. Rohren durchsetzt. Das äußere, aus porösem, hoch feuerfestem Stoff bestehende Rohr mündet unten in eine ringförmige Rille in der Ofensohle, die sich beim Betrieb des Ofens mit Schmelze füllt u. so das untere Rohrende

gegen den Ofenraum abschließt. Das innere, aus einem gasundurchlässigen Stoff bestehende Rohr mündet unten frei über einer tiegelartigen Vertiefung in der Ofensohle, die mit einem Abstich versehen u. induktiv beheizt ist, um das hier sich ansammelnde Si-haltige Schmelzbad in lebhafter Bewegung zu erhalten. Das obere Ende mündet in einen Kondensator für Mg-Dämpfe, der seinerseits mit einer Saug-Vorr. verbunden ist. — Das beim Schmelzen der Beschickung gebildete Mg-Dampf-Co-Gemisch tritt durch die poröse Wand des äußeren Rohres in den Raum zwischen den beiden Rohren. Beim Aufsteigen trifft es auf einen Luftstrom, der durch die Wand des äußeren Rohres aus einem in der Ofendecke angeordneten Ringraum eingepreßt wird. Das gebildete CO₂ steigt zwischen den Rohren weiter nach oben u. wird entfernt. Das MgO fällt dagegen zu Boden u. gelangt auf die in Bewegung befindliche Si-haltige Schmelze, wo es zu Mg red. u. verflüchtigt wird. Die Dämpfe werden in dem inneren Rohr nach oben in den Kondensator gesaugt u. dort zu oxydfreiem Metall niedergeschlagen. (A. P. 2 461 009 vom 12/10. 1942, ausg. 8/2. 1949.)

818.6445

* Canadian Westinghouse Co., Ltd., übert. von: Joseph Buonincontri und Alexander Korbelak, *Elektrolytische Abscheidung von Metallen*. Der Gegenstand, auf dem das Metall abgeschieden werden soll, wird einer direkten Strom-Einw. unterworfen, die so stark sein soll, wie sie zur Erzeugung des Metall-Nd. in der gewünschten Form prakt. anwendbar ist; außerdem wird dieser Strom von einem zweiten pulsierenden Strom von der gleichen Polarität überlagert. Dadurch wird die Zeit, die zur Herst. einer Metallschicht von bestimmter Dicke nötig ist, bedeutend verkürzt. (Can. P. 446 112, ausg. 13/1. 1948.)

805.6517

IX. Organische Industrie.

A. L. Mirkind, *Herstellung von Weinsäure*. Angaben über den Stand der Weinsäuregewinnung in der UdSSR, die sich von 1927—1940 auf das 26fache erhöhte. Die Weinsäuregewinnung aus den grünen Teilen der Reben erfolgte bisher einzig in der UdSSR. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 7. 13. Juli 1948.)

240.6600

* Hoffmann-La Roche Inc., *Elektrolytische Reduktion von organischen Verbindungen*. Zur gewinnbringenden Durchführung von Elektrolysen, bei denen mit sehr hoher Überspannung gearbeitet werden muß, wird eine Kathode aus einem fl. Alkali-Amalgam verwendet. Die Hauptmenge des Katholyten befindet sich getrennt davon in einer bes. Zelle u. wird von da aus portionsweise in den Kathodenraum eingespritzt, u. zwar in der Weise, daß dadurch der Elektrolyt gut durchgemischt, die Amalgamoberfläche jedoch möglichst wenig bewegt wird. In gleichem Maße wie die Zuführung erfolgt, wird der Elektrolyt aus dem Kathodenraum abgeleitet. — App., 3 Abbildungen. (E. P. 599 140, ausg. 5/3. 1948.)

805.6597

* Imperial Chemical Industries Ltd., *Organosiliconhalogenide*, aus denen man Silicone herstellen kann, erhält man durch Behandeln von Allylhalogeniddampf mit fein verteiltem Si bei 100—500°. Die bei der Reaktionstemp. in der Regel flüchtigen Prodd. werden durch Kondensation gewonnen. *Allylsilicontrichlorid*, Kp. 116,5—117,5°, erhält man auf folgende Weise: Gasförmiges Allylchlorid leitet man mit einer Geschwindigkeit von 1 g in der Min. bei 300° durch ein 5 Liter fassendes, drehbares zylindr. Reaktionsgefäß, das das Si in 100-Maschenteilchen oder noch feiner in Form einer Staubwolke verteilt enthält. Das erhaltene rohe Prod. wird dann bei Atmosphärendruck destilliert. (E. P. 597 367, ausg. 23/1. 1948.)

813.573

* British Thomson-Houston Co. Ltd., *Alkylchloropolysiloxane* der allg. Zus. Cl(SiR₂O)_n·SiR₂Cl (R = CH₃ oder C₂H₅, n = 1—5) können aus Chlorsilanen u. Alkylpolysiloxanen erhalten werden. Die Rk. wird bei erhöhten Temp. in Ggw. von HCl oder HBr oder bei Raumtemp. in Ggw. von FeCl₃ u. HCl oder HBr durchgeführt. — Erhitzt man in einem mit Cu ausgekleidetem Druckgefäß 725 g (CH₃)₂SiHCl u. 702 g (CH₃)₂SiO 5 Stdn. bei 380°, so erhält man ein Gemisch, das sich zusammensetzt aus: 0,2 (%) Hexamethylcyclotrisiloxan, 1,0 Octamethylcyclotetrasiloxan, 13 (CH₃)₂SiCl₂, 22 [Cl(CH₃)₂Si]₂O, 19 (CH₃)₂Si·[OSi(CH₃)₂Cl]₂, 15 Cl(CH₃)₂SiO[Si(CH₃)₂O]₂Si(CH₃)₂Cl u. 26 einer höher sd. Fraktion, die höhere Polymethyldichloropolysiloxane enthält. — Wenn man 109 (Teile) (CH₃)₂SiO, 101 (CH₃)₂SiCl₂ u. 3,5 HCl 29,5 Stdn. bei Raumtemp. in einem gläsernen Druckgefäß stehen läßt, zeigt die Dest. eine 21%ig. Umwandlung des (CH₃)₂SiCl₂ zu Polymethyldichloropolysiloxanen an. — In geringen Ausbeuten erhält man Pentamethylchlordisiloxan. Kp.₇₆₃ 118,6—119,6° u. 1.1.1-Trimethyl-3.3.3-trichlordisiloxan, Kp.₇₆₄ 127,0—127,3°. (E. P. 597 178, ausg. 20/1. 1948.)

813.573

Corning Glass Works, übert. von: James Franklin Hyde, Corning, N. Y., V. St. A., *Methylsiloxane*. Versetzt man, gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungsm., ein Gemisch, das

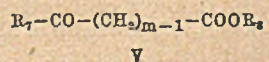
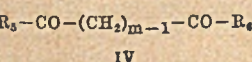
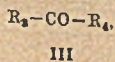
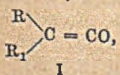
SiX₄ u. (CH₃)₂SiY₂ im Verhältnis 1:1 bis 1:3 enthält u. worin X u. Y hydrolysierbare Reste bedeuten [z. B. Si(OC₂H₅)₄ (I) u. (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂ (II)], in kleinen Anteilen mit W., das Hydrolysierungskatalysatoren enthält, so erhält man nach dem Entfernen des Lösungsm. u. überschüssigen W. copolymerere Organosiloxane, mit W. nicht mischbare Fl. verschied. Viscosität, lösl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Bzl., Toluol usw. Die Viscosität der erhaltenen Fl. kann durch Erhitzen infolge weiterer Kondensation u. Polymerisation ansteigen; in einigen Fällen werden je nach der Arbeitsweise auch harzartige MM. erhalten. Die erhaltenen Prodd. können für die verschiedensten Zwecke Verwendung finden, als *Schmiermittel*, thermoplast. u. thermobeständige verformbare Verb., *filmbildende Überzüge*, *Imprägnierungsmittel für elektr. Isolatoren* usw. — Ein Gemisch äquimol. Mengen I u. II copolymerisiert man durch tropfenweises Versetzen mit der berechneten Menge W., das Spuren von HCl enthält. Durch Verdampfen erhält man eine stark viscose Fl., die bei weiterem Erhitzen schnell geliert u. ein Harz ergibt, das schnell zerbröckelt. — Aus 1 Mol I u. 2 Mol II erhält man eine viscose klare Lsg., die nach dem Verdampfen des Lösungsm. eine klare, äußerst klebrige M. ergibt. — Ein Gemisch von 2,1 g I u. 4,4 g II (Molekularverhältnis 1:3) verd. man mit der gleichen Raummenge Dioxan u. copolymerisiert durch langsame Zugabe einer 50%ig. wss. Dioxan-Lsg., die einen Tropfen konz. HCl enthält. Treibt man nach beendeter Hydrolysierung die Lösungsmittel u. das W. unter vermindertem Druck ab, so erhält man ein zähes Gel, das fast vollständig in einer Dioxan-Ae.-Lsg. lösl. ist. Erhitzt man die in Dioxan gelöste copolymerere Verb. 30 Min. auf 250°, so erhält man ein weiches Harz. 12std. Erhitzen auf 180° führt zu einem zähen Harz. — An Stelle der Äthoxysilane können auch andere Verb. zur Umsetzung Verwendung finden. So kann man von Siliciumtetrachlorid u. Dimethylsilicondichlorid oder von Siliciumtetrachlorid u. II ausgehen. (A. P. 2 446 135 vom 13/4. 1944, ausg. 27/7. 1948.) 813.573

* *Distillers Co. Ltd., Trocknen von Alkoholen und Ketonen.* Zu dem wasserhaltigen Alkohol oder Keton wird ein alkylsubstituierter arom. KW-stoff (Xylol, Trimethylbenzol, Propyl-, Äthyl-, Isopropyl- oder Diäthylbenzol) gegeben, der mit der Fl. mischbar ist u. wenigstens 40° höher sd. als diese. Nach fraktionierter Dest. erhält man die wasserfreien Alkohole oder Ketone. Beide Stoffe müssen zur Bldg. azeotroper Gemische geeignet sein, wie z. B. Butanole, Amylalkohole, Methyläthylketon u. dergleichen. (E. P. 609 871, ausg. 7/10. 1948.) 823.603

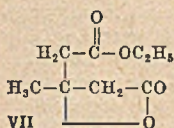
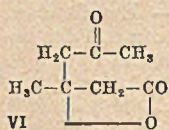
* *Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges., Methacrylamid (I)* erhält man in kontinuierlicher Weise dadurch, daß man (CH₃)₂C(OH)CN (II) u. 100%ig. H₂SO₄ in Mengen von 85 bzw. 125 (kg) pro Stde. in 70 eines Gemisches einträgt, das 60% H₂SO₄, 15% II u. 25% I enthält. Das Gemisch wird unter Kühlen auf 115–120° gerührt. Durch ein U-Rohr, in welchem zur Vervollständigung der Rk. die Temp. 140–150° beträgt, zieht man 210 des Gemisches pro Stde. ab u. trennt daraus durch Zugabe von NH₃-W. I als heiße ölige obere Schicht ab. Neu ist bei dem Verf. die Ggw. von I im Anfangsgemisch. (E. P. 606 096, ausg. 8/8. 1948.) 813.860

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Harold S. Davis, Riverside, Conn., V. St. A., Herstellung von α- und β-Acetoxypropionsäureamiden und -buttersäureamiden aus den Nitrilen der entsprechenden Oxysäuren durch Umsetzung mit Eisessig in Ggw. von HCl bei 0–50° in äquimol. Mengen. — 142 (g) *Milchsäurenitril* u. 120 Eisessig werden gemischt, auf Eis gekühlt u. 77 HCl-Gas eingeleitet. Danach läßt man 2 1/2 Stde. stehen, wobei die M. viscos wird. Darauf werden langsam 158 tert. Butylalkohol eingerührt. Beim Destillieren unter vermindertem Druck erhält man 77 g α-Acetoxypropionsäureamid, Kp._{11–12} 147–150°. (A. P. 2 459 686 vom 13/6. 1947, ausg. 18/1. 1949.) 808.680

Eastman Kodak Co., Rochester, übert. von: John R. Caldwell und Hugh J. Hagemeyer jr., Kingsport, Tenn., V. St. A., Herstellung von β-Lactonen von β-Oxycarbonsäuren durch Umsetzung eines *Ketens* der allg. Formel I mit einer *Carbonylverb.*, z. B. mit einem *Aldehyd* der allg. Formel II bei –20 bis +60° oder mit einer *Keton* der Formel III oder *Diketon* der Formel IV. Darin bedeutet R u. R₁ H oder eine Methyl-, Äthyl- oder Phenylgruppe. R₂ ist H oder ein Alkylrest mit 1–4 C-Atomen oder ein monocycl. Arylrest, ein Benzylrest oder eine β-Phenyläthylgruppe. R₃ ist eine Alkylgruppe mit 1–4 C-Atomen, eine monocycl. Arylgruppe, ein Benzylrest oder ein Phenyläthylrest. R₄ ist eine Methyl- oder Äthylgruppe, eine monocycl. Arylgruppe, ein Benzylrest oder ein β-Phenyläthylrest. R₅ u. R₆ sind Methyl-, Äthyl- oder n-Propylreste u. m bedeutet die Zahlenwerte 1–3. In der Formel V sind *Ketoester* bezeichnet, worin R₇ eine Methyl- oder Äthylgruppe, R₈



eine Alkylgruppe mit 1—4 C-Atomen u. m 1—3 ist. Die Umsetzung geschieht in Ggw. eines Katalysators in Form von Al_2O_3 oder $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ mit 5—30 (Gewichts-%) Al_2O_3 u. 70—95 SiO_2 oder eines $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot ZrO_3$ -Gemisches, welches 4—30 Al_2O_3 , 55—95 SiO_2 u. 1—15 ZrO_2 enthält, oder eines $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot ThO_2$ -Gemisches mit 4—30 Al_2O_3 , 55 bis 95 SiO_2 u. 1—15 ThO_2 oder eines $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Gemisches mit 4—30 Al_2O_3 , 55 bis 95 SiO_2 u. 1—15 B_2O_3 . — Zur Umsetzung geeignete Ketene sind z. B. Aldo- u. Ketoverbb., wie Keten, Methylketen, Äthylketen, Dimethylketen, Diäthylketen, Diphenylketen, Methylphenylketen. Diese werden umgesetzt mit Aldehyden, Ketonen, Diketonen oder Ketocarbonsäureestern, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd,



Isobutyraldehyd, Benzaldehyd, Crotonaldehyd, Furfuraldehyd, Aceton, Methyläthylketen, Methylisopropylketen, Methylbenzylketen, p-Methylacetophenon, Diacetyl, Dipropionyl, Acetylaceton, Acetessigsäuremethyl ester, -äthylester, -n-butylester. — Äquimol. Mengen gasförmiges Keten u. gasförmiger Formaldehyd werden bei 10—20° in eine Suspension von 1 g $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ -Katalysator in 50 cm³ Ae. eingeleitet. Dabei entsteht β -Propionolacton, Kp.₄ 37—40°. — Aus Keten u. Acetaldehyd entsteht in Ggw. von $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot ZrO_3$ bei 0—5° in äther. Suspension β -Butyrolacton, Kp.₁₀ 56°. — 1 g $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ -Katalysator werden in Acetylaceton verrührt u. bei 20—25° wird Keten eingeleitet. Es bildet sich das Lacton der β -Acetylmethyl- β -oxybuttersäure (VI). — 1 g $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot ZrO_3$ -Katalysator werden mit 150 cm³ Acetessigsäure-äthylester verrührt u. mit 100 cm³ Ae. verdünnt. Die erhaltene Suspension wird mit 1 Mol Keten versetzt. Temp. 20—25°. Man erhält das Lacton der β -Carbäthoxymethyl- β -oxybuttersäure (VII). (A. P. 2 462 357 vom 4/2. 1948, ausg. 22/2. 1949.) 808.685

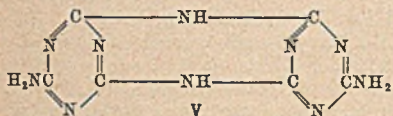
E. I. du Pont de Nemours & Co. und Walter Vernon Osgood, V. St. A., *Reinigung von aliphatischen Dinitrilen, besonders Adipinsäurenitril*. Man behandelt sie mit Oxydationsmitteln, wie $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ oder ihren Lsgg. in angesäuertem W., bei Temp. unterhalb 50°, wäscht mit NH_4OH u. destilliert. Weitere Mengen Dinitril aus Oxydations-Lsg. u. Washwässern. — Die Prodd. eignen sich vor allem für die kontinuierliche Hydrierung zu Hexamethylendiamin u. dergleichen. — Beispiele. (F. P. 930 186 vom 3/7. 1946, ausg. 19/1. 1948. A. Prior. 20/5. 1941.) 832.698

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: Hans Spiegelberg, Basel, Schweiz, *Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Pentonsäurelactonen zu den entsprechenden Zuckern* unter Verwendung eines wss. Elektrolyten, welcher ein Salz eines Alkalimetalls, welches befähigt ist, ein Amalgam zu bilden, ferner Borsäure u. das Lacton enthält. Die Elektrolyse wird an einer Amalgamkathode ausgeführt u. dabei der Elektrolyt kongosauer gehalten. Reduktionstemp. 5—12°. — 300 (Gewichtsteile) Ribonolacton u. 200 Borsäure werden in eine Elektrolytlsg. eingetragen, welche aus 15%ig. H_2SO_4 u. einer Lsg. von 600 kryst. Na_2SO_4 in 3000 W. besteht. Durch elektrolyt. Red. entsteht Ribose, welche als p-Bromphenylhydrazon ausgefällt u. aus absol. A. kryst. wird. — Aus dem α -Arabonsäurelacton entsteht d-Arabinose, welche als Diphenylhydrazon isoliert wird. (A. P. 2 457 933 vom 18/1. 1946, ausg. 4/1. 1949.) 808.900

* American Cyanamid Co., *Melamin (I)* von außergewöhnlicher Reinheit wird durch Erhitzen von Dicyandiamid (II), Cyanamid oder ihren Gemischen in fl. NH_3 bei 110—160°, vorteilhaft 135—150°, in 10—60 Min., vorteilhaft 15—25 Min., unter Drucken von ca. 1700—2000 lbs/sq.in. (um die fl. Phase aufrechtzuerhalten u. Verdampfen von NH_3 zu verhindern) hergestellt. Man kühlt dann das Reaktionsgemisch, um I auszufällen, trennt I ab u. führt die Mutterlauge in das Syst. zurück. Während eine Umwandlung von nicht mehr als ca. 0,5 II in I bei jedem Durchgang der Lsg. durch das Syst. erhalten wird, wird das nichtumgesetzte II zurückgeführt u. kann gegebenenfalls in fast quantitativer Ausbeute in I übergeführt werden. Eine für das Verf. bes. geeignete App. wird beschrieben. Nach dem Abtrennen des ausgefallenen I können weitere Mengen II u. fl. NH_3 mit der Mutterlauge in das Syst. eingeführt werden. (E. P. 598 533, ausg. 20/2. 1948.) 813.1020

* American Cyanamid Co., *Melamin*. Harnstoff, NH_4CNO , Biuret, Cyanursäure, Ammelid, Ammelin oder Guanylarnstoff können durch Erhitzen bei ca. 300° u. einem Druck von mindestens 100 lbs/sq.in. in Melamin (I), CO_2 u. NH_3 umgewandelt werden. Die Ausbeute an I aus 60 g Harnstoff in einem 300 cm³-Autoklav beträgt bei 350° in 15 Min. 37 (%) u. 89 bei 400° in derselben Zeit. Die Ggw. von NH_3 ist bei der I-Herst. von stabilisierender Wirkung. Wird der obere Teil des Autoklaven nicht erhitzt, so sublimiert I u. wird in feinen nadelähnlichen Krystallen von hoher Reinheit erhalten. In 2 Stdn. beträgt die Ausbeute an I unter Verwendung von Biuret 55, Cyanursäure u. NH_3 70, Ammelid u. NH_3 57, Ammelin u. NH_3 70 u. Guanylarnstoff 53,2. (E. P. 598 175, ausg. 12/2. 1948.) 813.1020

* **Produits Chimiques de Ribecourt, Melamin (I)** kann aus Dicyanamid (II) entsprechend der Gleichung $3 \text{ II} \rightarrow 2 \text{ I}$ bei gewöhnlichem Druck in Ggw. einer fl. wasserfreien organ. Base (III), in der sowohl I als auch II unlösl. ist, hergestellt werden. Der Kp. von III soll in der Nähe des Umwandlungspunktes von geschmolzenem II in I (204—212°) liegen. III kann z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $2\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$, Dekahydrochinolin, 3-Methylpyrazol, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$ sein. Die Umwandlung von I in Melam (IV) u. Melon von der Zus. V entsprechend der Gleichung $4 \text{ I} \rightarrow 3 \text{ NH}_3 + (\text{N}:\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{N}:\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{N}:\text{C})_2\text{NH (IV)} + \text{V}$ wird durch die Unlöslichkeit von I u. seinen hohen F. (354°) sowie weiter durch die Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, die unter den Reaktionsbedingungen NH_3 entwickeln, zurückgedrängt. — Verührt man 60 kg II u. 250 Liter $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ u. erhitzt 30—40 Min. bei ca. 200° unter Rückfluß, kühlt, dekantiert den größeren Teil des Lösungsm. u. entfernt den Rest durch Dampfdest., so hinterbleibt beim Abkühlen 52—55 kg I in Form einer mikrokristallinen Masse. (E. P. 599 702, ausg. 18/3. 1948.)



