

Nr. 17/18  
 S. 937—1040

1949. II.  
 2. November

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

II. Halbjahr



Akademie-Verlag GmbH., Berlin

## Inhalt

Geschichte der Chemie .....		937
<b>A. Allgemeine und physikalische Chemie</b> .... 937		
A <sub>1</sub> Aufbau der Materie .....		940
A <sub>2</sub> Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie .....	—	—
A <sub>3</sub> Thermodynamik, Thermochemie .....	—	—
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung, Kolloidchemie .....	—	—
<b>B. Anorganische Chemie</b> ..... 955		
<b>C. Mineralogische und geologische Chemie</b> ... 957		
<b>D. Organische Chemie</b> ..... 958		
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie ..... 958		
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie. Naturstoffe 964		
Kohlenhydrate .....	—	—
Glucoside .....	—	—
Alkaloide .....	978	—
Terpen-Verbindungen .....	—	—
Natürliche Farbstoffe .....	—	—
Gallensäuren .....	—	—
Sterine .....	—	—
Hormone .....	—	—
Vitamine .....	—	—
Proteine .....	—	—
Andere Naturstoffe .....	981	—
<b>E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin</b> .. 991		
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie .....	991	—
E <sub>2</sub> Enzymologie, Gärung .....	992	—
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ....	993	—
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	996	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	997	—
E <sub>6</sub> Pharmakologie, Therapie, Toxikologie.		
Hygiene .....	1000	—
F. Pharmazie, Desinfektion .....	1004	—
<b>G. Analyse, Laboratorium</b> ..... 1005		
a) Elemente und anorganische Verbindungen .....		
	1007	—
b) Organische Verbindungen .....	—	—
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ..	1008	—
d) Medizinische und toxikologische Analyse ..	—	—
<b>H. Angewandte Chemie</b> ..... 1010		
I. Allgemeine chemische Technologie 1010		
II. Feuerschutz, Rettungswesen .....		
III. Elektrotechnik .....		
IV. Wasser, Abwasser .....		
V. Anorganische Industrie .....		
VI. Silicatechemie, Baustoffe .....		
VII. Agrilkulturchemie, Schädlingsbekämpfung .....		
VIII. Metallurgie, Metallographie, Metallverarbeitung .....		
IX. Organische Industrie .....		
X. Färberei, Organische Farbstoffe ..		
XI. Farben, Anstriche, Lacke, Harze, Plastische Massen .....		
XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata 1030		
XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik ..		
XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke ...		
XV. Gärungsindustrie .....		
XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel .....		
XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungsmittel, Wachse, Bohnermassen usw. ....		
XVIII. Faser- und Spinnstoffe, Holz, Papier, Cellulose, Kunstseide usw.		
XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle ...		
XXI. Leder, Gerbstoffe .....		
XXII. Leim, Gelatine, Klebmittel usw. ...		
XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate .....		
XXIV. Photographie .....		

Bibliographie: 937. 940. 955. 958. 997. 1000. 1004. 1009. 1011. 1015. 1025. 1032.

Buchbesprechungen: 1020.