(NH₂)·N:C)₂NH (IV) + V wird durch die Unlöslichkeit von I u. seinen hohen F. (354°) sowie weiter durch die Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,

die unter den Reaktionsbedingungen NH_3 entwickeln, zurückgedrängt. — Verührt man 60 kg II u. 250 Liter $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ u. erhitzt 30—40 Min. bei ca. 200° unter Rückfluß, kühlt, dekantiert den größeren Teil des Lösungsm. u. entfernt den Rest durch Dampfdest., so hinterbleibt beim Abkühlen 52—55 kg I in Form einer mikrokristallinen Masse. (E. P. 599 702, ausg. 18/3. 1948.)

813.1020

* **Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab**, übert. von: Anders Skogseid, *Makromolekulare Azoverbindungen*, die als *Ionenaustauschstoffe*, *Pigmente* oder *pH-Indikatoren* verwendet werden können, erhält man aus Diazo- oder Tetrazoverbb. durch Kuppeln mit synthet. makromol. Verb., z. B. polymerisierten cycl. Vinylverb., wie Polystyrol, Polyvinyl-naphthaline oder Phenolaminkondensationsprodukte. Diazotierte oder tetrazotierte polymerisier. Aminostyrole sind als Diazo- oder Tetrazoverbb. geeignet. Die Prodd. können mit Halogen oder Sulfonsäure- oder Nitrogruppen substituiert sein. — Die Herst. der folgenden Verb. ist beschrieben: Polystyrol-4-azo-5-salicylsäure (I), aus Diazopolystyrol (II) u. Salicylsäure in alkal. Lsg.; Polynitrostyrol-4-azo-5-nitrosalicylsäure, erhältlich durch Nitrieren von I mit HNO_3 u. H_2SO_4 ; Polystyrol-4-azo-3-(4-oxybenzolsulfonsäure), erhältlich durch Versetzen des Mg-Salzes von $\text{p-HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ in wss. NaHCO_3 mit II; Polystyrol-4-azo-1-(2-oxy-3,6-naphthalindisulfonsäure), erhältlich durch Versetzen des Na-Salzes von 2,3,6-HOC₁₀H₅(SO₃H)₂ mit II; Polystyrol-4-azo-4-(1,3-diaminobenzol), erhältlich durch Versetzen von $\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ in CH_3COONa -Lsg. mit II; Poly-4-oxystyrol-3-azo-1-benzol (III), erhältlich durch Versetzen von verd. H_2SO_4 bei 50—60° mit Polystyrol-diazoniumchlorid, Erhitzen bis 90°, um Polyoxystyrol (IV) herzustellen, u. Kuppeln von IV mit diazotierter Anilin-NaOH-Lsg.; Poly-4-oxystyrol-3-azo-1-benzoldisulfonsäure, erhältlich durch Sulfonieren von III mit Oleum. (N. P. 73 344, ausg. 5/4. 1948.) 813.1200

* **Mathieson Alkali Works Inc.**, übert. von: Edwin R. Erickson, *Substituierte mehrwertige Phenole* erhält man in hoher Ausbeute durch Behandlung des Phenols, z. B. Hydrochinon (I), Brenzcatechin (II), Resorcin, Naphthochinon usw., mit einem Alkyl- oder Aralkylhalogenid oder halogeniertem Äther in Ggw. eines niedrigen absol. Alkohols mit weniger als 6 C-Atomen u. äquimol. Mengen ZnCl_2 . Das Verf. ist bes. zur Herst. kern-disubstituierter mehrwertiger Phenole geeignet. — Wird I mit Chloräthylchlorbenzol behandelt, so wird 2,5-Bis-(dichlorphenyläthyl)-hydrochinon, F. 40—55°, erhalten. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ ergibt I 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, F. 213—214°; mit tert. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ wird 2,5-Di-tert.-amylhydrochinon, F. 179,4—180,4°, mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 2,5-Diphenyläthylhydrochinon, F. 60—64°, mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ fl. 2,5-Dibenzylhydrochinon erhalten. Aus II u. tert. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ erhält man 2,4-Di-tert.-butylcatechin, F. 98—100°, u. Chlorhydrochinon u. tert. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ergibt 2,5-Di-tert.-butyl-3-chlorhydrochinon, F. 157—158°. (E. P. 596 461, ausg. 5/1. 1948.)

813.1282

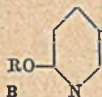
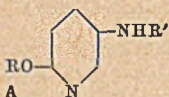
E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: Gerald M. Whitman, Claymont, Del., V. St. A., *Hydrierung des Benzols und seiner Alkylhomologen*. Man erhält die entsprechenden gesätt. cycloaliph. KW-stoffe, wenn man in Ggw. von 0,1—20% metall. Na bei Temp. über 50°, bes. zwischen 100 u. 400°, u. bei Drucken über 50 at mit H_2 hydriert. — Behandelt man 125 (Gewichtsteile) Bzl. im Druckkessel in Ggw. von 6,3 Na unter kräftigem Schütteln oder Rühren bei 200° 5 Stdn. mit H_2 unter 150 at Druck, so dest. das Reaktionsprod. vollständig zwischen 78 u. 80° u. besteht zu 27% aus Cyclohexan u. zu 73% aus unverändertem Benzol. Cyclohexen u. Hexadien sind nicht vorhanden. (A. P. 2 443 016 vom 25/3. 1946, ausg. 8/6. 1948.)

829.1966

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: Gerald M. Whitman, Claymont, Del., V. St. A., *Alkylierung von aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit Olefinen*, wie Äthylen, Propylen, Butylen, Amylen, in Ggw. von Alkalimetallen, wie Li, Na, K u. Rb, bei 150—450° u. 50—3000 at. Es werden z. B. folgende KW-stoffe alkyliert: Toluol, Äthylbenzol, n-Propylbenzol, n-Butylbenzol, n-Amylbenzol, Xylole,

Tetrahydronaphthalin, Methylnaphthalin, Mesitylen, 3-Methylcyclohexen-1, 3-Äthylcyclohexen-1, 3-Propylcyclohexen-1, 9.10-Dihydrophenanthren, Diphenylmethan, Phenylcyclohexylmethan, 1.2-Dihydrobenzol u. Cyclopentadien. — Ein Gemisch aus 93 (Teilen) *Toluol* u. 8 metall. Na wird unter Einleiten von *Äthylen* 17 Stdn. bei einem Druck von 900—1000 at bei 225° erhitzt. Dabei entsteht *n-Propylbenzol*. — Aus *Cyclohexen* u. *Äthylen* entsteht *3-Äthylcyclohexen-1*. (A. P. 2 448 641 vom 27/2. 1946, ausg. 7/9. 1948.) 808.2778

Pyridium Corp., Harris Leonard Friedman und Leo David Braitberg, V. St. A., Herstellung von in der Aminogruppe substituierten 2-Alkoxy-5-aminopyridinen usw. der nebenst. Formel A, in der R einen gesätt. oder ungesätt. Alkylrest mit höchstens 8 C-Atomen, wie Äthyl, Propyl, Butyl, Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Isopropyl, Isobutyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Isoamyl, Diäthylmethyl, Dipropylmethyl, Allyl, Methoxyäthyl, Äthoxyäthyl, Butoxyäthyl; ferner auch Phenyl, Naphthyl, Benzyl, β -Pyridyl, Furfuryl, p-Aminophenyl, p-Aminobenzyl, Cyclohexyl, Tetrahydrofurfuryl, Phenoxyäthyl, Benzoyläthyl usw., u. R' einen Alkylrest von Methylsulfonsäure, Methylen-sulfonsäure, Äthylsulfonsäure, Glucosesulfonsäure bedeuten. Man setzt die Verbb. B in einem Lösungsm., wie W. oder A., mit sulfon- oder sulfonsauren Na- oder K-Salzen von aliphat. Aldehyden um. — Z. B. löst man 204 g *2-Butoxy-5-aminopyridin* (II) in 320 cm³ Isopropanol, fügt 206 g *Formaldehyd-Na-sulfat* (I) zu, rührt 5½ Stdn. unter Rückfluß, läßt über Nacht stehen, kühlt, zentrifugiert, suspendiert in Aceton, zentrifugiert wieder, trocknet. Gelbes, lockeres, leicht wasserlösli. Prod. der Zus. $C_4H_9O \cdot C_5H_7N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, *2-butoxy-5-aminopyridinmethylsulfonsäures Na*. — Aus *2-Hexyloxy-5-aminopyridin* (III) u. I *2-hexyloxy-5-aminopyridinmethylsulfonsäures Na*. — Aus II mit *Formaldehyd* (IV) u. *NaHSO₃* (V) die Verb. $C_4H_9O \cdot C_5H_7N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na \cdot 2 H_2O$, *2-butoxy-5-aminopyridinmethylsulfonsäures Na-Dihydrat*. — Aus III, IV u. V *2-hexyloxy-5-aminopyridinmethylsulfonsäures Na*. — Aus II, *Acetaldehyd* (VI) u. V *2-butoxy-5-aminopyridinäthylsulfonsäures Na-Dihydrat*, $C_4H_9O \cdot C_5H_7N \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3Na \cdot 2 H_2O$. — Aus III, V u. VI *2-hexyloxy-5-aminopyridinäthylsulfonsäures Na*. — Aus II, V u. *Glucose* (VII) *2-Butoxy-5-aminopyridinglucose-Na-bisulfid*. — Aus III, V u. VII *2-Hexyloxy-5-aminopyridinglucose-Na-bisulfid*. — Die haltbaren, trockenen Prodd. haben *bakteriost. Wrkg.*, die durch Inhibitoren, wie p-Aminobenzoessäure u. Peptone, nicht beeinträchtigt wird. Sie können auch als *Farbstoff-Zwischenprodd.* verwendet werden. (F. P. 929 741 vom 25/6. 1946, ausg. 6/1. 1948. A. Priorr. 29/6., 23/8. u. 19/10. 1945.) 832.3322



X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Herbert Gerstner, Beziehungen zwischen Konstitution und Farbstoffbindung. VI. gibt einleitend einen Überblick über bisherige Arbeiten, die sich mit theoret. Betrachtungen bzgl. des Färbevorganges von tier. u. pflanzlichen Fasern im Hinblick auf die dabei sich abspielenden physikal. u. chem. Vorgänge beschäftigen. Im weiteren Verlauf der Ausführungen wird gezeigt, daß zur Erreichung einer zufriedenstellenden Färbung von Textilien mit direktziehenden Farbstoffen die Farbstoffe von der Faser angezogen werden, in sie eindringen u. von ihr festgehalten werden müssen. Ferner wird zum Ausdruck gebracht, daß die Anziehung der Farbstoffe durch elektrost. Kräfte erfolgt, was sich ohne innere Widersprüche durch die Ionentheorie erklären läßt. Darnach erfolgt die Anziehung der Farbstoffe beim Färben von animal., vegetabil. u. Regeneratfasern unter Ausgleich der Spannungsdifferenz, die zwischen dem Farbstoffion u. der entgegengesetzt geladenen Faser besteht. Die Diffusion des Farbstoffs in das Faserinnere hängt von der Größe der intermol. Zwischenräume ab. Die Diffusionsgeschwindigkeit u. die Farbstoffteilchengröße stehen demnach in umgekehrtem Verhältnis. Die Echtheit der mit substantiven lösl. Farbstoffen erzeugten Färbungen gegen Naßbehandlungen ist jedoch nicht nur von der Teilchengröße der Farbstoffe, sondern auch von der Festigkeit der Farbstoffbindung abhängig, wobei die Fasersubstanz u. die Konst. des Farbstoffs von Einfl. sind. Weitere Einzelheiten, bes. hinsichtlich der Bindung substantiver Farbstoffe an tier. Fasern, werden besprochen. (Melliand Textilber. 30. 253—56. Juni 1949; 302—06. Juli 1949. Münchberg.) 104.7002

—, *Neue Farbstoffe. Soledon Golden Yellow RKS*, Pulver der I. C. I. Lösl. Küpenfarbstoff für Baumwolle, Leinen u. Viscoseseide im Garn u. Stück. Aus neutraler Flotte für Wolle u. Naturseide. — *Soledon Golden Yellow GKS*, Pulver. Etwas heller als die RKS-Marke, sonst entsprechend. — *Caledon Grey MS* der I. C. I. für Baumwolle, Leinen, Viscoseseide u. Seide. Soda-, koch- u. bleichecht. — *Solochromate Fast Red GS* der I. C. I., neuer Chromentwicklungsfarbstoff. Kann auf Wolle zum Chromieren, Nachchromieren

oder im Chrombeizverf. verwendet werden. Besitzt gute Echtheitseigenschaften. (Text. Recorder 67. Nr. 794. 86. Mai 1949.) 104.7020

Karl Anacker, *Färben von Perlon mit Palatinechtfarbstoffen*. (Vgl. 1949. I. 128.) Es wurde nachgeprüft, wie sich Palatinechtfarbstoffe, also saure Farbstoffe mit komplex gebundenem Cr, auf Perlon verhalten. Bestimmt wurde das Ziehvermögen der Farbstoffe, u. zwar colorimetr. oder, wo diese Meth. keine Anwendung finden konnte, durch Nachzüge mit Wolle, deren Tiefe dann gegen eine Färbung von bekannter Stärke verglichen wurde. Zur Anwendung gelangten 18 Farbstoffe. Die Versuchsergebnisse werden eingehend diskutiert. (Melliand Textilber. 30. 256—58. Juni 1949. Ludwigshafen.) 104.7020

J. H. Burbidge, *Neue Färbeverfahren bei der Verarbeitung von Nylon-Strümpfen*. Behandelt werden neuere Verff. u. Maschinen zum Färben von Nylon-Strümpfen. Bes. hingewiesen wird auf die Bedeutung der Formgebung des Rohstrumpfes auf Metallformen durch trockenen Dampf. Färbevorschriften werden gegeben, zweckdienliche Farbstoffe angeführt u. geeignete Färbemaschinen beschrieben. — 6 Abbildungen. (Silk and Rayon 26. 60—62. Juni 1949.) 104.7020

Fritz Tandel, *Etwas über Färbejigger*. Prakt. Hinweise auf das Färben auf dem Jigger. Bes. behandelt wird die Frage, warum die Spannung des Gewebes auf dem Färbejigger so gering wie möglich sein soll u. geregelt werden muß. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 212—13. Juni 1949.) 104.7020

August Grüninger, *Warum Offsetdruck?* Der Druckvorgang beim Flach- bzw. Offsetdruck beruht auf dem gegenseitigen Abstoßen von Fett u. Wasser. Beim Offsetdruck handelt es sich um einen indirekten Druck, u. zwar wird die Fettfarbe auf die Druckplatte oder Walze aufgewalzt, diese gibt die Farbe auf das Gummituch u. erst dieses überträgt die Farbe auf das Papier oder Gewebe. Es wird darauf hingewiesen, daß man beim Offsetdruck nicht jedes Papier verwenden kann, da Staub u. Fasern die Gummizylinder, die Druckplatte u. die Farbwalzen verschmieren. Die eben angeführten Schwierigkeiten treffen hinsichtlich des Textildrucks nicht zu. Da es sich beim Offsetdruck um einen Oberflächendruck handelt, wird die Frage der Verwendung dieser Druckart im Textildruck davon abhängen, ob die im Fettkörper eingebetteten Farbpigmente genügend Affinität besitzen, den Faden zu färben. (Melliand Textilber. 30. 260—61. Juni 1949. Grenzach, Baden.) 104.7020

Ciba Ltd., übert. von **Hans Roesti**, Basel, Schweiz, *Färben von Glasfasern oder Fasern aus Vinylpolymerisationsprodukten*. Derartige Fasern zeigen auf Grund ihrer Zus. meist keine Affinität für organ. Farbstoffe. Durch Einw. von Formaldehyd auf organ. Verb.