## Namenregister

- Aberg 1000.  
Abolin 993.  
Acme Aluminium Alloys, Inc. 1019.  
Adkins 984.  
Aebi 951.  
Alexejewski [1009].  
Allsopp 1009.  
Alpher 940.  
Amdur 939.  
American Cyanamid Co. 1040.  
American Dairies Inc. 1032.  
American Malze-Products Co. 1029.  
Anderson 1037.  
Andrieux 1018.  
Arcy Hart, d' 937.  
Arhimo 901.  
Aron, C. 997.  
Aron, M. 997.  
Aschurkow 1001.  
Augustin 1032.  
Austin 993.  
Auvergnat 998.  
Averell 1014.  
Avery 949.
- Badger 947.  
Baissot 998.  
Baker 962.  
Ballou 938.  
Baltzly 977.  
Barnóthy 991.  
Barrera 970.  
Bartholomé 1033.  
Bartunek 1035.  
Bathe-Smith 1008.  
Bauer 1037.  
Bawden 996.  
Bears 966. 968.  
Bechtold [1032].  
Beck 948. 1018.  
Beevers 961.  
Bell 937.  
Belton 1009.  
Benedetti, D. 946.  
Bennett 930.  
Bertein 1018.  
Berton 1006.  
Besson 956. 957.  
Bettelheim 1027.  
Bhagavantam 940.  
Billek 978.  
Billing 1016.  
Bishop 991.  
Blanc 1016.  
Blaschko 992.  
Blattner 952.  
Blunch 1014.  
Boas [1015].  
Böhme 965.  
Bogossowski [1025].  
Bonner 944.  
Bouquet 1024.  
Booth 950.  
Borden Co. 1005.  
Bouma [1025].  
Boys 962.  
Bradley 1026.  
Brecht 1034.  
Bremner 957. 958.  
Brian 996.  
Brink 987.  
Brintzinger 964. 966.  
Brooks 990.  
Brown, A. H. 996.  
Brown, J. H. 993.
- Brown, W. 996.  
Bruck 1018.  
Brunetti 992.  
Brutsche 984.  
Buccar, de 1011.  
Bügel 1011.  
Bülbring 1002.  
Buerger 950.  
Bugnard 998.  
Bukina 1001.  
Burbank 952.  
Burn 1002.  
Burton 992.  
Busath 1035.  
Buschmann 1033.  
Buu-Hoi 970.
- Campaigne 971.  
Carlson 1030.  
Cassels 942.  
Cauquill 970.  
Chako 949.  
Chase 1017.  
Christy 943.  
Clavieras 996.  
Cochran 949.  
Cohen 943.  
Colgate-Palmolive-Peet Co. 1033.  
Condon 959.  
Conklin 944.  
Connert 1017.  
Conolly 1020.  
Cordier 996.  
Corrin 962.  
Craig 973.  
Crawford jr. 960.  
Cross 1013.  
Croton 966. 968.  
Cruethand 1003.  
Curtis, B. R. 943.  
Curtis, R. J. 1026.
- Dain 941.  
Danielson 953.  
Darmois 1005.  
Davidson 942.  
Davis 1011.  
Deacon 1013.  
Dickinson 1028.  
Diemer [1000].  
Dimick 995.  
Dimler 1031.  
Distèche 963.  
Diterichs 1014.  
Dölle 995.  
Douce 1005.  
Dougherty 943.  
Dryden 961.  
Dudic 1026.  
Du Pont de Nemours E. I., & Co. 1010. 1012. 1015. 1020. 1021. 1022. 1024. 1025. 1033.  
Duval 1008.  
Duyckaert 1007.
- Eberl 962.  
Edwards 1011.  
Ehrenberg 1000.  
Elder 941.  
Electro Metallurgical Co. 1019.  
Eliel 900.  
Ellis 1013.  
Elsken [1004].  
Eltenton 958.  
Emblem 1012.
- Eness 1035.  
Ernst 1036.  
Evans jr., H. T. 952.  
Evans, J. 959.  
Evans, J. E. 944.
- Fedorowa [1025].  
Feeney 994. 995.  
Feichtinger 964.  
Ferry 963.  
Fevold 995.  
Fishman 992.  
Fitzpatrick 940.  
Fletcher 975.  
Flynn 987. 991.  
Folkers 987. 989. 990. 991.  
Ford 995.  
Fordham 993.  
Forró 991.  
Fowler, J. L. 943.  
Fowler, W. A. 944.  
Fox 997.  
Franck 996.  
Freeman, H. G. [1011].  
Freeman, J. H. 1007.  
Friedensburg [958].  
Frishman 1034.  
Fry 941.  
Fryling 1030.
- Gallop 941.  
Gálcsy, de 1037.  
Ganter 998.  
Garibaldi 994. 995.  
Garrido 960.  
Gedschold 1018.  