mit wenigstens einer Gruppe $-\text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ von nicht cycl. Charakter u. mit Atom-
elementen mit einem At.-Gew. < 16 (Dicyandiamid, Dicyandiamidin, Guanidin) gebildete Verb. besitzen die Eig., sich auf solchen Fasern gut niederschlagen zu lassen. Mit solchem Nd. versehene Fasern weisen dann eine gute Affinität für wasserlös. Farbstoffe auf. Z. B. wird ein Glasfasergewebe $\frac{1}{4}$ Sdde. bei Raumtemp. in eine Lsg. aus 1000 (Teilen) W., 10 einer wasserlös. M., hergestellt durch Einw. von Formaldehyd auf Dicyandiamidin in einem alkal. Medium, u. 1 Ammoniak eingetaucht. Zur Herst. dieser Lsg. werden zunächst 4 (Teile) des Formaldehyds in 4 W. von 35° unter Rühren eingebracht, es entsteht eine dicke Paste. 16 W. von 35°, die 0,12 Ameisensäure enthalten, werden dann zu dieser Paste unter Rühren zugefügt, worauf die weitere Verdünnung vorgenommen werden kann. Nach dem Trocknen werden die überzogenen Glasfasern in einer wss. 0,5%ig. Farblsg. aus Benzyl-Violett 5 BN (Farbindex 698) bei 50 oder 75° 5 Min. lang gefärbt. Das Gewebe wird mit kaltem W. nachgespült, bis das Waschwasser ganz klar ist. Man erhält eine intensive Violett-färbung des Gewebes. Für Gelb-, Rot- u. Grünfärbung finden Amido-Gelb (Farbindex 11), Riton-Tiefrot 4 Bl (Farbindex Anhang, S. 44), Brilliant Riton Rot B (Farbindex 748) u. Wollgrün S (Farbindex 737) Verwendung. (A. P. 2 462 428 vom 29/8. 1944, ausg. 2/2. 1949. Schwz. Prior. 29/10. 1943.) 800.7021

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann, *Disazofarbstoffe für synthetische Fasern*. Monoazotfarbstoffe (I) werden auf der Faser diazotiert u. mit 2-Oxy-3-naphthoesäure (III) zu Disazofarbstoffen (II) gekuppelt. Die I werden durch Kupplung von diazotierten arom. Aminen mit 2-Oxyalkoxy-1-naphthylamin hergestellt. So wird z. B. C₆H₅NH₂ diazotiert, mit 1-Amino-2-(2-oxyäthoxy)-naphthalin (IV) gekuppelt, der entstehende orangefarbene I auf Celluloseacetatfasern erneut diazotiert u. mit III zu einem blaugrünen II gekuppelt. Ähnliche II erhält man aus p- u. Nitroanilin (V), 6-Brom-2,4-dinitroanilin,

3-Nitro-N,N-dimethyl-p-phenylendiamin (VI), p-Kresidin oder 1-Naphthylamin durch Kupplung erst mit IV, dann mit III; ferner aus V bei prim. Kupplung mit 2-(2,3-Dioxypropoxy)-1-naphthylamin (VII), F. 95—96°, u. sek. mit III. (VI wird durch Nitrierung von 4-Dimethylamino-1-anilid, F. 130—131°, zum 3-Nitroderiv., F. 132°, u. Hydrolyse desselben mit HCl gewonnen; VII durch Red. von 1-Nitro-2-(2,3-dioxypropoxy)-naphthalin, F. 130—140°.) Die II sind grünlich, wasch- u. lichtecht, sowie beständig gegen S u. Cl. (E. P. 602 878, ausg. 4/6. 1948.) 805.7055

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

Bodo Herzog, Söhlder Kreide. Einleitend werden einige kurze, allg. gehaltene Ausführungen über das geolog. Vork. der Kreide gemacht, u. dann auf ihre Zus. eingegangen. Sie besteht aus 91—94% CaCO₃, 0,6—1,9% Tonerde u. Eisenoxyd, 0,4—1,4% MgCO₃, ferner aus unlösl. Stoffen sowie SiO₂. Die Gewinnung der Kreide u. deren Weiterverarbeitung wird beschrieben. — 4 Abbildungen. (Farben, Lacke Anstrichstoffe 2. 226—27. Dez. 1948.) 253.7090

—, **Lackrot D für Druck- und Malerfarben.** Brillantes gelbrotes Pigment mit guter Alkali-, Sprit- u. Wasserechtheit, Ölechetit mäßig, Lichtechtheit fast wie bei Litholrot R. Herst. durch Diazotieren von o-Aminobenzoesäure u. Kuppeln mit β-Naphthol wird beschrieben. (Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] 2. 136. Mai 1948.) 340.7090

Ernst Sachse, Wasser als Anti-Absatz- und Streckmittel. Nach dem Kriege wurde Leinölschleim mit Kopalöl als Bindemittel für Rostschutzfarben mit Erfolg angewandt, ohne daß das W. störte. Notwendig ist allerdings der Zusatz von Ammoniak u. die Anwendung von Oxydverb. der in der elektr. Spannungsreihe niedriger als Fe stehenden Pigmente. Die Wabenstruktur des Filmes wird durch den Zusatz von Tetralin behoben. W. wirkt je nach der Art des Pigmentes u. des Bindemittels ab 1/2% absatzverhindernd. Der doch gebildete Bodensatz ist weich u. schwammig. In Amerika, wo die Anstrichfarben nach Vol. verkauft werden, besteht größeres Interesse, W. als Streckmittel zu verwenden als in Deutschland, wo man Schwerspat vorzieht. Der verd. Farbe wird in einem Schnellmischer mit hoher Tourenzahl das W. zugesetzt. Emulgatoren, die zudem für die Außenbeständigkeit schädlich sein können, sind überflüssig. Auch die Neigung zur Hautbldg. wird herabgesetzt. Zugabe von Quellton erhöht wohl die Wrkg., führt aber unter Umständen zu schlechtem Verlauf. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 17—19. Jan. 1949.) 340.7092

—, **Verwendungsmöglichkeiten für Äthylsilicat.** Hydrolyse von Äthylsilicat erfolgt meist in Ggw. eines wasserlösl. Lösungsm. (Aceton, A.), wobei man entweder W. unter der theoret. Menge direkt zugibt oder zuerst die Lsg. teilweise hydrolysiert u. dieser Lsg. weiteres Äthylsilicat zusetzt. Mineralsäuren (HCl) verzögern die Gel-Bldg., Ggw. von ca. 0,5% Mg beschleunigt die Fällung. Verwendung in der Gießtechnik u. im Anstrich. Haftfeste Anstrichfilme erzielt man mit 10 Gewichtsteilen hydrolysiertem Äthylsilicat, 3 pulverisiertem Glimmer u. 3 inertem Pigment (Ocker, Terra di Siena, Chromoxyd, Eisenoxyd, Titandioxyd, Gasruß). Die Filme sind hitzefest, korrosionsbeständig u. feuerhemmend. (Chim. Peintures 11. 320—21. Okt. 1948.) 253.7092

—, **Können Papiere das Trocknen von Druckfarben beeinflussen?** Zur Prüfung der Frage wurden 41 Chromoersatzkartons verschied. Schwere einer physikal.-chem. Unters. unterworfen u. dann mittels einer Steindruckhandpresse u. auf einer Offsetschnellpresse mit der gleichen Farbe ohne jeden Zusatz an Trockenstoff oder Siccativ gedruckt. Die physikal.-chem. Unters. erstreckten sich auf die Best. des Aschegeh., die mkr. Prüfung der Kartonoberflächen sowie auf die Ermittlung des Mahlungsgrades. Ferner wurden die Zellstofffasern der Deckschicht einer Unters. unterzogen. Im großen u. ganzen konnte festgestellt werden, daß der Bleichungsgrad des Zellstoffs das Trocknen der Farbe bes. begünstigt. Der Aschegeh. u. damit der Füllstoff scheint ohne Einfl. auf den Effekt zu sein. Gleiches gilt hinsichtlich der Leimung. Weitere Einzelheiten bzgl. der Versuchsergebnisse werden besprochen. (Neue dtsh. Papier-Ztg. 3. 290—93. 1. April-Heft 1949.) 104.7104

Robert I. Wray, Die Zusammensetzung von Aluminiumfarben-Bindemitteln. Ölhaltige Lackbindemittel für Außenanstrich mit ca. 50 Gallonen, für Holzanstrich mit 70—80 Gallonen Ölgeh. u. ca. 2 lbs. Al-Pasta pro Gallone Bindemittel. Für Innenlackierung 8—12 Gallonen Öl. Damit Bronze schwimmfähig bleibt, sollen die Ölbindemittel niedere SZ. aufweisen u. mit Co bzw. Co-Fe siccativiert werden. Günstig sind Verdünnungsmittel mit hoher Oberflächenspannung, Geh. an Aromaten u. hohem Kauri-Butanolwert. Lacktypen, bes. für Außenlackierung: Harzesterlacke (50—70 Gallonen Öl, 100 lbs. Harz), neutrale Cumaronharzlacke ähnlicher prozentualer Zus., Pentaerythrittharzesterlacke (mit Holzöl u. Leinöl), Terpenharzlacke, Petroleumharz- u. Phenolharzlacke. Von Alkydharzen sind

solche mit niedriger SZ. (ca. 3) u. hohem Ölgeh. geeignet. Für Innenanstriche eignen sich ölarme Cumaronharzbindemittel, die pro Gallone mit 1—1,5 lbs. Al-Bronze extrafein versetzt werden. Schnelltrocknende Al-Farben mit Nitrocellulose- sowie 20—30%ig. Vinyl- u. Methacrylatharzlgg. u. 10—12 Unzen feiner Al-Bronze pro Gallone. Ofentrocknende Überzüge mit Phenolharzlacken mittleren Ölgeh. u. hohem Holzölteil. Hitzefeste Lackierungen mit niedrigviscosen Bindemitteln (10—20 cP) u. 30—40% Festkörpergeh.; falls hierfür überhaupt Öl mitverwendet wird, verdient Tran den Vorzug. Sehr hitzefeste Al-Farben werden erzielt mit 2 lbs. Al-Standardpaste in einem Bindemittel aus 39% Silicoharz in Toluol, ferner mit Tranalkydharz von mittlerem Ölgeh. in ca. 35%ig. Lsg. mit Viscosität von 10—20 cP. (Amer. Paint J. 33. 46—55. 118—20. 4/4. 1949. Aluminium Co. of America.) 253.7116

H. Arnold, *Über das Eindicken von Zinkweißemalen*. Vortrag. Vf. zeigt an einer Standölfractionierung mit selektiven Lösern, daß dieses drei deutlich voneinander verschiedene Anteile enthält: Einen hoch-, einen mittel- u. einen niedrigmol. (aber nicht monomeren). Je nach den Bildungsverhältnissen verbleibt das Standöl in einem labilen Zustande oder polymerisiert weiter, wobei Veränderungen der Löslichkeit eintreten, die bis zur Phasenumkehr gehen. Verdünnungsverläufe, Trockenstoffe u. a. Einfl. können die Weiterpolymerisation katalysieren. Die Zinkweißteilchen schließen sich zu Sekundärteilchen zusammen, die zunächst die niedrigpolymeren Anteile adsorbieren. Haben diese eine gewisse Größe überschritten, dann ist die Adsorption nicht mehr möglich. In jedem Falle ändert sich die ursprüngliche Zus. des Bindemittels. Seifen polymerer Standöle wirken stark verdickend. Von der Schnelligkeit ihrer Bldg. einerseits u. der Störung des Bindemittelsyst. hängt der spätere Zustand der eingedickten Lackfarben ab. Bei schneller Seifenbildg. verdicken die Lackfarben; sind wenig oder verhältnismäßig niedrigmol. Seifen vorhanden, dann erfolgt durch Sedimentation eine Trennung des Bindemittels u. des Pigmentes. 13 Jahre lang gut verschlossen aufbewahrte Standöl-Zinkweißfarben verschied. Hersteller verhielten sich ganz verschieden. (Farbe u. Lack 54. 280. Nov. 1948.) 340.7160

J. Scheiber, *Über wäßrige Harzseifenlösungen*. Erste Voraussetzung einer für das Auge homogenen Lsg. ist die Schaffung einer Seifenkonz., die die restlichen Harzanteile zu peptisieren vermag. Dieser Punkt liegt gewöhnlich unter der Grenze der Salzbildungs-fähigkeit u. hängt von der Acidität der salzbildenden Gruppen u. der Hydrophilie der Harzkomponente ab. Steigerung des Alkalizusatzes über den Homogenisierungspunkt bis zur Absättigung oder darüber hinaus vermehrt die molekulardispersen Anteile, drängt die Hydrolyse zurück u. vermindert die Dissoziation. Dadurch wird unter Umständen das Löslichkeitsprodukt überschritten, d. h. Harzseife kann ausgeschieden werden. Viscosität steigt an. Besprechung verschied. Erscheinungen aus der Arbeit von SCHEIBER u. R. SANDIG (C. 1936. II. 272). Peptisation von nicht allein mit Borax peptisierbaren Harzen, wie Kolophonium, Manilakopal u. Dammar in mit äquivalenter Boratmenge erzeugten Ricinölseifenlgg. ist möglich, auch mit analog bereiteten Trioxystearinseifenlgg., die nicht stärker wirken, nicht aber mit entsprechenden Leinölfettsäurelösungen. (Farbe u. Lack 54. 263—87. Nov. 1948.) 340.7164

August Noll, *Beitrag zur Kenntnis des Sulfatterpentinöles*. Untersucht wurden 5 beim alkal. Holzaufschluß als Nebenprod. anfallende Rohsulfatterpentinölproben. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt. Ferner wird die sogenannte Siedekennziffer ermittelt sowie die mittleren Siedepunkte u. die motor. Eigg. von Mischtreibstoffen bestimmt. Auch die Eignung des Rohsulfatterpentinöls als Lösungs- u. Verdünnungsmittel für Anstrichfarben u. Lacke wurde festgestellt. Schließlich erfuhren die Rohterpentinölproben eine Unters. hinsichtlich der geruchlichen Eigenschaften. Die Ermittlung des mittleren Siedepunktes erfolgte mit Hilfe eines vom Vf. entwickelten Apparates. — 1 Abb., 5 Tabellen. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 131—33. Mai 1949.) 104.7170

L. D'Or, *Einige Erscheinungen aus der Physikochemie der synthetischen Polymeren*. Es wird ein Querschnitt durch den Stand der Forschungen gegeben. Behandelt werden die Polykondensation u. die Polymerisation, die Zusammenhänge zwischen der Molekularstruktur u. den physikal. Eigg. bei Faserstoffen, wie Cellulose u. Celluloseestern (lange Ketten mit Gruppen, die zwischen benachbarten Ketten beträchtliche Wirkungen ausüben), Elastomeren, wie Kautschuke, Nylon (lange Ketten großer innerer Beweglichkeit, irregulär oder sehr wenig polare Gruppen enthaltend, geringe Wirkungen zwischen den einzelnen Ketten) u. den Plastomeren (lange Ketten mit so geringer Bindung zwischen den Ketten, daß sie verhältnismäßig leicht gegeneinandergleiten, aber stark genug, diese Veränderungen zu einem großen Teil irreversibel zu machen). Besprechung der Wrkg. von Lösungsmitteln u. Weichmachern auf die Polymeren. Die Best. des Mol.-Gew. der Polymeren durch Ultrazentrifugierung, nach der Meth. der dynam. Osmometrie, der osmot.

Waage u. der Lichtdiffusion werden beschrieben, u. ihre Verwendbarkeit wird besprochen; auf die Viscosimetrie u. die Möglichkeit, auch die Spektroskopie künftig hierfür zu verwenden, wird hingewiesen, ebenso auf die Unterss. mit dem Elektronenmikroskop, die sich noch in der Entw. befinden. Messungen im Ultrarot gestatten Rückschlüsse, ob die Bindung der Ketten bei der Polymerisation in 1.2- oder 1.4-Stellung (bei Butadien) erfolgt, u. lassen die Bldg. von OH- u. CO-Gruppen bei der Kautschukoxydation erkennen. Die Ergebnisse von TOBOLSKY über Ermüdungs-, Spannungs- u. Dehnungsverss. in Luft u. N₂ an Naturkautschuk u. anderen Elastomeren werden erläutert. (Chim. et Ind. 59. 23—30. März. 339—49. April 1948.) 134.71762

W. P. Hohenstein, *Die Methoden der Polymerisation und Copolymerisation*. Die theoret. Grundlagen der Polymerisation u. die Methoden ihrer Ausführung. Wesen u. Ausführung der Copolymerisation. Allg. Übersicht über bekannte Gebiete. (Ind. Plastiques 4. 412—18. Sept. 1948.) 407.7176

E. M. Beavers, *Alkydharz-Technologie*. Austausch von Glycerin (I) durch Pentaerythrit (II) in Alkydharzen: II-Alkyde sind rascher trocknend u. alkalifester, I-Alkyde zeigen bessere Stabilität, Haftfestigkeit u. Lackverträglichkeit. Lineare Alkyde mit Äthylen- u. Propylenglykolen. Adipin- u. Sebacinsäuren geben weichere Alkyde als Phthalsäure. Glycerinphthalat-Öl-Verhältnis (Alkydverhältnis) der Lackalkydebe trägt maximal 65%; es resultieren hierbei hochviscose, schwerer lösl. Alkyde, die als Härter für öltreichere Alkydharze dienen. Alkyde mit 50% Alkydverhältnis für Einbrennlacke, solche mit 40% für Spritz- u. Walzenlacke, solche mit 30% für Streichlacke. Nicht-trocknende Alkydharze mit 50—65% Alkyd als Weichmacher für Aminoharze u. Nitrocellulose. Weiche Alkyde mit Sebacin- u. Adipinsäure ebenfalls Weichmacher. Mit Glykolen erzeugte lineare Alkyde gute Weichmacher für Vinylpolymerisate. (Amer. Paint J. 33. 38—46. 11/4. 1949. Philadelphia, Röhm & Haas Co.) 253.7182

Wayne C. Norris, *Styrol-Alkydharze*. Verbesserte Styrol-Alkydkondensate: *Cycopol S 101—1*, in Benzin verdünnter (Kauri-Butanolwert mindestens 40) lösl., in 3—4 Stdn. hart durchtrocknend; in Härte, Wasser- u. Chemikalienfestigkeit zwischen Alkyd- u. Alkyd-Harnstoffharzfilmen stehend, in Treibstoff- u. Kratzfestigkeit den letzteren nachstehend. *Cycopol S 102—5* in Xylol lösl., rasch trocknend wie Celluloselack, mit fetten Ölen beschränkt (bis zu 10%) verträglich; Ermittlung von Geh. an Fettsäure u. Unverseifbarem etwas schwierig. (Amer. Paint J. 33. 66—74. 21/3. 1949. Stamford Laborr., Amer. Cyanamid Co.) 253.7182

A. E. Gabriel, *Holzmehl-Bindemittel-Kompositionen*. Gegenstand der Unterss. war die Entw. einer Holzmehl-Binder-Komposition, die bei niedrigem Druck mit oder ohne Anwendung von Wärme verpreßt oder einfach von Hand geformt u. anschließend im Ofen gehärtet werden kann, u. die bei ausreichender Klebefähigkeit u. Plastizität einen kleinen Schrumpfungskoeff., gute mechan. Eigg. u. ausreichende Feuchtigkeits- u. Wärmebeständigkeit aufweist. Von den handelsüblichen Klebstoffen war keiner befriedigend, da sie stark schrumpften u. die Formstücke sich warfen oder nicht genügende Klebkraft zeigten. Casein, Sojamehl, Polyvinylalkohol besaßen zwar ausreichende Klebkraft, schrumpften aber merklich. Klebefähigkeit wie Modellierten zeigte eine Cassavastärke-Bentonit-(1:1)-Komposition mit 50% Holzmehl. Von härteren Bindemitteln erwies sich ein Diäthylenglykolmaleat-Polyester am geeignetsten, der in Ggw. eines Peroxyd-Katalysators gehärtet werden kann. Hergestellt wurde dieser aus 98 (Teilen) Maleinsäureanhydrid u. 117 Diäthylenglykol durch Erhitzen auf 150—190°. Wird dem Peroxyd ca. 1% Co-Naphtthenat zugesetzt, so red. sich die Härtezeit bei ca. 70° auf 1/6—1/6. Hinzugefügt werden ferner Benzoyl- oder Laurylperoxyd in Mengen von ca. 4%, Holzmehl ca. 40% oder Walnußschalenmehl ca. 60%. Gegebenenfalls können anorgan. Füllmittel (CaSO₄, TiO₂) zugesetzt werden, u. zwar bis zu 3 Teilen auf 1 Teil Harz. (Mod. Plastics 25. Nr. 8. 145—46. 200—16. April 1948. Madison, Wisc., Forest Products Labor., Forest Service, U. S. Dep. Agric.) 253.7192