Geiger 994.  
Gluthrie 1037.  
Goerens [1020]\*.  
Golz [1009].  
Goss 948.  
Goward 941.  
Grewe 1013.  
Griffith 939.  
Grivet 1018.  
Groot 937.  
Grshubin 1001.  
Gruber 981.
- Hackspill 957.  
Haensel 1037.  
Hagan 1037.  
Hagstrum 947.  
Halban, v. 958.  
Hallock 975.  
Halls 1018.  
Halpern 1003.  
Hancock 1016.  
Harders 1013.  
Harris, J. C. 943. 944. 1012. 1015. 1020. 1034.  
Harrison 1016.  
Hartley 1006.  
Harvie 941.  
Hauffe 939.  
Havenhill 1030.  
Heaton 999.  
Heckrotte 945.  
Heisenberg [955].  
Heiss 962.  
Henderson 941.  
Hennion 966.  
Hercules Powder Co. 1028.  
Herforth 960.  
Herman 1007.  
Hess 957.
- Heyrovsky 1007.  
Hildebrand 942.  
Hilster, de 1030.  
Hochweber 958.  
Hockenhull 994.  
Hodes 938.  
Hockstra 1026.  
Höfer 1038.  
Hofer 1037.  
Hoff 1034.  
Hoffhine jr. 989. 990.  
Hoffman 993.  
Holland 975.  
Hollister 1040.  
Holton 992.  
Holzworth 948.  
Honig 938.  
Hooker Electro-chemical Co. 1020.  
Hoover 1009.  
Horn 1037.  
Hornstein 1034.  
Hornyak 943.  
Hotel [1000].  
Houdry Process Corp. 1030.  
Hoyes 981.  
Hsueh 947.  
Hu 948.  
Hubbard 910.  
Hudson 1016.  
Hudspeth 944.  
Humphreys 994.  
Hund [940].  
Hundt 957.  
Hunt 999.
- Imperial Chemical Industries Ltd. 1020. 1025.  
Inglis 943.  
International N. V. Hydrogeneerings-octrooin Maatschappij 1020.  
Irmann 956.  
Izar 1003.
- Jackson 961.  
Jacobi 955.  
Jamieson 996.  
Jen 947. 948.  
Jessen [1004].  
Joachim 1026.  
Joannides 1030.  
John 1030.  
Jones, R. G. 984.  
Jones, W. R. 994.  
Jong, de 957.  
Jüllerich 1024.  
Jukes 903.  
Jurney 946.
- Kaess 1034.  
Kafka 1026.  
Kahrs [1032].  
Kallmann 960.  
Kankovsky 940.  
Karády 1002.  
Karasz 1036.  
Karshawina 1038.  
Kastl 1034.  
Keller [1004].  
Kellogg, M. W., Co. 1033.  
Kern 946.  
Kharasch 970.  
Khautz 982. 983.
- Kilpper 1037.  
King 963.  
Kirschmair 1003.  
Kistler 1033.  
Klose 995.  
Knippenberg [996].  
Knüchel 998.  
Koch 1036.  
Kochendörfer 950.  
Köhler, U. 997.  
Köhler, V. 1000.  
Kohrt 1010.  
Komarow 1035.  
Kornfeld 984.  
Korschak [991].  
Kossel 937.  
Kovács 1002.  
Krähenbühl 1023.  
Kratzl 982. 983.  
Kreinin 1001.  
Kucharenko 1009.  
Kuehl jr. 987. 989. 990. 991.  
Künzig 952.
- Laborde 1036.  
Lagemann 969.  
Lanco Products Corp. 1031.  
Laudes 1030.  
Lauren, Van 1031.  
Langmuir 941.  
Laplaine 965.  
Latham 942.  
Lauritsen, C. C. 944.  
Lauritsen, T. 943. 944.
- Lawton 941.  
Leach 995.  
Leblanc 1036.  
LeCaine 941.  
Leifer [1032].  
Lell 1038.  
Le Menes 1031.  
Leonard 966. 968.  
Lepeschkin 963.  
Lesser 1027.  
Lesslie 1037.  
Le Suer 971.  
Li 959.  
Libbey-Owens-Ford Glass Co. 1013. 1014.  
Liebegott 992.  
Liljestrand 1003.  
Lindner, A. F. 1040.  
Lindner, M. 946.  
Lingane 1007.  
Ljachowitzki 1001.  
London 998.  
Long jr. 1011.  
Lorz 977.  
Lu, H. 938.  
Lu, S. S. 949. 951.  
Lücke 948.  
Lund 1010.  
Luther 1038.  
Lutz 966. 968.
- Maccoll 959.  
McGowan, F. K. 946.  
McGowan, J. C. 996.  
McGowen 1037.  
Machu [1011].  
McMillan jr. 940.  
McMurry 959.  
McNabb 1007.  
McNally jr. 947.  
McSkimin 962.