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, Pa., übert. von: George E. Eilerman, Milwaukee, Wisc., V. St. A., *Herstellung eines mit Wasser emulgierbaren Farbgemisches* auf der Basis eines mit W. emulgierbaren Alkydharzes, welches erhalten wird aus dem Veresterungsprod. eines mehrwertigen Alkohols mit einer Dicarbonsäure u. einem trocknenden Öl in Form eines Fettsäureglycerids durch Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid. Danach wird das Umsetzungsprod. verseift bzw. hydrolysiert, wobei die Säureanhydridringe aufgespalten werden unter Bldg. der freien Säuren, welche zum Schluß mit einem Gemisch eines Alkalimetallsilicats u. NH₃ oder eines wasserlösl. Amins neutralisiert werden. — Man stellt z. B. ein Harzprodukt her aus Phthalsäure, Leinöl u. Glycerin u.

läßt Maleinsäureanhydrid einwirken. Weiterverarbeitung, wie vorangehend beschrieben. 666 Teile des neutralisierten Prod. werden mit 11 g Ölsäure, 150 Teilen einer 1%ig. NH₄-Alginatlg. u. 123 Teilen W. zu einem Emulsionsbildner verarbeitet. Davon werden 1,3 (lbs.) mit 0,5 TiO₂ u. 0,8 Talk auf einer Dreiwalzenmühle vermahlen, u. die dabei entstehende Paste wird mit der halben Menge W. verrührt. Man erhält eine stabile Farbe. — An Stelle von dem mit Maleinsäure behandelten Alkydharz kann man auch ausgehen von einem maleinisierten Leinöl oder allg. von einem mit Maleinsäure behandelten natürlichen oder synthet. trocknenden Öl. (A. P. 2 462 618 vom 10/12. 1943, ausg. 22/2. 1949.) 808.7093

Charles B. Cotherman, Goshen, Ind., V. St. A., *Druckverfahren*. Zur Vermeidung der Bldg. von stat. Elektrizität, die das Papier an der Metalldruckform festhält, wird das Deckblatt der Zurichtung mit einer sehr dünnen Schicht eines Gemisches aus Öl u. Speckstein bedeckt. Hiervon wird beim Drucken eine geringe Menge auf die Rückseite des Papiers übertragen u. verhindert außerdem das Abschmieren beim Übereinanderstapeln der frischen Druckbogen. Man verwendet dazu z. B. ein Gemisch aus 1 quart Schmieröl Nr. 20 u. 1/2—2 lbs. Seifenstein Nr. 1. (A. P. 2 458 981 vom 1/10. 1945, ausg. 11/1. 1949.) 805.7105

International Standard Electric Corp., V. St. A., Erfinder: Bernard H. Kress, *Trimeres α -Methyl-p-methylstyrol* stellt einen *Weichmacher* für verschied. Kunstharze dar. Es wird mit 85—90% Ausbeute durch Erhitzen der monomeren Verb. auf 37—43° mit 3—7% Diatomeenerde als Katalysator gewonnen, die durch 2—5std. Erhitzen auf 325—375° aktiviert worden ist. Der Katalysator wird nach u. nach zugesetzt u. verrührt. Nach Beendigung der Zugabe hält man die Temp. noch 3—4 Stdn. auf 37—43° bis der η_{sp}^{20} der Fl. 1,572—1,575 beträgt. Dann läßt man den Katalysator absitzen, filtriert u. dest. das Reaktionsprod. bei 2 mm Druck u. 120°. Es hat einen F. von —1,11°, eine $D_{20}^{20} = 0,993$, eine Viscosität von 3280 cP bei 25° u. 44 cP bei 71°, einen Flammpunkt von 193°. Es ist unlösl. in W. u. Methanol, etwas in A., stärker in höhermol. Alkoholen, Ketonen, arom. u. chlorierten KW-stoffen u. Estern. (F. P. 930 024 vom 20/6. 1946, ausg. 14/1. 1948. A. Prior. 4/6. 1945.) 805.7177

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: William D. Jones, West Lafayette, Ind., V. St. A., *Kunstharz aus Kresol-HCHO-Kondensationsprodukt und Kolophoniumester*. Man kondensiert 1 (Mol) Kresol mit 0,7—1,3 HCHO in wss. alkal. Lsg., bis das Reaktionsprod. in trocknendem Öl unlösl. ist, aber noch nicht den B-Zustand (unlösl., aber quellend in Aceton, Phenol oder Terpinol) erreicht hat. Man säuert an, trennt von der wss. Phase u. läßt mit einem fl. Kolophoniumester eines einwertigen Alkohols (0,5 bis 2,5 Teile pro Teil Kondensat) bei 100—300° reagieren, bis ein klares Harz entsteht. — Zu einer Mischung von 1000 (Teilen) Kresol u. 675 37%ig. Formalin gibt man 39 NaOH als 10%ig. wss. Lösung. Man hält bei 50°, bis das HCHO verschwunden ist, kühlt auf 30°, gibt genügend 10%ig. wss. H₂SO₄ bis Kongorot-Rk. zu. Die sirupartige Schicht wird nach Waschen 1/2 Stdn. bei 70—88° gehalten, bis die M. klar ist. 350 dieses Harzes werden bei 190° langsam 1/4 Stde. mit 175 Kolophoniummethylester versetzt, 1 3/4 Stdn. bei 140° u. 55 Min. bei 135—140° gehalten. Man erhält ein thermoplast. Harz (Tropf-F. 112°), unlösl. in Gasolin u. trocknendem Öl, gegen Fett beständig. Bei geringerem Kolophoniumestergeh. erhält man wärmehärtende Harze. Statt Kolophonium kann man Abietin-, Pimar-, Sapinsäure anwenden. Mischungen aus diesen Harzen mit Asbestfasern, Kalk u. etwas hydriertem Kolophoniummethylester dienen zur Herst. von Fußbodenplatten, deren Festigkeit durch Zusatz von Natur- u. Kunstkautschuk, Vinylmischpolymeren, Polyvinylbutyral, Äthylcellulose verbessert werden kann. In Schellackmischungen kann das Harz für Schallplatten verwendet werden. Ferner eignet es sich für Überzüge, Klebmassen, Emulsionen (z. B. aus Harz, CCl₄, W. u. NH₄-Caseinat), als Bindemittel für Glaswolle. Die therm. härtenden Harze können zum Imprägnieren u. Verkleben von Holz oder Papier oder als Schutzüberzüge dienen. (A. P. 2 459 651 vom 17/7. 1946, ausg. 18/1. 1949.) 811.7179

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Milton J. Scott, Springfield, Mass., V. St. A., *Herstellung von Ammelin-Aldehydharz*. Eine wss. Lsg. des Reaktionsprod. von Ammelin u. einem Aldehyd, der zumindestens zu 3 Teilen in 100 Teilen W. von 20° lösl. ist, wird mit einer wss. Lsg. eines Salzes eines Metalles der 2a-Gruppe des period. Syst. oder eines Schwermetalls (Al, Ca, Be, Sr, Zn, Cd, Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Cr, Mg) versetzt, u. man polymerisiert das Reaktionsprodukt. Man kann auch Papier oder Textilien mit der wss. Lsg. imprägnieren u. dann die Fällung vornehmen. — 127 (Gewichtsteile) Ammelin, 243 einer wss. 37%ig. HCHO-Lsg. u. 5%ig. NaOH-Lsg. bis $pH = 9,3$ werden 30 Min. am Rückfluß gekocht. Zu dem Na-Salz (I) des Trimethylolammelins gibt man 158 KAl(SO₄)₂ · 12H₂O u. erhält einen weißen, flockigen Nd., das Al-Salz (II) des Trimethylolammelins. 8 einer 12%ig. I-Lsg. gibt man im Holländer zu 1350 eines 2%ig. Papierzeuges vom $pH = 9$,

verd. mit W. auf 21000 u. gibt 0,07 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ zu u. gießt zu Bahnen aus, die 10 Min. unter schwachem Druck auf 110° u. 30 Min. auf 150° geheizt werden. — Man kann auch 100 II mit 200 Holzmehl u. 2 Al-Stearat mischen u. in der Form bis 140—170° u. 2000—4000 lbs/sq. in 2 Min. heizen. — Die unlösl. Salze kann man durch Behandeln mit Alkalimetallhydroxyden wieder in lösl. Salze überführen. (A. P. 2 456 567 vom 1/9. 1944, ausg. 14/12. 1948.) 811.7181

Ernst Christen, Die Druck-form im Buch-druck. Ein Lehr- u. Instruktionbuch (nebst Inhalts-fahne). Kriens-Luzern: Selbstverlag. 1947. (264 S. m. Abb.) sfr. 20,—.

Alexander Pottkämper, Die Druckwalze, ihre Entstehung, Behandlung und Verwendungsweise. 5. neu-bearb. Aufl. Frankfurt a. M.: Polygraphischer Verlag. 1948. (55 S.) kl. 8° = Polygraphische Bücherei. DM 4,00.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

G. E. Popp und L. Harbison, *Einfluß der Dosierung von Beschleuniger und Schwefel für high active furnace-Ruß in Natur- und GR-S-Kautschuk*. Im Naturkautschuk gibt dieser Ruß mit verschied. Beschleunigern Vulkanisate mit unterschiedlichem Abrieb u. unterschiedlicher Kerbzähigkeit. (Ind. Rubber Wld. 118. 1948; referiert nach Gummi u. Asbest 2. 13. Jan. 1949.) 134.7226

C. H. Klute, *Der Einfluß von Unregelmäßigkeiten der Formoberfläche auf die Ergebnisse der Zugprüfung von vulkanisiertem Kautschuk*. Die Innenflächen der Schneidkanten von bei Zugprüfungen benutzten Stanzformen zeigten Werkzeugspuren u. die Probe-stücke verminderte Zugfestigkeits- u. Enddehnungswerte. (India Rubber Wld. 118. 1948; referiert nach Gummi u. Asbest 2. 13. Jan. 1949.) 134.7226

L. M. Welch, J. F. Nelson und H. L. Wilson, *Der Einfluß der Diolefin-Type und -Konzentration auf die Eigenschaften von Butyl-Rubber*. Mischpolymerisate aus Isobutylen (I) u. Piperylen sind solchen aus I u. Butadien, Isopren oder Dimethylbutadien hinsichtlich Zug-Dehnungs-Moduleigg. unterlegen. Die Mischpolymerisate von I u. Butadien sind denen von I mit Isopren bzgl. der Dampf-Luft-Alterung bei hoher Temp. überlegen u. neigen weniger zur Übervulkanisation, behalten eine höhere Zerreiß- u. Strukturfestigkeit bei hohem Modul u. sind säurebeständiger, die I-Isoprenpolymeren zeigen hinsichtlich der elast. Erholung u. Schrumpfgeschwindigkeit bei niedrigen Temp. bessere Eigenschaften. Die Entw. geht auf die Entw. von Polymeren mit mehr ungesätt. Gruppen hin, die schneller u. besser vulkanisieren. Die Butylkautschukerzeugung dient größtenteils der Innenschlauchherst., doch werden auch techn. Kautschukwaren, wasserdichte Erzeugnisse, Reifen für landwirtschaftliche Schlepper daraus hergestellt. (India Rubber Wld. 118. 1948; referiert nach Gummi u. Asbest 2. 12. Jan. 1949.) 134.7236

W. E. Boswell, *Einige physikalische und chemische Eigenschaften von „Thiokol PR-1“*. Gute Festigkeit gegen arom. u. nichtaromat. Treibstoffe, ungewöhnlich niedrige Quellung in den meisten bekannten Lösungsmitteln, gute Biegsamkeit bei tiefen Temperaturen. (India Rubber Wld. 118. 1948; referiert nach Gummi u. Asbest 2. 13. Jan. 1949.) 134.7236

W. Späth, *Shore-Härte und Elastizitätsmodul gummielastischer Stoffe*. Die Messung der Shorehärte (I) führt, wie eine Darst. des Zusammenhanges von I mit dem E-Modul u. mit dem Torsionsmodul zeigt, zu verzerrten Werten, was in der Praxis häufig nicht beachtet wird. Bereits durch ein einfaches Umrechnungsverf. kann man zu Werten gelangen, die den tatsächlichen Verhältnissen besser entsprechen. Vorschlag einer entsprechend verbesserten Skaleneinteilung. (Gummi u. Asbest 2. 132—34. Juni 1949.) 134.7240

Mishawaka Rubber and Woolen Mfg. Co., übert. von: Everett A. Eakins, Mishawaka, Ind., V. St. A., *Herstellung von gemustertem porösem Kautschuk*. Eine Treibmittel enthaltende Kautschukmischung wird auf dem Kalandar dicht unterhalb der Temp. zu Fellen ausgezogen, bei der sie noch ein glattes Fell gibt (z. B. bei 170° statt 220° F). Beim Vulkanisieren unter freier Ausdehnung bilden sich in dem Fell Rillen. Das Material kann als Gleitschutz für Teppiche, für Badetücher, Schreibunterlagen, Servietten verwendet werden. (A. P. 2 458 694 vom 13/11. 1944, ausg. 11/1. 1949.) 811.7229

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: George William Stanton und Charles Everett Lowry, Midland, Mich., V. St. A., *Vulkanisierbare Polymerisatmischung*. Man mischt die Komponenten A (10—67 Gew.-%) u. B (90—33 Gew.-%) sowie die bekannten Füll- u. Vulkanisiermittel miteinander u. vulkanisiert. Aus diesem Polymerisat lassen sich Schuhsohlen herstellen. Als A dient ein thermoplast. Polymeres, das man erhält, wenn man Styrol in wss. Emulsion bei über 50° u. dann Butadien in wss. Emulsion in Ggw. des Polystyrols oberhalb 50° polymerisiert, so daß das Polymere 20—80, vorteilhaft 35—45%

Styrol enthält. B bezeichnet ein Mischpolymerisat aus 25—85 Gew.-% *Vinyldenchlorid*, 15—50% *Butadien* u. 0—60% einer mischpolymerisierbaren Vinylverb., wie *Vinylchlorid*, *Äthylacrylat*, α -*Methylstyrol*, *Isobutylen*, *Acrylnitril*, *p*-*Chlorstyrol*, *Methylmethacrylat*. — Man gibt zu 100 (Teilen) des Mischpolymerisats aus 70% Vinyldenchlorid u. 30% Butadien auf der Walze 1 Stearinsäure u. 10 Dibutylphthalat, gibt dann 100 des Mischpolymerisats aus 35% Styrol u. 65% Butadien zu, 5 Mg, 0,2 S, 1 Benzothiazyldisulfid u. 50 feinverteiltes Calciumsilicathydrat, zieht zum Fell aus, formt zu Sohlen u. vulkanisiert bei 138° 20 Min. unter 750 lbs/sq. in. Versprödungspunkt unter —60°. (A. P. 2 454 486 vom 28/7. 1947, ausg. 23/11. 1948.) 811.7239

Irrington Varnish and Insulator Co., New Jersey, übert. von: **William F. Schaufelberger**, Pleasant Grove, N. J., V. St. A., *Gewinnung von festen, nicht schmelzbaren Destillationsrückständen von trocknenden Ölen* zwecks Verwendung als Kautschukersatz bei Zusatz von Vulkanisier- u. Füllmitteln. Die Dest. von Leinöl, Sonnenblumenöl, Sardinienöl, Maisöl geschieht unter vermindertem Druck von weniger als 5 Zoll bei 610—700° F unter Rühren. Es hinterbleibt ein fester Rückstand. Dieses Prod. wird als Bindemittel bei der Herst. von Bremsmassen u. Schleifscheiben verwendet. — Zeichnung. (A. P. 2 459 342 vom 8/3. 1944, ausg. 18/1. 1949.) 808.7239

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

H. Janistyn, *Über graue Ambra (Ambre gris)*. Neben einer Reihe von Sterinen bildet einen Hauptbestandteil der Ambra ein Triterpenalkohol „*Ambrein*“, wahrscheinlich $C_{30}H_{52}O$, $[\alpha]_D = +14,1^\circ$, F. 82—83°. Nach **LEDERER** (vgl. C. 1948. I. 1124) setzt sich graue Ambra wie folgt zusammen: 2—4% KW-stoffe, $C_{18}H_{28}$, 25—45% *Ambrein*, 30 bis 40% *Epikoprosterin*, 1—5% *Koprosterin*, <0,1% *Cholesterin*, 6—8% Ketone, 5% freie Säuren, 5—8% veresterte Säuren. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 306. 8/12. 1948.) 355.7268

Karl Bergweil, *Die gegenseitige Beeinflussung von Geruchsstoffen im Verlaufe der Lagerung der Parfüme*. Vf. erläutert die bei längerer Lagerung von Riechstoffgemischen beobachteten Vorgänge, bei denen der Werkstoff der Behälter, die Reinheit des A., Dosage der Fixateure u. vor allem die chem. Rk. der einzelnen Komponenten miteinander eine Rolle spielen. Für die Beeinflussung durch Luft, Licht, Wärme u. Alkali werden Beispiele aufgeführt. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 305. 8/12. 1948.) 355.7276

Hans Schwarz, *Balsamische Fixateure in der Parfümerie*. Vork., Herst., Zus. u. Verwendung der aus dem Pflanzenreich stammenden Fixateure, bes. der bekanntesten Pflanzenbalsame (Mekka-, Copaiva-, Peru-, Tolubalsam, Styrax) sowie ihrer Extraktionsprodd. (Resinoide, Konkrete) werden besprochen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 225—26. 13/10. 1948. München.) 355.7280

Karl Bergweil, *Toilette- und Rasieressig*. Die physiol. Wrkg. von Essigsäure enthaltenen Kosmeticiis wird erläutert u. Rezepturen für alkoholhaltige u. alkoholfreie Präpp. werden angegeben. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 326—27. 22/12. 1948.) 355.7284

Karl Rothemann, *Kräuter-Kosmetik*. Überblick über die Entw. der Anwendung von Heilkräutern in Therapie u. Kosmetik. Vf. gliedert die für letztere in Betracht kommenden Pflanzengruppen gemäß ihrer Inhaltsstoffe in: 1. antisept. wirkende, 2. Schleimstoffdrogen, 3. saponinhaltige, 4. gerbstoffreiche, 5. S-haltige, 6. SiO_2 -reiche, 7. K-reiche u. 8. Ca-reiche Heilpflanzen, mit Beispielen aus der Pflanzenwelt. Die Form ihrer Verwendung (Cremes, Tinkturen, Extrakte) wird geschildert. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 283—85. 24/11. 1948.) 355.7284