McSweeney 1035. Nijveld 1026. Rhedaza, N. V. 1032. Socony-Vacuum Oil Underwood 950.  
 McWhirter 964. Nitschmann 1036. Risser 944. Co., Inc. 1023. 1030. United States, Secre-  
 Malle 944. Norris 1014. Rittenberg 998. Solvay & Cie. 1012. tary of War 1031.  
 Mallard 1040. Northey 973. Robillard 1018. Sorkin 1036. Universal Oil Pro-  
 Manders 1010. Robinson 999. Soula 998. ducts Co. 1039.  
 Mandeville 044. 945. Rodionow [1025]. Späth 979. Urancek 1030.  
 946. Rodwell 992. Speakman 950. 960. Urry 970.  
 Mang 1026. Olsén 996. Röhm & Haas Co. Speyer 1014.  
 Manly 1018. O'Neill 949. 1021. Sporzynski 1021.  
 Marescaux 997. Ounnaj 996. Rogers, J. D. 947. Springer 992. Vand 940.  
 Maschkeleissón 1000. Overbeck 1035. Rogers, M. A. T. 904. Spurrell 999. Verwey 1011.  
 Masing 948. Paller 978. 979. 980. Rolin 1005. Squibb, E. R., Vidal 971.  
 Mason 962. 981. Rosen 943. & Sons 1005. Voce 1018.  
 Maurer 1017. Pajcau 969. Roth 973. Ssneltschikowa  
 May 998. Pan American Refi- ning Corp. 1038. Rudge 993. 1018.  
 Medley 963. Parke 954. Sachs 943. Ssofonjuk 1030.  
 Mehl 1017. Parke, Davis & Co. Sachtling 1040. Ssifronowa 1001.  
 Meneghetti 942. 1004. Sauerwald 1018. Ssytshew 1020.  
 Merck & Co., Inc. 1005. Parke 1016. Snyre 950. Standard Oil Devo-  
 1005. Parr 960. Schade 991. lopment Co. 1039.  
 Merz 952. Pawiowa 1001. Schädlér 1034. Stendman 1007.  
 Mielke 1040. Parnes 1016. Scharafgen 973. Steck 975.  
 Milbourn 1006. Pearl 1035. Schafmeister [1020]. Sterba 1037.  
 Miles Laboratories Inc. 1004. Peck 989. 990. Scharapow [997]. Stern 901.  
 Miller 950. Peel 989. Scheibli 1026. Stewart, G. T. 994.  
 Millikan 996. Pelek 1032. Scherb 945. 946. Stieber [1004]. Ward, Blenkinsop  
 Milis 992. Peplinsky 950. 1011. Scherr 1017. Stöckwell 1012. & Co., Ltd. 1015.  
 Mitchell, A. C. G. 946. Popperhoff 1013. Schlüter 940. Störmer [1015]. Watson 962.  
 Mitchell, R. L. 999. Perlman, D. 993. Schmatowa 1030. Stokstad 999. Weber, K. L. 1032.  
 Mohler 1018. Perlman, J. 940. Schmelze 1040. Strain 1007. Weber, R. 1010.  
 Moll 1034. Petclm 1040. Schmid 958. Straube 1003. Wedenejeva 1018.  
 Monsanto Chemical Co. 1029. Peyron 965. Schneider, E. 965. Stubbs 961. Welmér 1040.  
 Montalbetti 941. Pfannstiel 966. Schneider, E. J. 1000. Studnizyn 1001. Wehrung 1035.  
 Moos 964. Pfefferkorn 951. Schuchknecht 1007. Subramanjam 991. Well-Malherbe 991.  
 Morris 1040. Phillips 943. 944. Schuschunow [1009]. Sús 983. Weizsäcker, v. 937.  
 Norton 992. Plyler 959. Schwarz 937. Sun Oil Co. 1021. Suchowsky 1009. Weller 1037.  
 Mostafa 996. Pollock 941. Scott 944. Sun 1022. Wiestler [1020].  
 Moyer 942. Pompe 1017. Sedusky 1018. Suter 972. Wiggin 1006.  
 Muckerheide 1033. Pritchard 1015. Seiffert 1013. Suter 972. Willéms, D. 947.  
 Mueller 1035. Pultano 997. Sela Corp. of Ame- Swann 944. Williams, T. I. 1007.  
 Mullett 941. Pure Oil Co. 1038. rica 1018. Szabó 1004. Williamsan 993.  
 Mund 1016. 1039. Sennett 1013. Szukiewicz 1021. Wilson, H. F. 1011.  
 Murakawa 947. Quaker Oats Co. 1028. Shell Development Co. Ltd. 1019. Wilson, J. N. 962.  
 Muro, de 997. 1021. 1022. Tata Iron and Steel Co. Ltd. 1019. Wilson, M. K. 947.  
 Mussakin [1009]. 1021. 1022. Teleky [937]. Wlnsberg 942.  
 Myers 1033. Rachenmanow 1002. Terres 937. Wirtz 937.  
 N. V. Polak & Schwarz's Es- sencefabrieken 1022. Radosavljevic 1026. Texier 1058. Wittig 971.  
 1022. Ralfikow [991]. Thaler 940. Wolf 1030.  
 N. V. W. A. Schol- tens-Chemische Fa- brieken 1031. Riley 966. Shorter 961. Thajokol Corp. 1032. Wolff 945.  
 1031. Ramsay 1040. Shull 942. Thornton 959. Wollan 942.  
 Næsér 1013. Ranganathan 991. Sigur 1036. Tomaschow 1018. Wolpers 963.  
 Naim 996. Rankin 1030. Smith, A. L. 1034. Tosle 999. Wood 993.  
 Neimfeld 1016. Rao 940. Smith, D. M. 1006. Towers 1018. Woelf 940.  
 Neiman [1009]. Rasmussen 943. 944. Smith jr., J. M. 973. Treanor 1006. Wrlnsch 950.  
 Neish 999. Raymond 999. Smith, N. 959. Trümel 1018. Wyaert 956.  
 Nicholson 1028. Reconstruction Fi- nance Corp. 1019. Smith, R. W. 1006. Tschelnizew [991]. York 1034.  
 Niebeh 1016. Regan 993. Soc. des Usines chi- miques Rhéno- Poulenc 1004. Tschmutow [1009]. Zacherlasen 953. 954.  
 Nihlberg 1027. Reich 1039. Rein 1036. Snyder 960. Turn 1032. Zaffarano 946.  
 1027. Tyvaert 1012. Ziegler 965.  
 1027. Zilske 1032.  
 1027. Zwanenberg's Fa- brieken N. V. 1031.

## CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Soeben ist erschienen:

### SACHREGISTER 1944

Preis: DM 35.—

Bisher sind folgende Register als Ergänzungsbände erschienen:

Formelregister 1943 . . . . . DM 12.—      Formelregister 1944 . . . . . DM 12.—  
 Sachregister 1943 . . . . . DM 35.—      Autorenregister 1944/II . . . . . DM 8.—

Bestellungen an eine Buchhandlung oder an den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7

Die letzte Lücke des Jahrganges 1945 geschlossen!

# Chemisches Zentralblatt

## Vierteljahresband 1945

### 1. Quartal

soeben erschienen und ausgeliefert

Nachdruck der von Jan. bis März 1945 erschienenen Hefte

Preis DM 55.— (zuzüglich Porto)

Nachdem in den vergangenen zwölf Monaten der 2., 3. und 4. Quartalsband von uns neu geschaffen worden ist, haben wir jetzt den 1. Quartalsband nachgedruckt, um unseren Abonnenten nunmehr den geschlossenen Jahrgang 1945 liefern zu können.

Bestellungen an den Buchhandel oder an uns erbeten

---

Bisher sind außerdem folgende Ergänzungsbände erschienen:

Vierteljahresband 1945 · 2. Quartal	DM 55.—
Vierteljahresband 1945 · 3. Quartal	DM 55.—
Vierteljahresband 1945 · 4. Quartal	DM 55.—
Formelregister 1943	DM 12.—
Formelregister 1944	DM 12.—
Sachregister 1943	DM 35.—
Sachregister 1944	DM 35.—
Autorenregister 1944/II	DM 8.—

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7

# Chemisches Zentralblatt

1949. II. Halbjahr

Nr. 17/18

2. November

## Geschichte der Chemie.

**K. Wirtz, Clemens Schaefer zum 70. Geburtstag.** Kurze Würdigung der Arbeiten des bekannten Physikers anlässlich seines 70. Geburtstages (Z. Naturforsch. 3a. 63. Jan. 1948.) 110.1

—, **Nobelpreis für Physik: Prof. P. M. S. Blackett.** Kurze Würdigung der wissenschaftlichen Arbeiten von Prof. BLACKETT von der Universität Manchester, der den Nobelpreis für Physik für das Jahr 1948 erhalten hat. (Nature [London] 162. 841. 27/11. 1948.) 110.1

**R. P. Bell, Prof. J. N. Brønsted.** Nachruf auf den am 17/12. 1947 in Kopenhagen verstorbenen physikal. Chemiker. (Nature [London] 161. 260. 21/2. 1948.) 110.1

**C. F. v. Weizsäcker, Wilfried Wefelmeier †.** Nachruf auf den am 6/8. 1945 verstorbenen jungen Physiker. WEFELMEIER hat sich u. a. bes. mit einem geometr. Modell des Atomkerns beschäftigt. (Z. Naturforsch. 3a. 370. Juni 1948.) 110.1

**Ernst Terres, Zum 100. Geburtstag von Hans Bunte.** Würdigung der Lebensarbeit BUNTES. (Gas- u. Wasserfach 90. 49—52. 15/2. 1949. Karlsruhe.) 110.1

—, **Hundertjähriger Geburtstag von H. A. Rowland.** Würdigung der wissenschaftlichen Tätigkeit von H. A. ROWLAND anlässlich seines 100. Geburtstages. ROWLAND ist bekanntgeworden durch die Erfindung des nach ihm benannten Strichgitters. Er war von 1876 bis zu seinem Tode (16/4. 1901) Prof. für Physik an der Johns-Hopkins-Univ. in Baltimore. (Nature [London] 162. 841—42. 27/11. 1948.) 110.1

**W. de Groot, Das Elektron fünfzig Jahre.** Geschichtlicher Überblick anlässlich der vor ca. 50 Jahren erfolgten Veröffentlichung von J. J. THOMSON (Okt. 1897), in der das Bestehen von freien Elektronen zum erstenmal unumstößlich nachgewiesen worden war. (Philips' techn. Rdsch. 9. 225—30. 1947/1948.) 110.2