XV. Gärungsindustrie.

F. Ss. Schpilew, *Die Entfernung von Kupfer aus Weinbrandalkohol*. Die nähere Unters. von *Weinbrandalkohol* verschied. Herkunft, enthaltend 20—40 mg CuO im Liter, zeigte, daß in ihm außer A. weitere organ. Verb. vorliegen, mit denen augenscheinlich das Cu verbunden ist. Da das $pH = 5-5,5$ war, dürfte es hierbei sich um organ. Säuren handeln. Wie Vers. des Vf. zeigen, läßt sich das Cu einfach u. billig durch Fe-Späne (3—5 g auf 100 cm³) vollständig entfernen. Unter gelegentlichem Umrühren wird das Fe 1—2 Tage im Cu-haltigen A. belassen. Die Farbe der Fl. erscheint nach der Fe-Behandlung nur wenig geschwächt, der Geh. an Fe ist nur unwesentlich erhöht, Geruch u. Geschmack zeigen keine Änderungen (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 846—48. Aug. 1948. Dagestaner Landwirtschaftl. Inst.) 146.7536

P. M. Rosenfeld, *Die Sättigung des Weines mit Kohlensäure*. Die CO_2 im Schaumwein ist nicht chem. gebunden, sondern befindet sich in Form einer koll. Dispersion feinsten

CO₂-Bläschen in der Lösung. Man kann einen Wein auch mit CO₂ sättigen, wofür am besten Gärungskohlensäure genommen wird. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebzucht] 8. Nr. 10. 18. Okt. 1948.) 423.7554

Je. M. Kosenko, Vereinfachtes Gerät zur Bestimmung der Oxydationsfähigkeit von Wein. Man verwendet jetzt eine Indigocarmin-Meth. von KOTSCHERGA (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebzucht] 1940. Nr. 9—10), welche genügend genau ist. Allerdings ist die verwandte App. recht kompliziert. Vf. schlägt eine erhebliche Vereinfachung der App. u. der Meth. vor. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebzucht] 8. Nr. 8. 33—35. Aug. 1948. Krasnodar, Inst. der Nahrungsmittel-Ind.) 423.7606

A. W. Korotkewitsch, Alkoholbestimmung in Süßweinen nach der ebullioskopischen Methode. Bei der Best. des A.-Geh. nach der Meth. der Kp.-Erniedrigung stören die gelösten Zucker. Die Skala eines Ebullioskops ist auf trockene Weine berechnet, durch deren Extraktgeh. eine Erniedrigung des Kp. um 0,3° erfolgt. Vf. schlägt vor, den A. aus dem Wein auszutreiben u. diesen dann in üblicher Weise durch Messung der Kp.-Erniedrigung unter der Berücksichtigung einer Korrektur für den Extraktgeh. zu bestimmen. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebzucht] 8. Nr. 10. 40. Okt. 1948. Inst. Magaratsch.) 423.7606

T. K. Politowa-Ssowsenko und **P. P. Dichtjar**, Bestimmung der flüchtigen Säuren in Weinen mit einem hohen Gehalt an SO₂. In Weinen, die mit SO₂ behandelt wurden, ist die Best. der flüchtigen Säuren recht schwierig. Vf. fanden, daß man mittels Durchleiten von Luft während 1 Stde. durch den am Rückflußkühler kochenden Wein oder andere Fl. die SO₂ entfernen kann. Die flüchtigen Säuren werden nach der Abkühlung der Lsg. in der Folge wie üblich bestimmt. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebzucht] 8. Nr. 8. 32—33. Aug. 1948. Moskau, Zweigstelle des Inst. Magaratsch.) 423.7606

F. Pavelka und **L. Montini**, Eine Bestimmung der flüchtigen Säuren in Wein mittels der Apparatur von Pregl-Parnas. 10 cm³ der Probe werden in den Destillierkolben des PREGL-PARNAS-WAGNER-Gerätes (C. 1922. II. 846) eingefüllt u. zweimal mit 2—3 cm³ dest. W. nachgespült. Nach Verb. des Dampfentwicklers, in dem das W. bereits kocht, mit dem Rezipienten dest. man 65 cm³ über. Man entfernt die Heizquelle u. führt den Inhalt des Destillierkolbens durch Anblasen des Rezipienten in diesen über. Das Gerät kann sofort wieder verwendet werden. Man titriert das Destillat mit 0,02 n NaOH, die 1g/Liter Phenolphthalein enthält, aus einer in 0,05 cm³ geteilten Bürette. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 333—37. 21/4. 1948. Faenza, Labor. der Vitale-Costato S. A.) 397.7606

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

M. Valayer, Die Verpackungsfolien. Für Verpackungszwecke werden durchsichtige, ungiftige, geschmack- u. geruchlose Folien verlangt. Sie müssen ausreichende mechan. Festigkeit haben u. durch Erwärmen zusammenklebbar sein. Sie müssen für W.-Dampf durchlässig sein. Verwendet werden: Polythene, Cellophan, Celluloseacetat, Äthylcellulose, Pliofilm (Cl-Kautschuk) u. Vinylderivate. (Ind. Plastiques 4. 419—21. Sept. 1948.) 104.7632

* **Niederländische Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten Behoeve van den Landbouw-Nijverheid**, Proteingewinnung aus Kartoffeln. Die aus Kartoffelmehl mit W. extrahierbaren Proteine waren bisher schwer verwertbar, weil sie an der Luft sehr schnell braun bis schwarz wurden. Diese Zers. kann verhindert werden, wenn man sie sofort nach ihrer Abscheidung mit Alkoholen, Äthern oder Ketonen, z. B. mit A., Methanol, Propanol, Cyclohexanon, Dioxan oder Aceton auswäscht. Dabei geht ein gelblicher Stoff in Lsg., der sich im isolierten Zustande nicht weiter verfärbt, nur in Ggw. von Proteinen. (Holl. P. 60 985, aug. 15/4. 1948.) 805.7647

Juice Industries Inc., Dunedin, Fla., übert. von: **Richard Carl Nelson**, Clearwater Beach, Fla., V. St. A., Gewinnung von Pektin. Zerkleinerte Schalen von Citrusfrüchten werden 5 Min. mit Dampf auf 70—90° erhitzt, um die Zellen zu sprengen u. den Zucker herauszulösen, u. dann abgepreßt. Der Rückstand wird 1 Stde. lang mit W. von 70—90° behandelt, wodurch ein hochkonz. Extrakt mit einem pH-Werte von 1,8—2,0 entsteht. Dieser wird mit einem Alkali auf 3,7—4,4 eingestellt u. der Extrakt bei 300° F einer Sprühtrocknung unterworfen. — 8 Abb. der Apparatur. (A. P. 2 455 382 vom 18/8. 1943, aug. 7/12. 1948.) 805.7707

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: **Eugene F. Jansen** und **Hans Lineweaver**, Berkeley, Calif., V. St. A., Pektinenzyme. Zur Erhöhung der hydrolyt. Wrkg. von Pektinenzymen (I) gegenüber Glykosiden u. der klärenden Wrkg. in Frucht-

säften erhalten sie einen Zusatz von *Pektinesterase* (II). Diese gewinnt man aus Apfelsinenschalen, Tomaten, Erbsenschalen, Halfagras usw., indem man die Ausgangsprod. mit verd. Salzsgg. extrahiert, diese auf einen pH-Wert von 7,5 einstellt u. II mit gesätt. Ammonsulfatlsg. ausfällt. II wird in Mengen von 0,085—2,360 Teilen auf 1 Teil I zugesetzt. (A. P. 2 457 560 vom 18/6. 1948, ausg. 28/12. 1948.) 805.7707

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Howard P. Milleville, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Gewinnung von flüchtigen Fruchtaromen*. Fruchtsäfte werden solange gekocht, bis alle flüchtigen Aromen (I) entwichen sind. Das Kondensat, das außer I noch W. u. Gase enthält, wird nochmals in der gleichen Weise behandelt u. die I u. Gase mit dem übergegangenen W. u. Gasen unter Druckenwendung vereinigt. (A. P. 2 457 315 vom 17/9. 1945, ausg. 28/12. 1948.) 805.7709

Gustav H. Rapaport, Kansas City, Mo., V. St. A., *Trägerstoffe für künstliche Gewürze*. 100 (Teile) Mehl werden mit 15—50 W. so hoch unter ständigem Mischen erhitzt, bis die natürlichen Zucker karamelisieren. Gegebenenfalls ist Rohrzuckerzusatz angebracht. Das Prod. wird dann feinst gepulvert u. z. B. mit 2 Zimtaldehyd, 0,5 Lecithin u. 7,5 Pflanzenöl gemischt. Das Rösten in einer Trommel wird bei 220—500° F während 30—50 Min. durchgeführt. (A. P. 2 449 411 vom 5/3. 1945, ausg. 14/9. 1948.) 823.7714

Albert Epstein, New York, N. Y., V. St. A., *Kaffeekonzentrat*. Die festen, getrockneten Anteile eines Kaffee-Extrakts werden mit einem genießbaren Grundstoff gemischt, der einen F. unter 100° hat, z. B. mit *Sorbit* (II) (F. 93°). Geschmolzener Sorbit löst die sechsfache Menge seines Gewichts an I. Man schm. z. B. 1 lb. II, verrührt darin 3 lbs. I, kühlt auf 63—83° ab u. preßt die halbfeste M. in Tabletten. (A. P. 2 457 036 vom 10/4. 1946, ausg. 21/12. 1948.) 805.7721

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

M. Singer, *Pflaumenkerne als Rohstoff der Ölgewinnung*. Während des 2. Weltkrieges u. später machte sich auch in Ost- u. Südosteuropa der Mangel an Pflanzenölen bemerkbar. Vf. mußte in seiner Anlage Pflaumenkerne verarbeiten. Es wird über Sammlung, Transport, Lagerung u. Ögeh. der Kerne berichtet. Diese wurden in Kuchenbrechern zerkleinert, die Schalen von den Kernen im kontinuierlichen Wasserstrom getrennt u. sonst nach dem üblichen Verf. weiterverarbeitet. Es ergibt sich ein für die Seifenindustrie gut geeignetes Rohmaterial. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 197—99. Sept. 1948. Bukarest.) 355.7894

C. Massatsch, *Beitrag zur Kenntnis der Kunstwachse. Oxydwachs, I. G.-Wachs, Nibrenwachs, pharmazeutisches Wachs, Ozokeritwachs und ähnliche Erzeugnisse*. Herst., Eigg. u. Analyse der genannten Wachse werden besprochen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 333—34. 22/12. 1948. Berlin-Steglitz.) 355.7904

Josef Augustin, *Milde und aktive Gesichtsseife*. Die Milde einer Seife ist abhängig 1. vom Geh. an freiem u. hydrolyt. freierwirdendem Alkali, 2. von der Auswahl des Fettansatzes u. 3. von Zusätzen. Zu 1. empfiehlt Vf. die Verwendung von Eiweiß- oder Fettsäurekondensationsprod. (z. B. oleyllylsalbinsaures Na), zu 2. vorzugsweise Verarbeitung von Talg u. möglichst geringe Verwendung von Cocosöl, zu 3. Zusätze von Lanolin mit Lecithin u. anderen Emulgatoren. Alle diese Stoffe ergeben gleichfalls akt. (hautfunktionsfördernde) Seifen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 325—26. 22/12. 1948. München.) 355.7906

Rudolf Dittrich, *Bemerkungen zur Autoklavenspaltung*. Erwiderung auf die Arbeit von HETZER (vgl. C. 1949. II. 475). Der Spaltungsgrad hängt nach dem Massenwirkungsgesetz von der Konz. des Glycerins im Spaltwasser ab. Die Anwendung von Spaltmitteln bzw. Spaltdruck beeinflusst lediglich die Spaltgeschwindigkeit, für den Spaltungsgrad sind sie nur sek. charakterist., wenn gleiche Spaltzeiten zugrunde gelegt werden. Die Spaltgeschwindigkeit mit ZnO muß größer sein als mit Zn-Staub, da Zn-Seifen schneller in Lsg. gehen. Die Farbe der Spaltfettsäuren hat für die Farbe der daraus hergestellten Seifen wenig Bedeutung. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 301—02. 8/12. 1948. Stolberg i. Rheinld.) 355.7908

E. Wulkow, *Aralkylsulfonate für die Wäscherei*. Es wird ein Überblick über anion-akt. synthet. Textilhilfsmittel bzw. Waschmittel der Alkylsulfat- u. Alkylsulfonatreihe gegeben. Besprochen werden dann die Ergebnisse einiger orientierender Waschvers. mit Aralkylsulfonat u. Mersolatseife. Verwendet wurden künstlich angeschmutzte Probestreifen. Die Versuchsbedingungen werden angegeben. Die Weißgradmessung erfolgte mit dem Leukometer. Es wurde gefunden, daß im weichen W. das Aralkylsulfonat hinsichtlich des Aufhellungsvermögens gegenüber der Mersolatseife eine geringe Überlegen-

heit zeigt. Bei Anwendung der reinen Waschmittel ohne Alkalien ergab sich, daß Aralkylsulfonat eine bessere Beständigkeit gegen Härtebildner besitzt als Mersolatseife. Das ungünstige Ergebnis in hartem W. mit der Mersolatseife dürfte auf den Fettgehalt dieser Seife zurückzuführen sein. Orientierende Waschverss. mit n. beschmutzter Haushaltwäsche u. stark beschmutzter Lagerwäsche u. Aralkylsulfonat als Waschmittel ließen mit steigenden Temp. zunehmendes Schaumvermögen beobachten, das beständiger erschien als bei Mersolatseife. Das Reinigungsvermögen war zufriedenstellend. Weitere Einzelheiten werden behandelt. (Melliand Textilber. 30. 248—49. Juni 1949. Schwetzingen.) 104.7918

Benjamin Clayton, Houston, Tex., übert. von: **Benjamin H. Thurman**, New York, N. Y., V. St. A., *Reinigen von tierischen und pflanzlichen Glyceridölen*, welche nur geringe Mengen an Verunreinigungen enthalten u. im wesentlichen frei von Gummistoffen sind. Das Öl wird mit einer wss. Alkalilauge von 10—50° Bé in solcher Menge behandelt, welche ausreicht, um die Verunreinigungen in einer wss. Phase durch Schleudern von dem Öl zu trennen. — Zeichnung. (A. P. 2 462 923 vom 19/7. 1944, ausg. 1/3. 1949.) 808.7875

Colonial Sugars Co., New York, und **S. C. Johnson & Son, Inc.**, Racine, Wis., übert. von: **Oscar J. Swenson**, Ithaca, N. Y., V. St. A., *Aufarbeitung von rohem Zuckerrohrwachs* unter Gewinnung eines Hartwachses u. Abtrennung der Harzbestandteile durch Lösen des Rohwachses in einem Fettlösungsmittel, wie Aceton, Methyläthylketon, Ae., Pentan, Hexan u. Heptan, in der Wärme u. Ausfällen des Hartwachses. — 100 lbs. rohes Wachs werden geschmolzen, filtriert u. in 71 lbs. fl. Aceton bei 98—100° unter Druck gelöst. Die ca. 100° heiße Lsg. wird in ein Rührgefäß eingeleitet, welches mit einer Suspension von Hartwachs in einer Lsg. von Weichwachs in Aceton gefüllt ist. Die Temp. der Suspension beträgt 25—30°. Das Mischgefäß ist mit einem Rückflußkondensator versehen u. wird unter 240 mm Druck gehalten, wobei das Aceton bei 25—30° ins Sieden kommt. Dabei wird die zugeleitete Wärme durch Kühlung abgeführt, u. das Wachs scheidet sich aus der Lsg. in Form eines Schlammes aus. Zur Verdünnung wird noch Aceton zusätzlich zugegeben, zweckmäßig gleichzeitig mit der heißen Aceton-Wachslösung. Das ausgeschiedene, leicht filtrierbare Wachs wird abgetrennt, der Filterkuchen wird mit Aceton gewaschen. In dem Filtrat ist Weichwachs gelöst, welches durch Verdampfen des Lösungsm. gewonnen wird. Das Weichwachs ist bei Raumtemp. ein dunkelgrünes Öl. Ausbeute 33 lbs. Der Filterkuchen (268 lbs.) wird mit Aceton angerührt u. unter Druck auf 100° erhitzt, um das Aceton fl. zu erhalten u. das Wachs in Lsg. zu bringen. Beim Erhitzen bilden sich zwei Schichten. Die leichtere Schicht enthält das Wachs u. die schwere Schicht das Harz. Beide nicht mischbaren Schichten werden durch Dekantieren getrennt. Beim Verdampfen der Leichtschicht hinterbleibt ein sprödes braunes Wachs. F. 75°. Ausbeute 54,9 lbs. Aus der unteren Schicht werden 12,1 lbs. eines pechähnlichen Harzes gewonnen. Erweichungspunkt 100—160°. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. PP. 2 456 655 u. 2 456 656 vom 12/7. 1946, ausg. 21/12. 1948.) 808.7905

Theodor Klug, Chemische Betriebskontrolle in der Seifen- und Waschmittelindustrie. Augsburg: Verlag f. chem. Industrie. 1948. (87 S. m. Abb.) 8° DM 5,—.

Hans Vogel, Getreidekeime und Keimöle. Basel: Wepf. 1948. (124 S. m. 4 Abb. u. 35 Tab.) 8° sfr. 12,50.