**P. d'Arcy Hart, Die Chemotherapie der Tuberkulose nach den Forschungen im Verlauf des letzten Jahrhunderts.** Histor. über die Tbc-Therapie von 1850 bis zur Ggw. nach Entwicklungsabschnitten geordnet. Erste Chemotherapeutica (Chinin, Hg). Entdeckung des Tbc-Bacillus, des Tuberkulins, des Trypanrots u. des Salvarsans (1880—1910). Neue Synthese- u. Naturprodd., Au-Therapie (1910—35). Sulfonamide, Antibiotica (Penicillin, Streptomycin). Zukunftsaussichten. Zahlreiche Literaturzitate. (Prod. pharmac. 3. 247—54. Juni 1948: 4. 15—20. Jan. 1949.) 407.2

Ludwig Telaky, History of Factory and Mine Hygiene. New York: Columbia Univ. Press. 1948. (342 S.) \$ 4,50.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**W. Kossel, Zur Begriffsbildung der Atomistik.** An den Grundbegriffen der physikal. Atomistik, Atom, Molekül, Homöomerie u. Quant wird gezeigt, daß bestimmte Größen einfachster Art unverändert durch die Ereignisse der Wissenschaftsentw. hindurchgehen und daß derartige, einem Erhaltungssatz gehorchende Größen nur in bestimmten, stets gleichen Beträgen auftreten. Zur Erläuterung der kovalenten chemischen Bindungskräfte wird ein neuartiges mechan. Pendelmodell angegeben. (Ann. Physik [6] 3. 156—62. 1948. Tübingen, Univ., Phys. Inst.) 10.10

**N. Schwarz, Statistik in der Naturwissenschaft. Die Energieverteilungsgesetze.** In der 2. Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurde durch MAXWELL u. BOLTZMANN eine Verteilungsfunktion aufgestellt, die angibt, von wieviel  $\Delta n$  Moll. die Energieeinlage zwischen  $u$  u.  $u + \Delta u$  entsprechend der Gesamtenergie  $U$  herrührt. In dem Maße, wie man die Eig. der Teilchen (Moll., Atome, Elektronen) besser kennenlernte, mußte man die Voraussetzungen, die MAXWELL u. BOLTZMANN für ihre Ableitung verwendeten, ändern. Dies geschah durch BOSE u. EINSTEIN sowie durch FERMI u. DIRAC; ihre Ergebnisse weichen untereinander u. von den Ergebnissen von MAXWELL u. BOLTZMANN ab. Vf. gibt eine vereinfachte Ableitung der 3 Verteilungsfunktionen. Die Ableitungen laufen soweit wie möglich parallel, so daß die große Übereinstimmung deutlich wird u. die wenigen, aber grundsätzlichen Unterschiede in Erscheinung treten. Dabei werden die in einer früheren

Mitt. (Chem. Weekbl. 44. [1948.] 429) veröffentlichten Ergebnisse zugrundegelegt. (Chem. Weekbl. 44. 688—92. 27/11. 1948.) 397.10