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

J. A. Kitchener und **P. Alexander**, *Die Grenzen des Begriffes „Internes p_H“ in der Textilchemie*. Die Arbeit von **PETERS** u. **SPEAKMAN** (C. 1949. I. 1299) wird angegriffen. Die Anwendung der **DONNAN**schen Membrantheorie kann das Gleichgewicht der Säurebindung von Proteinen nicht so gut erklären wie die Theorie von **GILBERT** u. **RIDEAL** (C. 1945. II. 1497). Danach gehorcht die Säurebindung dem Massenwirkungsgesetz. — 1 Abbildung. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 284—85. Juni 1949. London SW 7, Imp. Coll. of Sci. and Technol., Dep. of Inorganic and Phys. Chem., u. Leicester, Wolsey Ltd., Res. Dep.) 285.7950

L. Peters und **J. B. Speakman**, *Die Grenzen des Begriffes „Internes p_H“ in der Textilchemie*. Erwiderung gegen **J. A. KITCHENER** u. **P. ALEXANDER** (vgl. vorst. Ref.). Der Begriff des internen p_H-Wertes hat zum ersten Mal die Existenz einer gemeinsamen Titrationskurve der Wolle für HCl, H₂SO₄ u. HCl in Ggw. von KCl erwiesen. Mit Hilfe der **DONNAN**schen Membrantheorie läßt sich auch die Aufnahme von Säuren mit hohen Anion-affinitäten, einschließlich Farbsäuren, zwanglos deuten. — 2 Abbildungen. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 285—87. Juni 1949. Leeds, Univ., Dep. of Textile Industries, Text. Chem. Labor.) 285.7950

R. G. Fargher, *Fortschritte der Bleichereipraxis*. Vortrag. Es werden die verschied. Ziele der Cellulosebleiche in England, USA u. Deutschland behandelt. Ferner werden die Bedeutung der Beuche, die kontinuierliche Peroxydbleiche von Baumwolle sowie die Natriumchloritbleiche erörtert. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 276—80. Juni 1949. Manchester, Shirley Inst., British Cotton Industry Res.) 285.7954

Siegfried Petersen, *Organische Fluoreszenzfarbstoffe und ihre technische Verwendung über die optische „Bleiche“*. Als Fluoreszenz bezeichnet man die Eig., eingestrahktes kurzwelliges Licht in solches anderer, längerer Wellenlänge umzuwandeln. Fluoreszenzfarbstoffe sind an sich farblose organ. Verb., die auf Textilien substantiv aufziehen u. dort mehr Licht emittieren, als einstrahlt, u. zwar dadurch, daß UV-Anteile in sichtbares Licht umgewandelt werden. Dadurch wird dem Textilgut ein weißeres, ein gebleichtes Aussehen verliehen. KRAIS (Melliand Textilber. 10. [1929.] 468) war der erste, der auf diesen Effekt hinwies. Er verwandte hierzu *Asculin*. Später bediente man sich des gut lösl. Li-Salzes der *Umbelliferonessigsäure*. Auch Pyrenderiv., Oxyppyrentrisulfonsäure, Dioxypyren-disulfonsäure u. a. besitzen diese Eigenschaft. Die CIBA A.-G. stellt zum Zwecke der opt. Bleiche das *Ultrasan*, eine Diaminostilben-disulfonsäure (I) her, deren Aminowasserstoff symm. durch je 1 Mol. 4-Oxy-6-anilino-1.3.5-triazin substituiert ist. Weitere Körper dieser Art sind Diacylderiv. der I. Bekannt geworden sind ferner Benzoyl- bzw. p-Aminobenzoylderiv. der I. In Leverkusen wurden hauptsächlich doppelseitige Harnstoffe der I bearbeitet, die durch Einw. von Isocyanat auf I erhalten werden. Ein Prod. dieser ist das *Blankophor R. Blankophor WT* ist ein Imidazolderiv. u. findet bei der opt. Bleiche von Wolle Verwendung. Weitere Einzelheiten über die opt. Bleiche werden behandelt. (Angew. Chem. 61. 17—19. Jan. 1949.) 104.7954

Julius Voss, *Die enzymatischen Entschlichtungsmittel*. Einleitend behandelt Vt. die Enzyme u. deren Wirkungsweise u. geht dann auf stärkeabbauende Fermente, die Amylasen (I), ein. Unterschieden werden α - u. β -Amylasen, die sich hinsichtlich der Art ihrer Wrkg. voneinander unterscheiden. Einzelheiten hierüber werden angeführt. Hingewiesen wird auf die Pankreas-I u. deren Verwendung zum Entschlichten. Die aus den Pankreasdrüsen gewonnenen Enzyme sind unter den Namen *Fermasol*, *Degomma*, *Vitreal* u. a. im Handel. Die I des *Bacillus mesentericus* — MINAGAWA fand diesen auf dem Reis — ist wärmeunempfindlicher als Pankreas- u. Malz-I. Während die letzteren schon bei 50—60° weitgehend zerstört werden, ist die erstere 60 Min. bei 80° bzw. 5 Min. bei 90° stabil. Beschrieben wird noch die I, die aus Kulturen von *Aspergillus oryzae* auf Weizenkleie gewonnen wird. Diese I ist unter der Bezeichnung *Polyzyme* im Handel. Näher eingegangen wird auch auf den Entschlichtungsvorgang mit Enzymen. (Melliand Textilber. 30. 246 bis 247. Juni 1949. Wiesbaden-Biebrich.) 104.7958

H. W. Hohls, *Wärmehaltungsvermögen von Garnen und Strickereien verschiedener Zusammensetzung*. (Vgl. C. 1949. I. 146.) Für Garne u. Strickereien werden Näherungskurven für das Wärmehaltungsvermögen in Abhängigkeit von der Oberfläche angegeben. — 16 Abb., 6 Tabellen. (Melliand Textilber. 30. 225—28. Juni 1949. Celle, Zentralforschungsinst. für Kleintierzucht.) 104.7968

Friedrich Tobler, *Die Flachfaser in der Röste*. Probleme der Wasserröste von Flachs, die sich aus der Ungleichmäßigkeit des Pektinabbaues an Stengelgrund, -mitte bzw. -spitze ergeben. Zur Beurteilung des Aufschließungsgrades bewährte sich die von KRAIS (Text. Forsch. 2. [1920.] 43) angegebene Schüttelprobe der Stengel mit sd. W. im Reagenzglas. Maßgebend ist die Ablösung der Faser vom Holzkörper. — 4 Abbildungen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 186—90. Mai 1949. St. Gallen.) 104.7974

A. J. Farnworth und J. B. Speakman, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Wolle*. Das Prinzip des Nichtschrumpfenmachens von Wolle beruht bekanntlich auf der Unterbrechung der Disulfidbrücken des Cystins an der Oberfläche der Faser. Für diese Zwecke wird Sulfurylchlorid (II) in Lackbenzin verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Wrkg. verhältnismäßig gering ist, wenn die Faser vor ihrer Behandlung mit II von adsorbierter Seife u. restlichem anhaftenden Öl durch Extraktion mit A. oder Ae. befreit wird. Die Durchführung der Verss. wird beschrieben. Die Untersuchungsergebnisse sind in 2 Tabellen zusammengefaßt. Wenn Peroxyde in der von der I adsorbierten Ölsäure enthalten sind, so bilden sich bei der Behandlung mit II freie Cl-Atome, die mit der Disulfidbindung unter Aufspaltung reagieren. Entsprechende Reaktionsgleichungen werden angeführt. (Nature [London] 161. 850—51. 25/5. 1948.) 104.7992

A. J. Farnworth und J. B. Speakman, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Wolle*. (Vgl. vorst. Ref.) Es ist bekannt, daß Sulfurylchlorid (I) das Filzvermögen von Wolle (II) herabzusetzen vermag, indem I mit den Cystinbindungen der Schuppenschicht von II

reagiert. Wenn man den Restfettgeh. von II mit Ae. oder A. extrahiert, nimmt die Wrkg. von I stark ab u. kann durch Zugabe von Ölsäure wieder hergestellt werden. Ölsäure ist auf Grund zahlreicher Testvers. nicht selbst wirksam, sondern eine Begleitsubstanz, u. zwar nach den Vff. ein organ. Peroxyd. *Benzoylperoxyd* beschleunigt die Rk. zwischen I u. gereinigter II ebenso wie nach Zugabe von Ölsäure. Zur Deutung der Wirksamkeit nehmen Vff. die Bldg. freier Chloratome im Verlauf von Kettenrkk. an. — 19 Tabellen. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 162—66. April 1949. Leeds, Univ., Dep. of Text Ind., Text. Chem. Labor.)

285.7992

E. Elöd und H. G. Fröhlich, *Über die Einwirkung von starken und schwachen Säuren auf Wolle, Seide und Polyamide*. Untersucht wird die Aufnahme von HCl durch Wolle (I) u. Seide (II) (bzgl. der Polyamide vgl. C. 1949. I. 1044), u. zwar die Abhängigkeit der Säurebindung von der Konz. sowie der Einwirkungsdauer (20°, Flotte 1:40) u. dem pH-Wert. Weiterhin werden Vers. hinsichtlich der Feststellung der Abhängigkeit der Säurebindung u. Quellung bei I u. II (4°, 2 Stdn., Flotte 1:40) durchgeführt. Auch die Aufnahme schwacher Säuren (Monochloressigsäure, Ameisensäure, Essigsäure) durch I, II u. Nylon (III) in Abhängigkeit vom pH-Wert (8 Tage, 20°, Flotte 1:30) wird einer genauen Prüfung unterzogen. Beschrieben werden ferner Vers. über die Aufnahme von starken u. schwachen Säuren in Abhängigkeit von der Äquivalentkonz. durch I, II u. III. Schließlich wird noch die Aufnahme von Krystallponceau 6 R in Ggw. starker u. schwacher Säuren behandelt. Die Ergebnisse werden ausführlich diskutiert. — 5 Tabellen, 5 Abb., 20 Literaturzitate. (Melliand Textilber. 30. 239—43. Juni 1949. Badenweiler, Staatl. Inst. für Textilchemie.)

104.7992

H. Zahn, *Einiges aus der Wollforschung, ferner über einfache Methoden zum Nachweis von Wollschäden*. Vff. gibt einen Überblick über neuere Arbeiten hinsichtlich des Aufbaues u. der Chemie der Wolle. Behandelt werden die Morphologie der Wolle (I), die Krystallstruktur der Keratinfasern, die chem. Konst. der I, der Einbau neuer Bindungen in die I-Proteine sowie Kontraktionsmessungen als Ersatz für die Best. des Schmelzpunktes. Besprochen werden auch einfache Methoden zum Nachw. von Wollschäden. Als Kriterium werden hierbei die Bruchdehnung, die Fixierung, die Längsquellung, die Superkontraktion, Farbe-Rkk., die Alkalilöslichkeit u. die Bleiacetatprobe zur Ermittlung der Abnahme den Cystingeh. angeführt. Es wird darauf hingewiesen, daß die schemat. Vorstellungen. Strukturformeln u. Deutungen nicht mehr ausreichen, um das Wesen der I zu verstehen. Besonderer Gegenstand der Ausführungen ist die Zwischenmembran. — 51 Literaturzitate. (Melliand Textilber. 30. 275—81. 294. Juli 1949. Badenweiler, Staatl. Inst. für Textilchemie.)

104.7992

Robert Zinkernagel, *Mottenschutz heute*. Biologisches über die Wollschädlinge (Kleider-, Pelz- u. Tapetenmotte, Teppich- u. Pelzkäferarten). Diese Insekten benötigen Spurenelemente u. Vitamine, die sie auf n. Wolle (I) vorfinden. Mischgewebe werden mit zunehmendem Zellwollgeh. stärker zerstört als reine I. Unter den verschied. I-Schutzmitteln haben sich die naßlechten bes. bewährt, z. B. *Martinsgelb* u. vor allem die *Eulane* von der Firma BAYER (Leverkusen). Formeln der wichtigsten substantiven I-Schutzmittel mit Farbstoffcharakter, darunter das *Milin FF* von GEIGY (Basel). Große Echtheiten von substantiven I-Schutzmitteln lassen sich nur auf der Basis eines Fraßgiftes verwirklichen. Im Zuge der Verdauung der Keratinfaser wird das Gift im Darmtrakt des Insekts frei u. wird resorbiert. Insektenarten, welche Keratin nicht verdauen, werden durch Fressen von geschützter I nicht geschädigt. Besprechung der neuen Tendenz, die I-Faser durch Einbau neuer Querbindungen chem. derart zu modifizieren, daß sie u. a. mottenfest wird, u. Hinweis auf die Schwierigkeiten, Veränderungen der wertvollen Eigg. der I hierbei zu vermeiden. Testmethoden mit Motten- bzw. Käferlarven werden angeführt. Man prüft den Zerfressungsgrad, die Exkremente, die Toxizität, Gewicht der Prüflinge vor u. nach dem Vers., Harnsäure in den Exkrementen. Neue Methoden beruhen auf der Imprägnierung einer kleinen Kreisfläche des Gewebes mit dem wss. Auszug einer entbitterten Hefe (Köder). Die Fraßgeschwindigkeit ist eine Funktion der Köderkonz. (Beschleunigung der Prüfungsverf. u. reproduzierbare Best. von Fraßschäden). — 16 Abbildungen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 169—82. Mai. 212—16. Juni 1949. Basel, I. R. GEIGY A. G.)

285.7994

O. Wälchli, *Über die Prüfung der Mottenechtheit von wollenen Textilien*. Diskussion der Probleme, die bei der biol. Prüfung von Wolle auf Mottenschutz auftreten. Zur Fraßprüfung wurden Rondellen von 3—4 cm Durchmesser verwendet, die mit 25 Mottenlarven besetzt wurden (4 Parallelvers.). Der Fraßschaden wurde gewichtsmäßig ermittelt. Das vitale Temperaturoptimum lag bei 24° u. einer Luftfeuchte von 60%. Mit zunehmender Köderfläche (Extrakt aus entbitterter Trockenhefe) stiegen die Fraßmengen an. Als Fleckgröße für den Köder wurde ein Durchmesser von 25 mm als bes. geeignet gefunden. Es ergab sich, daß die Fraßmengen von der Gewebeart stark abhängen, harte Gewebe

werden weniger angegriffen als lockere, wie z. B. Woldecken. Aus diesem Grunde müssen bei Vergleichsverss. mehrere standardisierte Textilien zur Verfügung stehen. — 4 Tabellen, 3 Abbildungen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 247—53. Juli 1949. St. Gallen, Eidgen. Mat.-Prüf.-Anst., Biol. Labor.) 285.7994

L. Skark, *Zur Kinetik der Druckentwässerung an Holzfaserstoffen*. Bei der Herst. von Faserplatten wird von einem dicken Faservlies ausgegangen, wobei man zur Erlangung sperrholzähnlicher Tafeln an Stelle des Liniendruckes sich der Flächenpressung bedient. Der Entwässerungsvorgang erfolgt so, daß die Stoffbahn zwischen heizbaren Platten einer hydraul. Presse eingefahren wird. Die Arbeitsweise findet im allg. in 3 Phasen statt: dem Entwässern, Lüften u. Härten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Stadium der Entwässerung. Eingehend besprochen wird der Preßvorgang, wobei bes. auf die Festigkeitsabnahme durch Vortrocknung hingewiesen wird. Von Einfl. auf die Festigkeitsabnahme ist auch der Mengeneinsatz pro Flächeneinheit. Diese Verhältnisse werden graph. wiedergegeben. Von Bedeutung ist auch die Schmierigkeit des Stoffes im Bereich niedriger Mahlgrade. Schemat. dargestellt werden die Verhältnisse zwischen Schmierigkeitsgrad u. Vortrocknung. Der Gegenstand weiterer Ausführungen ist die erste Preßphase, die Druckentwässerung. An Hand eines Experimentes wird die Druckentwässerung im Hinblick auf die kinet. Verhältnisse zwischen Druckgeschwindigkeit u. Entwässerung untersucht. Eine allg. Formulierung wird nicht vorgenommen. Die Versuchsergebnisse werden diskutiert. — 12 graph. Darstellungen, 15 Literaturzitate. (Holzforschung 3. 76—85. 1949.) 104.8010

Wilhelm Sandermann, *Die chemische Verwertung von Stubben*. Es wird ein Überblick über die Verwertung des Rohstoffes (Stubben) gegeben, u. die verschied. Möglichkeiten der chem. Verwertbarkeit werden besprochen. Vor allem werden auch jene Faktoren angeführt, die für die Wirtschaftlichkeit der verschied. Verwertungsverff. von Bedeutung sind. Im Rahmen der Ausführungen werden der Rohstoff, die Verkohlung der Stubben, die Dest. von Kiefernstubben, die Extraktion von Stubben u. die Weiterverarbeitung des extrahierten Holzes zu Zellstoff, Bauplatten u. dgl. eingehend behandelt. Vf. gelangt auf Grund seiner Unterss. zu der Erkenntnis, daß eine wirtschaftliche Stubbenverwertung in Deutschland nur unter besonderen wirtschaftlichen Voraussetzungen möglich ist. — 10 Abb., 12 Tabellen. (Merkbl. Reichsinst. Forst- u. Holzwirtsch. Reihe 6, Nr. 6, 22 S. Sept 1948.) 104.8010

Fr. Pfulg, *Neuzeitliche Altpapieraufbereitung*. Kurze Beschreibung außereuropäischer Maschinen u. Methoden zur Aufbereitung von Altpapier — 1 Abbildung. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 174—75. Juni 1949.) 104.8016

Paul Lagally, *Ein Beitrag zur Herstellung naßfester Papiere mit Hilfe von Melaminharzen*. Berichtet wird über die Verwendung von Melamin- u. Harnstoffharzen zum Zwecke der Papierveredlung. Die wasserlösl. Harzkolloide des Melamins besitzen gut substantiv ziehende, die lösl. Harnstoffharze nur gering substantiv ziehende Eigg. (Faseraffinität). Durch geeignete Modifikation lassen sich lösl. u. fallbare Harze erhalten, die als Imprägnierungsharze Verwendung finden können. Behandelt werden die Faseraffinität u. die Imprägnierfähigkeit sowie die Reifevorgänge des Melaminharzkoll., das 3 Stadien durchläuft (Alterung, Vorreife, Nachreife) u. die als Teilvorgänge der Melaminharzhärtung aufzufassen sind. Eingegangen wird ferner auf die Faseraffinität von Harzslgg. sowie auf die Imprägnierfähigkeit von Zellstoffen. Die Ausführungen beschäftigen sich auch mit dem Imprägnierungsvorgang selbst sowie mit dessen technolog. Auswirkungen. Hinweise auf weitere Anwendungsmöglichkeiten werden gegeben. — 14 Abbildungen. (Papier. 3. 192 bis 200. Juni 1949. Aschaffenburg Zellaufbereitung, Zentrallabor.) 104.8030

Horst Hammer, *Die bisherigen Erfahrungen bei den Versuchen, Pappe aus anderen, noch nicht ausgewerteten Ersatzstoffen herzustellen*. Zur Herst. der Pappen werden Kartoffel- u. Tomatenkraut, Tabakstrunken, Mohn, Senfstroh u. Rübenstecklinge verwendet. Beschrieben wird die Sammlung, der Antransport, die Lagerung u. die Verarbeitung. Hinsichtlich letzterer werden allerdings nur sehr kurze Hinweise gegeben. Ferner werden Angaben über die Ausbeute, die Gesteungskosten, die Festigkeit u. das Aussehen der Pappen gemacht. Auch der Zusatz der oben erwähnten Stoffe zum Faserholz findet Erwähnung. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 168—69. Juni 1949. Niederstriegis/Sa.) 104.8038

Georg Jayme, *Aus der Zellstoff- und Papierindustrie Australiens*. Besprochen wird die allg. Lage der Zellstoff- u. Papierindustrien in Australien u. dann wird auf den Rohstoff Eucalyptusholz näher eingegangen. Ferner werden die Lebensbedingungen sowie die verschied. Arten des Eucalyptus, der morpholog. Aufbau u. die Verarbeitung des Holzes zu Schliiff u. Zellstoff beschrieben. Die Verff. werden behandelt u. die in Australien arbeitenden Fabriken werden einer näheren Betrachtung unterzogen. Auch die wissen-

schaftlichen Forschungen u. deren Ergebnisse finden Erwähnung. Schließlich äußert sich Vf. noch über die Holzverwertung außerhalb der Zellstoffindustrie. — 12 Abbildungen. (Papier 3. 201—15. Juni 1949. Darmstadt, Inst. für Cellulosechemie.) 104.8044

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Henry W. Grote, Downers Grove, Robert L. Swoope, Berwyn, und Charles S. Brearley jr., Riverside, Ill., V. St. A., *Herstellung von langkettigen Olefinpolymeren* u. von langkettigen Olefinen, welche im wesentlichen geradkettig sind u. welche sich bes. zur Alkylierung von aromat. KW-stoffen u. zur Herst. von alkylierten Arylsulfonsäuren, welche als Reinigungsmittel bekannt sind, eignen. — Man geht aus von einem trocknen Propan-Propylengemisch u. einer unterhalb 355° F sd. Fraktion von Propylenpolymeren u. erhitzt dieses mit einem festen *Phosphorsäurekatalysator* bei 275—375° F u. einem Druck von 600—1200 lbs/sq. in. Die dabei gegenwärtige Wassermenge beträgt nicht mehr als 0,01 Mol-%. Das Reaktionsgemisch wird ununterbrochen fraktioniert u. dabei eine Olefinfraktion abgetrennt, welche mehr als 10 C-Atome enthält. Der Polymerenanteil mit weniger als 12 C-Atomen wird in die Polymerisationszone zurückgeleitet u. dort mit frischem Propylen gemischt u. polymerisiert. — Ein trocknes KW-stoffgemisch, welches 0,2 (Mol-%) C₂H₄, 3,0 C₂H₆, 33,3 Propylen, 63,1 Propan, 0,1 Butylen u. 0,3 Butan enthält, wird mit einem Gemisch von niederen Polymeren aus einer vorhergehenden Polymerisation (Kp. 100—356° F) gemischt u. bei 300—400° F u. 750—760 lbs/sq. in. in Ggw. von einem gebrannten Gemisch von Pyrophosphorsäure u. Diatomeenerde polymerisiert. Beim Fraktionieren wird daraus eine Polymerenfraktion mit dem Kp. 356—410° F abgetrennt. Sie enthält bes. Tetramere u. höhere Polymere des Propylens. Diese höher sd. Polymerenfraktion wird zum Alkylieren von aromat. KW-stoffen verwendet, welche danach durch Sulfonierung *capillarakt. Reinigungsmittel* in Form der Sulfonsäuren oder von sulfonsauren Salzen liefern. — Zeichnung. (A. P. 2 457 146 vom 27/6. 1947, ausg. 28/12. 1948.) 808.7961

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Kenneth S. Campbell und Jack E. Sands, New Orleans, La., V. St. A., *Feuerfestmachen von Geweben*. Organ. brennbare Stoffe, Textilien u. Cellulose werden mit einer Emulsion aus Antimon-, Zinn- oder Arsenoxyd, chloriertem Paraffinwachs u. einem wasserlösl. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod. behandelt. Z. B. wird ein gebleichtes Baumwollsegeltuchgewebe mit einer Öl-in-W.-Emulsion aus 16 (Gewichts-%) chloriertem Paraffinwachs (70% Chlorgeh.), 26,23 Erdöldestillat (Kp. 350—375° F), 3,20 Stearinsäure, 37,16 W., 9,60 Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod., 1,41 Triäthanolamin u. 6,40 Antimonoxyd imprägniert. Zur Herst. der Emulsion werden Paraffinwachs u. Stearinsäure im Erdöldestillat aufgelöst u. diese Lsg. unter Rühren einer wss. Lsg. aus Formaldehyd-Harnstoff-Kondensationsprod. u. Triäthanolamin zugefügt. Das Antimonoxyd wird in der Emulsion dispergiert. Nach Imprägnierung des Gewebes bis zu einer Gewichtszunahme von 30% nach Trocknen wird das Gewebe 5 Min. einer Temp. von 140—150° ausgesetzt, um eine vollständige Polymerisation des Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod. zu erreichen. Das Gewebe wird in einer kochenden Seifenlsg. gewaschen, ausgespült u. getrocknet. (A. P. 2 462 803 vom 23/3. 1945, ausg. 22/2. 1949.) 800.7965

Hercules Powder Co., übert. von: Richard F. B. Cox, Wilmington, Del., V. St. A., *Stabilisator für Celluloseäther*, bestehend aus *Methoxyphenollacton* (I), C₂₀H₂₂O₇, oder dessen Alkoholaten. — Holzkolophonium wird aus dem Furfuralextrakt der durch Benzol-extraktion von Kiefernholzspänen erhaltenen Harzmischung erhalten. 350 (Teile) Kolophonium werden in 1050 Bzl. gelöst. Die Lsg. wird mit 2300 80%ig. Methanol extrahiert; man trennt die Methanolschicht ab u. erhält rohes I, von dem 4 in 5 A. bei 60° gelöst werden. Das bei Raumtemp. krystallisierende I-Alkoholat hat F. 65±0,5°; das I-Propylalkoholat hat F. 69—70°, das I-Isopropylalkoholat F. 80—81°, das I-tert.-Butylalkoholat F. 71—72°. Durch Abdest. des Alkohols erhält man I; es hat die spez. Rotation $[\alpha]_D = -54^\circ$ (2% in A.), Erweichungspunkt ca. 93—94°, gasolinunlöslich. Das I-Na-Salz hat $[\alpha]_D = +8^\circ$ (0,5% in W.), Capillar-F. ca. 275°, gasolinunlöslich. Das I-Triacetat hat F. 161,3, bis 161,9° u. $[\alpha]_D = -118,8^\circ$ (5% in CHCl₃). Man verwendet die Stabilisatoren in Mengen von 0,5—7,5%. Sie stabilisieren die Farbe u. Viscosität der Celluloseäther gegen Licht u. Bewitterung; man kann sie zusammen mit anderen Stabilisatoren anwenden. (A. P. 2 454 273 vom 28/7. 1945, ausg. 23/11. 1948.) 811.8047

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

P. D. Warlygin, *Einteilung der Torfrohstoffe nach ihrer Zusammensetzung*. Es wird eine Klassifikation aufgestellt, die als die 3 Grundsubstanzen W., Salzgeh. u. Geh. an wasserfreier organ. Substanz u. den Vertorfungsgrad berücksichtigt. Es werden danach

294 verschied. Torfarten unterschieden. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie.] 25. Nr. 10. 17—20. Okt. 1948.) 295.8122

A. W. Pitschugin, *Über die Prinzipien der Einteilung des Torfes*. Die Einteilung von WARLYGIN (vgl. vorst. Ref.) wird abgelehnt, da sie zu schematisch ist u. bes. die Einw. der einzelnen Grundsubstanzen aufeinander während der Verortung nicht berücksichtigt. Торфяная Промышленность. [Torfindustrie.] 25. Nr. 10. 20—23. Okt. 1948.) 295.8122

M. I. Neustadt, *Zur Frage der Einteilung des Torfes*. Es werden frühere Arbeiten über die Einteilung verschied. Torfarten krit. behandelt u. dann die Grundzüge für eine Einteilung des Torfes dargelegt. Eine Klassifikation des Torfes muß sich vor allem auf prakt. Erfahrungen u. Verss. gründen, alle Torfarten der UdSSR erfassen u. berücksichtigen, daß die Grundstoffe des Torfes botan. Herkunft sind. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie.] 25. Nr. 10. 23—28. Okt. 1948. Zentrale Torf-Versuchstation.) 295.8122

H. E. Blayden, J. Gibson und H. L. Riley, *Eine Studie über das Verhalten bituminöser Kohle bei erschöpfender Lösungsmittelextraktion und bei Röntgenstrahlendiffraktion*. Vff. beschreiben ein Halbmikroverf. zur erschöpfenden Extraktion der Kohle (Südwesten u. Durham) mit Pyridin (I) u. Chlf. (II). Dabei wird bes. der Einfl. der Carbonisierung u. Oxydation auf die Ausbeute an I. I-unlös., 2. I-lösl., II-unlös. u. 3. I- u. II-lösl. Anteilen eingehend besprochen. Die 3 Fraktionen der unoxydierten u. oxydierten Kohlen u. die bei verschied. Temp. erhaltenen Kokse werden mittels Röntgenstrahlen-Pulverphotographie untersucht. — Obwohl die backenden Eigg. der ursprünglichen Kohlen durch die Oxydation weitgehend zerstört werden, zeigt die 3. Fraktion der oxydierten Kohlen noch auffallend gute backende Eigenschaften. — 8 Abb. u. Kurven u. 2 Zahlentafeln. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1693—1700. Okt. Newcastle upon Tyne, Univ. of Durham, King's Coll.) 241.8124

A. Thau, *Kohlenschmelzung unter Druck*. Ausführliche Beschreibung des bereits in C. 1936. II. 3744 referierten Verf. von E. BLÜMNER unter Hervorhebung der Unterschiede zwischen diesem u. dem Druckschmelzverf. des Mülheimer Kohlenforschungsinstituts. Es wird auf die Möglichkeit einer Kupplung des BLÜMNER-Verf. mit einer Anlage zur Herst. von Elektrodenkoks aus den Rückständen hingewiesen. (Erdöl u. Kohle 2. 127—33. April 1949.) 241.8140

G. H. Fuidge, *Erfahrungen mit Beanstandungen der Koksqualität*. Unterschied zwischen Beanstandungen ohne vorherige Verfeuerung, lediglich auf Grund des äußerlichen Aussehens u. des Geh. an Grus, u. solchen, die unbefriedigende Heizergebnisse liefern. Beschreibung der verschied. Anwendungsgebiete u. der jeweils an den Koks zu stellenden Anforderungen: Industriefeuerungen, Zentralheizungs- u. Warmwasserkessel, offene Feuerungen. (Gas J. 258. (101.) 172—73. 177. 20/4. 1949.) 252.8144

Ralph Gibson, *Erfahrungsbericht über die Umstellung der Gasqualität*. Lösung von Kapazitätsschwierigkeiten durch Erhöhung des Gasheizwertes. Verwendung eines Gemisches von Propan u. Luft mit einem Heizwert von 8200 kcal/m³ an Stelle des früheren carburierten Wassergases, dessen Heizwert 5130 kcal/m³ betrug. Zur Vermeidung von Störungen mußten die Brenner ausgetauscht werden. Zunächst zeigten sich Störungen im Rohrnetz u. an Zählern u. Reglern, die aber allmählich verschwanden. (Amer. Gas Assoc. Monthly 31. 5—6. 45. Febr. 1949. Wilmington, N. C.) 252.8156

G. Bodmer, *Über die Odorierung von Gas*. Französ. Wiedergabe des C. 1949. I. 456 referierten Aufsatzes. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 29. 45—51 77—85. April 1949. Schlieren.) 252.8156

C. E. Utermohle, *Ölgaszerzeugung im Zwillingsgenerator*. Eine Wassergasanlage üblicher Bauart für carburiertes Wassergas wurde in den sogenannten Zwillingsgenerator umgebaut, der ohne festes Brennstoffbett arbeitet. Der Wärmebedarf der Umsetzung wird durch Verbrennung von Öl während der Blaseperiode gedeckt. Betriebserfahrungen. Gasqualität. (Amer. Gas Assoc. Monthly 31. 21—22. 44. Febr. 1949. Baltimore.) 252.8160

James J. Priestley, *Naßreinigung zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen*. Heutiger Stand der Trockenreinigung mit Gasreinigungsmasse. Bedeutung der Naßreinigung. Vollständige Entfernung von H₂S durch Naßreinigung oder Teilentfernung als Vorstufe der Trockenreinigung u. zu ihrer Entlastung. Einteilung der Naßverfahren. Beschreibung des sogenannten „Manchester“-Verf. der Fa. HOLMES. Oxydation des H₂S, Schwefelgewinnung. (Gas J. 257. [101.] 415—18. 423—24. 23/2. 1949.) 252.8172

C. C. Hall, *Neuere Forschungen über die Fischer-Tropsch-Synthese*. Vf. teilt Ergebnisse von Forschungsarbeiten über die FISCHER-TROPSCH-Synth. im Laboratoriumsmaßstab u. in halbtchn. Apparaten mit. Gegenüber dem gebräuchlichen techn. deutschen Verf. mit Kobaltkatalysator in fester Anordnung bei 0—10 atü, 190° u. Raumgeschwindigkeiten von

50—70 Vol./Vol.-Katalysator/Stde. wurden hierbei folgende Bedingungsänderungen studiert: Mit *Co-Kontakten* (I) u. mit *Fe-Kontakten* (II) nach Art der NH₃-Synthesekontakte wurde bei Drucken bis 25 atü u. Temp. bis 330° mit Raumgeschwindigkeiten bis zu mehr als 1000 Vol./Vol.-Katalysator/Stde. gearbeitet. Die II wurden dabei nicht nur in fester Anordnung, sondern auch als strömender Kontaktstaub (fluid bed) angewandt. II ist I in fast jeder Beziehung überlegen, bes. bei Verwendung in der fluid bed-Meth., da hierbei die Durchsätze nicht in gleicher Weise durch die Möglichkeiten der Wärmeabfuhr begrenzt sind wie bei fester Anordnung des Katalysators. Im Vgl. II (I) wurden folgende Ergebnisse erhalten: fluid bed (feste Anordnung); Raumgeschwindigkeit 1000 (60) Vol./Vol.-Katalysator/Stde.; Druck 20 (0—10) atü; Temp. 300° (190°); CO-Umsatz 99 (94) %; Ausbeute an C₂—C₄ = 110 (20) g/Nm³ Gas; Ausbeute an fl. KW-stoffen 35 (142) g/Nm³ Gas; Raum-Zeit-Ausbeute an höheren KW-stoffen 3,5 (0,22) tons/cm³-Katalysator/Tag; Olefingeh. der bis 200° sd. Reaktionsprodd. ca. 70 (ca. 20) %. — Des weiteren berichtet Vf. über Verss. zur Feststellung des Reaktionsverlaufs bei der FISCHER-TROPSCH-Synth., bes. zur Klärung der Frage der Primärprodukte. Durch Feststellung des Einfl. der Temp. wird wahrscheinlich gemacht, daß Alkohole einen hohen %-Satz der Primärprodd. ausmachen u. im weiteren Verlauf der Rk. zu Olefin, Paraffin u. W. zers. werden. Verss. der Zers. von n-C₃H₇OH u. n-C₈H₁₇OH an Kontakten ergaben, daß ein Fe—Cu—CaO—Kieselgur-Katalysator diese unerwünschte Rk. viel weniger katalysierte als ein Co—Th—Mg—Kieselgur-Katalysator. Aus den Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß die Alkoholbldg. eine Stufe im Hauptreaktionsmechanismus der FISCHER-TROPSCH-Synth. ist u. nicht eine unabhängige Nebenreaktion. Vf. weist darauf hin, daß diese Anschauung durch die Resultate des *Synol*-Verf. der I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G. gestützt wird. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 163—73. März 1949. Fuel Res. Stat. D. S. I. R.) 212.8184

Pure Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Donald C. Bond, Northbrook, und Michael Savoy, Chicago, Ill., V. St. A., *Brechen von Petroleumemulsionen* vom W.-in-Öl-Typ durch Zusatz einer kleinen Menge eines nicht harzartigen Reaktionsprod. einer Mineralsäure, z. B. HCl, u. eines viscosen öligen Kondensationsprod. aus *p-tert.-Butylphenol* (I) u. *Diäthanolamin* (II) in ca. äquimol. Mengen; außerdem wird wss. *Formaldehyd*sg. zugesetzt u. das W. entfernt, bevor das nicht harzartige Material mit der HCl reagiert. — 1 Mol I wird mit 100 cm³ W. gemischt u. 1 Mol II zugesetzt. Das Gemisch wird auf 0° gekühlt u. 1 Mol *Formaldehyd* als 30% ig. wss. Lsg. zugesetzt. Dabei wird langsam gerührt u. gekühlt. Das Gemisch bleibt 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen, u. danach wird das W. unter Vakuum abdestilliert. 10 g des erhaltenen schwach gefärbten viscosen Öles werden mit 10 cm³ konz. HCl bei Raumtemp. gemischt, das W. wird verdampft, u. es hinterbleibt ein seifenähnlicher Rückstand, welcher als Entemulgierungsmittel dient. (A. P. 2 457 634 vom 8/10. 1945, ausg. 28/12. 1948.) 808.8191

Standard Oil Development Co., Elizabeth, übert. von: Franklin M. Orr, Bayton, Tex., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, wobei sich der Katalysator im Fließzustand befindet u. durch Einleiten von Wasserdampf in ununterbrochener Bewegung gehalten u. von der Reaktionszone in die Regenerierzone u. umgekehrt geleitet wird. — Zeichnung. (A. P. 2 456 310 vom 9/4. 1947, ausg. 14/12. 1948.) 808.8197

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: John D. Upham und I. Louis Wolke, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Cracken unter Bldg. von niedriger sd. KW-stoffen u. zum Polymerisieren u. Alkylieren unter Bldg. von höher sd. KW-stoffen, ferner zum Isomerisieren, Hydrieren, Dehydrieren, Reformieren, Entschwefeln, Aromatisieren, Oxydieren u. Halogenieren. Die katalyt. Umwandlung wird in wenigstens zwei Stufen durchgeführt, wobei sich Kohlenstoffteilchen auf dem Katalysator niederschlagen. In wenigstens einer der Umwandlungszone befindet sich ein grobgranulierter Katalysator im Bewegungszustande u. in einer anderen Umwandlungszone ist ein feinpulveriger Katalysator von kleineren Teilchen vorhanden. Der grobgranulierte Katalysator wird in einer Regenerierzone im Kontakt mit einem heißen sauerstoffhaltigen Regeneriergas im Zustand der Bewegung regeneriert. Ebenso auch der feinpulverige Katalysator. Der aus der letzten Regenerierzone entweichende Gasstrom, welcher pulverförmige Katalysator-teilchen enthält, wird in die erste Regenerierzone geleitet, wo die feinen Katalysator-teilchen von dem grobgranulierten Katalysator zurückgehalten werden. (A. P. 2 436 340 vom 13/8. 1943, ausg. 17/2. 1948.) 808.8197

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Frederick W. Leffer, Riverside, Ill., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, z. B. Cracken, Dehydrieren, Isomerisieren, Oxydieren, Alkylieren, wobei die feste, aus kleinen Teilchen

bestehende Katalysatormasse von oben nach unten den Reaktionsraum durchwandert. Das Reaktionsprod. wird mit dem Katalysator aus dem unteren Teil der Reaktionszone abgelassen. Von hier gelangt das Prod. in eine Trennzore, wo der Katalysator von dem Reaktionsprod. getrennt u. mit einem Strom eines sauerstoffhaltigen Gases in die Regenerierzone geleitet wird. — Zeichnung. (A. P. 2 456 715 vom 15/12. 1945, ausg. 21/12. 1948.) 808.8197

M. W. Kellogg Co., Jersey City, übert. von: Walter H. Borchering, New York, N. Y., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase*, wobei die Dämpfe in aufsteigendem Strom dem fein verteilten Katalysator entgegen durch die Umwandlungszone geleitet werden. — Zur katalyt. Spaltung von z. B. leichtem Gasöl wird ein synthet. Katalysator aus Al₂O₃ u. SiO₂ von 60—140 Maschengröße verwendet. Spalttemp. 825—925° F. Aus dem Reaktionsprod. werden niedrig sd. Fraktionen von Naphtha u. Gasolin erhalten. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 455 915 vom 6/7. 1944, ausg. 14/12. 1948.) 808.8197

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Frank C. Gibbs jr., Borger, Tex., Bruce M. Baird, Oklahoma City, Okla., und Robert J. Brosamer, V. St. A., *Herstellung von SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. — In 25 (Volumenteile) einer wss. H₂SO₄ von 21° Bé werden 22 einer wss. Na₂SiO₃-Lsg. von 22° Bé eingetragen. Dabei soll die Temp. nicht über 80° F steigen. Man läßt das Gel innerhalb 1—2 Stdn. absitzen u. läßt es noch mehrere Stdn. altern. Das abgetrennte Gel wird mit W. auf p_H = 2,0—2,15 gewaschen u. teilweise getrocknet, z. B. 16 Stdn. bei 270° F auf 10—16% Wassergehalt. Das teilweise getrocknete Gel wird mit einer Lsg., welche 2 lbs Al-Sulfat in der Gallone u. außerdem 5% Na-Acetat enthält, bei 210° F ca. 2 Stdn. lang behandelt u. dabei aktiviert. (A. P. 2 456 268 vom 20/11. 1943, ausg. 14/12. 1948.) 808.8197

Houdry Process Corp., Wilmington, Del., übert. von: Thomas H. Milliken jr., Moylan, Pa., V. St. A., *Herstellung eines sauren Hydrogelkatalysators aus SiO₂ und ZrO₂ auf der p_H-Basis von 2,5—6,0 für die KW-stoffumwandlung, bes. zum Spalten von Petroleum-KW-stoffen*. Zunächst wird in Ggw. eines Ammoniumsalses ein Sol gebildet, welches in das Hydrogel übergeht. Dieses wird in einer feuchten Atmosphäre gealtert u. danach getrocknet. Die Alterung u. Trocknung geschieht bei 200—210° F u. dauert wenigstens 8 Stunden. Das Alkalisalz wird aus dem getrockneten Gel herausgewaschen, dann wird das Gel getrocknet, in Stücke zerkleinert u. bei Temp. oberhalb 800° F calciniert. — Es wird eine Lsg. aus 62,55 (Gewichtsteilen) „N-Brand“-Silicat, 12,72 wasserfreiem Na₂SO₄ u. 52,68 W. hergestellt. Daneben wird eine zweite Lsg. hergestellt, welche 16,2 (Gewichtsteile) 96,5% ig. H₂SO₄, 12,72 wasserfreies Na₂SO₄, 82 W. enthält. Die Lsgg. werden zu gleichen Volummengen gemischt u. dabei wird ein Sol gebildet, welches sich innerhalb von 15 Min. in das Gel verwandelt u. nach 90 Min. zu einer harten, leicht granulierenden M. erhärtet. p_H-Wert ca. 3,7. Das granuliert Gel wird in einem Trockenofen 60 Min. lang bei 200° F gealtert u. danach in einem anderen Ofen bei 240° F luftgetrocknet. Das getrocknete Gel wird mit W. u. NH₄Cl-Lsgg. gewaschen u. bei 210° getrocknet. Dann wird das Prod. gemahlen, mit W. gemischt u. in Kügelchen geformt. Diese werden bei 1400° F 10 Stdn. in Ggw. von 5% Wasserdampf calciniert. Dieser Katalysator liefert beim Spalten von leichtem Gasöl 46% Gasolin. (A. P. 2 456 721 vom 2/10. 1945, ausg. 21/12. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Earl J. LeRoi, Baton Rouge, La., V. St. A., *Regenerieren von im Fließzustande befindlichen festen, fein verteilten Katalysatoren von der Kohlenwasserstoffumwandlung in einer Regenerierzone unter Zuleiten von Verbrennungsluft*, wobei der Fließkatalysator sich in dem unteren Zonenteil in einem dichteren Zustande u. in dem oberen Zonenteil in einem verdünnteren Zustande befindet. Die Geschwindigkeit der in den festen Katalysator eingeleiteten Luft ist derart geregelt, daß das Katalysatorbett aufgelockert wird u. die festen Katalysatorpartikeln in einen Fließzustand während der Regenerierung gelangen. Dabei werden die kohlenstoffhaltigen Ndd., welche den Katalysator unwirksam gemacht haben, abgebrannt. Die entweichenden u. abziehenden Verbrennungsgase reißen etwas von den fein verteilten Katalysatorpartikeln mit, welche zunächst größtenteils abgetrennt werden. Danach werden die heißen Gase mit einer nicht brennbaren Fl. in feiner Verteilung gemischt, um die Wärme aufzunehmen u. die Fl. zu verdampfen. Dadurch wird die Temp. der Gase so weit herabgesetzt, daß eine Kontrolle des Nachbrennens der in den Regeneriergasen enthaltenen brennbaren Stoffe möglich wird u. dadurch zu hoher Temperaturanstieg in den Gasen vermieden wird. — Zeichnung. (A. P. 2 454 466 vom 3/2. 1944, ausg. 23/11. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Caleb E. Hodges, Roselle, N. J., und Aloysius F. Cashman, Staten Island, N. Y., V. St. A., *Herabsetzung des Stockpunktes*

von paraffinhaltigen Mineralschmierölen u. Verbesserung der Viscosität derselben durch Zusatz von höhermol. Kondensationsprodd. aus halogenierten aliphat. KW-stoffen, wie chlorierten Paraffinen mit wenigstens 10 C-Atomen u. 15% Cl-Geh., u. aromat. KW-stoffen, z. B. Naphthalin, Bzl., Phenol, β -Naphthol, Diphenylenoxyd, Diphenyl oder Anthracen, welche in Ggw. von 0,5–5,0% eines FRIEDEL-CRAFTSschen Katalysators hergestellt wurden. — 70 g Naphthalin, 600 cm³ Tetrachloräthan, 11 g AlCl₃ u. 600 cm³ chloriertes Paraffin (F. 140° F u. 21% Cl-Geh.) werden auf 125° F 3½ Stdn. erhitzt. Nach beendeter Rk. werden 800 cm³ Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel zugesetzt u. nach Zugabe von 500 cm³ wss. 25–30%ig. Isopropylalkohol wird das Gemisch über Nacht stehengelassen. Nach Abtrennung der oberen Schlammschicht werden 600 g eines paraffin. Schmieröles (Viscosität 43 Sek. Saybolt bei 210° F) zugesetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch bei 10 mm Druck einer Vakuumdest. bis zu 300° F unterworfen. Es bleibt ein Rückstand von insgesamt 1150 g mit ca. 550 g Kondensationsprodukt. Durch Zusatz weiterer Mengen Mineralöl wird eine 40%ige Lsg. des Kondensationsprod. hergestellt. Davon werden 200 g in 400 cm³ Äthylacetat suspendiert u. 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen trennt sich das Gemisch in zwei Schichten. Nach Entfernung der Esterschicht wird der restliche Teil nochmals mit 400 cm³ Äthylacetat 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Esterextrakte werden vereinigt u. danach der Ester abdestilliert. Es hinterbleibt ein Öl, welches 5,6% Chlor enthält, u. welches als Zusatzmittel zu paraffinhaltigen Mineralschmierölen dient. (A. P. 2 454 452 vom 19/9. 1946, ausg. 23/11. 1948.) 808.8221

XXIV. Photographie.

Robert Delattre, *Anwendung der Diazoverbindungen und ähnlicher Verbindungen in der Diazotypie und Photographie*. Ausführungen über Wesen u. Vorteile der Diazotypie. Die verschied. Arten der Papiere für Diazotypie, Vor- u. Nachteile der Papiere u. der verschied. Entwicklungsverf.; Aufbau der Papiere u. Zus. der Emulsionen (Rezepte); Herst., Aufbewahrung, Belichtung, Entw. u. Verwendungszweck der Papiere; Zus. der Entwickler. Anwendung der Diazoverbb. in der Photographie (Bichromatgelatine, Farbphotographie); grundsätzliche Entstehung des farbigen Bildes, histor. Überblick; Anwendungsbeispiele der lichtempfindlichen Farbstoffe mit Rezepten. Vf. glaubt, daß in der Zukunft neue Anwendungen der lichtempfindlichen Salze gefunden werden. (Chim. et Ind. 60. 233–40. Sept. 1948.) 378.8614

H. E. J. Neugebauer, *Die Bestimmung der günstigsten Sensibilisierungen und Aufnahmefilter bei Verfahren der farbtreuen bildlichen Wiedergabe*. Es wird die Best. der Aufnahmefilter bzw. der Aufnahmesensibilisierung für additive u. subtraktive Mischung rechner. untersucht. Die Absorptionskurven der Wiedergabefarben sollen danach recht steile Flanken haben, u. die Absorptionsbereiche sollen sich möglichst wenig überdecken. Die Sensibilisationsbereiche sollen möglichst eng begrenzt u. an die Wiedergabegrundfarben angepaßt sein. Es treten Farbverfälschungen auf, die im wesentlichen von den Wiedergabefarbstoffen herrühren, aber in einer durch die Sensibilisierungskurven statt durch die Grundreizkurven definierten Farbmetrik zu berechnen sind. Es treten auch Fehler aus der Unerfüllbarkeit der LUTHER-Bedingung auf, wobei es aber für jeden Farbwert wenigstens einen Farbreiz gibt, für den dieser Fehler verschwindet. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 43. 3–13. 1948.) 286.8616

H. Seiberth, *Die Entwicklung von Magnetonträgern auf Kunststoffbasis*. Einleitend theoret. Grundlagen des Magnettonverf. u. Beschreibung der Eigg. der bisher verwendeten Tonträger. Das neueste Material stellt das „Magnetonband Type LG“ dar, das aus einer Igelit-Folie von 50±5 μ Dicke besteht, die mit TiO₂ mattiert ist. Auf eine Seite ist eine Dispersion von synthet. Magnetit von einer Korngröße <1 μ aufgegossen. Die Ergebnisse der Prüfung seiner mechan. u. elektr. Eigg. werden ausführlich beschrieben. Verbesserungsfähig erscheint noch die Wiedergabe der hohen Frequenzen, die noch um einige db gehoben werden müßten, damit eine nachträgliche Entzerrung durch Nachverstärkung wegfallen kann. (Foto-Kino-Techn. 3. 38–39. 42. Febr. 1949. Ludwigshafen a. Rh.) 121.8622

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. Postcheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/15-16 II. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres vierzehntäglich in Doppelnummern, später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 65.—, Einzelheft DM 5.—, Doppelheft DM 10.—, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis vier Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.

- Miller, A. A. 830. Panofsky 838. Rapaport 927. Smith, E. L. 886. Vie
 Miller, J. G. 851. Pardo 900. Rau 839. Smith jr., W. T. 902. Vinc
 Mills [885]. Parke 896. Redmond 901. Snow 839. Vogel [4
 Minkoff 852. Parke, Davis & Co. Reed 884. Soldate 846. Voilier 8
 Mirkind 914. 898. 899. Reid 862. Solotuchin 902. Vos, de 8
 Mishawaka Rubber and Woolen Mfg. Co. 924. Parmentier 884. Reltsema 871. Späth 924. Voss 929.
 Co. 924. Passey 884. Reynolds, J. 802. Speakman 928. 929.
 Mitchell 911. Paul, H. E. 894. Reynolds, S. E. 848. Speiser 843.
 Möllenstedt 844. Paul, M. F. 894. Rickenbach 896. Spence-Strong 907.
 Molotkova 902. Pauling 846. Riley 933. Sprigell [904].
 Monsanto Chemical Co. 923. Pavelka 926. Rispoli 838. Ssacharowa 844.
 Montgomery 839. Pearson 853. Roberts 863. Standard Oil Deve-
 840. Peham [832]. Röhlm & Haas Co. lopment Co. 934.
 Montini 926. Pennsylvania Salt W. 908. 935. Walther 904.
 Morcau 916. Mfg. Co. 909. Roesch 839. 840. Stanley 840.
 Mosettig 864. Permin 855. Rogers jr. 833. Steck 874. 875.
 Müller, E. A. W. 912. Peter 906. Roginski 844. Steinglaser 854.
 Müller, O. 889. Peters, A. T. 876. 877. Rose 900. Steinwehr, v. 847.
 Mustafa 851. Peters, L. 928. Rosenfeld 925. Stepanjan 909.
 N. V. Veenendaal- Pflers 929. Roth 846. Steward 819.
 sche Sajat-En Pfülg 931. Rowe 876. 877. 879. Straly 922.
 Vijfschachtfabrick Phillips Petroleum Rumsch 844. Straus 829.
 voorhen Wed. D.S. Co. 934. 935. Rundle 845. Stuber 890.
 van Schuppen Picard 862. Rumsch 844. Stumpf 885.
 & Zoon 899. Pichler [897]. Saha 920. Sturbelle 913.
 Nahmias 835. Pickering 839. 840. Saha 920. Sullmann 890.
 Nederlandse Orga- Pickles 888. Sander 920. Sullivan 830.
 nisatie voor Toege- Pirlot 891. Sander 920. Sun, L. L. 841.
 past Natuurwetens- Pitschugin 933. Sauerwald 841. Sun, T.-Y. 845.
 schappelijk Onder- Pittsburgh Plate Glass Co. 922. Suter 874.
 zoek ten Behoeve Platt 852. Saxena 839. Tandel 919.
 van den Land- Plotnikow 853. Schelech 897. Taplin 895.
 bouw-Nijverheid Ploum 901. Schechter 844. Taub 833.
 926. Podolsky 832. Scheiber 921. Taube 831.
 Neher 839. 840. Polder 833. Schein 839. Taylor, C. A. 843.
 Nelson, J. F. 924. Poltawa-Ssowsenko Scheiner 894. Taylor, J. D. 894.
 Nelson, W. 909. 926. Scherrer, V. 912. Teodorowitsch 830.
 Neugebauer 936. Polster 909. Scherrer, W. 832. Terry 908.
 Neuman 903. Popp 924. Schläpfer 893. Thau 933.
 Neustadt 933. Pottkämper [924]. Schpilew 925. Thomson 885.
 Nicol 853. Powell 858. Schürch 890. Thornberry 867.
 Nielsen 858. Pratt 872. Schütz [894]. Tilford 867.
 Nieva 890. Pried [888]. Schwarz 925. Tobler 929.
 Noll 921. Priestley 933. Schwed 832. Touré 901.
 Norman 904. Primakoff 836. Schwinger 834. Tousek 835.
 Normant 864. Pringle 879. Sciuti 838. Trillet 912.
 Norris 922. Probst 829. Scott-Maxwell 910. Tripod 896.
 Norsk Hydro-Elek- Produits Chimiques Sedlmeyr [894]. Trümel 908.
 trisk Kvaestof- de Ribecourt 917. Seiberth 936. Trufanow 901.
 aktieselskab 917. Proisy 841. Sevns 863. Tschernichow 900.
 North 887. Protopopow 900. Seymour, D. 856. Unip S. A. 899.
 Odinzowa 891. Pudowkina 849. Seymour, D. E. 862. United States of
 Or, D' 921. Pullman 850. Shamos 837. America, Secretary
 O'Reilly 840. Pure Oil Co. 934. Shelton 867. of Agriculture 926.
 Ornfelt 865. Purvis 889. Short 861. 927. 932. Yngve 839.
 Orsay 902. Pyridium Corp. 918. Shroyer 901. Universal Oil Pro-
 Osborn 841. Quercia 838. Siebel 910. ducts Co. 932. 934.
 Osgood 916. Raabe 895. Singer 927. Utermohle 933.
 Osswald 841. Rangwala 876. Skark 931. Valayer 926.
 Ostertag 866. Smekal 907. Vallette 897.
 Owen 912. Ruets 863. Vandenbosch 907.

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

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

Ergänzungsbände und Register

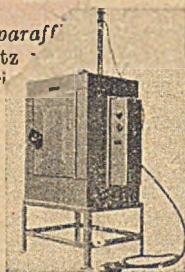
Es sind bisher erschienen:

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

Formelregister 1943 und 1944, Sachregister 1943 und 1944

Autorenregister 1944/II

von paraffin
Zusatz
chlor



ARBEITSRAUM:
cm 30 h. X 23 br. X 25 tl.

Der neue Trockenschrank

FÜR ANALYTISCHE ZWECKE

mit automatischer Regulierung



FRIEDRICH GEYER

LABORATORIUMSAPPARATE

ILMENAU · THÜRINGEN

**Planung, Einrichtung u. Ausstattung von Laboratorien
Fabrikation von Laboratoriumsapparaten**

Vertretungen: Berlin C 25, Prenzlauer Straße 42, Dresden A 53, Naumannstraße

NEUERSCHEINUNG:

Wilfried de Beauclair

Untersuchungen über die Fouriersynthese der Ladungsverteilung in Kristallen

Das Buch behandelt die für die Kristallstrukturbestimmung wichtige mehrdimensionale Fouriersynthese, die bisher ausschließlich von den Strukturchemikern selbst nach eigenen und meist unveröffentlichten Methoden bearbeitet wurde, als Aufgabe der mathematischen Exekutive, und stellt sich zum Ziel, sie anschaulich und gemeinverständlich darzustellen sowie die vielfachen Lösungsverfahren zusammenzufassen und so aufzubereiten, daß sie trotz des umfangreichen Zahlenmaterials rationell durchgeführt werden können. Von der geläufigen eindimensionalen Synthese ausgehend und von instruktiven Zeichnungen unterstützt, werden der mathematische Gehalt der zwei- und dreidimensionalen Synthese, die zur periodischen Flächengestaltung bzw. Raumerfüllung führt, und die rechnerischen und instrumentellen Bearbeitungsmöglichkeiten erläutert. Von den Vorschlägen aus dem sorgfältig gesammelten Schrifttum abgesehen, ergeben sich unter anderem eine Zahlentafel, zur einfachsten Berechnung einzelner Synthesewerte und Verfahren, unter Ausnutzung von Lochkartenmaschinen ein ganzes Feld von Ergebniswerten gleichzeitig zu erhalten sowie die Konstruktionsgrundlagen für Synthesatoren vom einfachsten Hilfsgerät bis zu vollselbsttätigen Überlagerern, die allein in der Lage wären, die erforderlichen Reihenmessungen schnell genug auszuwerten.

Band I: Verfahren und Geräte zur mehrdimensionalen Fouriersynthese

72 Seiten · 1 Falttafel · 1949 (Bestell- und Verlagsnummer: 5012/1) DM 15.—

Band II: Phasenfaktorentafel zur kristallographischen zweidimensionalen

Fouriersynthese (unter Mitarbeit von Ulrich Sinogowitz †)

Format DIN A 3 · 94 Blätter (einseltig bedruckt) 3 Deckblätter · 1949 DM 38.—
(Bestell- und Verlagsnummer: 5012/2)

Bestellungen an den Buchhandel oder den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7

VERLAGE UND BUCHHANDLUNGEN

erhalten nach unserer neuesten Anzeigenpreisliste für Anzeigen in der Zeitschrift „Chemisches Zentralblatt“ einen
Sondernachlaß von 20 Prozent

Bitte fordern Sie unser Angebot an
AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7 · ANZEIGEN-ABTEILUNG