**N. E. Ballou**, *Betrachtungen über das Vorkommen von Element 61 in der Natur*. Im Zusammenhang mit der gegenwärtigen Kontroverse über die Möglichkeit des Vork. in der Natur u. der Benennung des Elements 61 wurden Berechnungen über die Stabilität dieses Elements gegenüber dem  $\beta$ -Zerfall von Isotopen mit Hilfe der Theorie von BOHR-WHEELER durchgeführt. Die radioakt. Isotopen des Elements 61, die definitiv bestimmt worden sind, haben die Massenzahlen 147, 148 u. 149. Sie sind alle  $\beta$ -radioakt. u. haben alle so kurze Halbwertszeiten, daß man ihre unabhängige Existenz in der Natur ausschließen kann. Die anderen Isotopen, welche eine Berechnung für möglicherweise stabile u. langlebigere Isotope des Elements 61 rechtfertigen, sind die mit den Massenzahlen 143, 144, 145, 146, 150 u. 151. Bei Berechnung ihrer relativen Stabilitäten mit Hilfe der BOHR-WHEELERschen Theorie ergab sich, daß alle Isotope mit Ausnahme von 145 instabil sein sollten. Für die Masse 145 ergibt sich aus der Theorie keine wesentliche Energie-differenz zwischen  $^{145}\text{Nd}$  u.  $^{145}\text{61}$ . Wenn daher das Element 61 in der Natur vorkommt, dann ist es wahrscheinlich das Isotop mit der Massenzahl 145. Von LIBBY (Physic. Rev. [2] 46. [1934.] 196) war gefunden worden, daß die schwache Strahlung von Nd aus negativen  $\beta$ -Teilchen von ca. 11 keV Energie zusammengesetzt ist; härtere Strahlungen wurden nicht gefunden. Es ist demnach möglich, daß  $^{145}\text{Nd}$   $\beta$ -akt. ist u. Element 61 als Nachfolgeprod. bildet. Dann könnte dieses letztere Isotop ein ziemlich langlebiger  $\alpha$ -Strahler sein u. so die sehr geringe Häufigkeit oder Nichtexistenz des Elements 61 in der Natur erklären.  $\alpha$ -Emission ist kein unwahrscheinlicher Vorfall, da Sm als  $\alpha$ -akt. erkannt worden ist. Trennungsverss. an  $\alpha$ -akt. Sm ergaben, daß diese Aktivität tatsächlich dem Sm zugeschrieben ist u. nicht etwa Spuren von beigemengtem  $\alpha$ -akt. Element 61. Wenn das von LIBBY benutzte Nd einige Zehntel % Verunreinigung an Element 61 enthielte, dann könnte dessen beobachtete Strahlung von dem Element 61 herrühren, wobei die negativen Teilchen AUGER-Elektronen oder Elektronen von einer inneren Umwandlung eines niedrig energet.  $\gamma$ -Strahls sein könnten. Es werden nun Verss. angestellt, um das Isotop  $^{145}\text{61}$  darzustellen u. seine Strahlung zu untersuchen. Dies wird dadurch getan, daß hochgereinigtes Sm mit langsamen Neutronen bestrahlt wird. Es bildet sich dann  $^{145}\text{Sm}$ ; dieses zerfällt zu  $^{145}\text{61}$ . Dieses letztere Isotop, das einzige 61-Isotop, das sich aus  $^{145}\text{Sm}$  durch Neutroneneinfang bilden kann, kann rein nach der Na-Amalgam-Meth. durch Abtrennung der Sm-Aktivitäten erhalten werden. (Physic. Rev. [2] 73. 630. 15/3. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.) 110.12

**Hoff Lu**, *Über die Häufigkeitsverhältnisse von Isotopen*. Die Ergebnisse der Best. der Häufigkeitsverhältnisse von Isotopen durch einen Massenspektrographen scheint von der Untersuchungsmeth. abzuhängen. So differieren die von NIER mittels elektr. Methoden erhaltenen Werte bis zu 20—30% von den von ASTON nach der photograph. Meth. erhaltenen. Eine Betrachtung einer Sättigungseig. für die Silberhalogenidkörner in der photograph. Emulsion verlangt, daß der photograph. Wert für ein Häufigkeitsverhältnis kleiner sein sollte als der elektr. Wert, wenn er größer als 1 ist. In der Mehrzahl der Fälle wird diese Regel erfüllt, was zeigt, daß die Annahme von ASTON, daß der photograph. Effekt abhängig ist von der Gesamtzahl der die photograph. Platte treffenden Ionen u. nicht von der Zeit, die sie in Berührung mit der Platte bleiben, nicht zutreffend ist. Es können infolgedessen die Werte von ASTON für die relative Häufigkeit der Isotopen nicht als genau angesehen werden. (Sci. Technol. China 1. 11—12. Febr. 1948.) 110.13

**Richard E. Honig**, *Ein Vergleich der Ionisationsquerschnitte von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$* . Massenspektrometr. wurden die Empfindlichkeiten von  $\text{H}_2^+$  u.  $\text{D}_2^+$  bei einer nominalen Ionisierungsenergie von 50 eV untersucht. Es ergab sich das durchschnittliche Verhältnis  $\text{H}_2^+/\text{D}_2^+ = 0,96_1 \pm 0,005$ . Hieraus ergibt sich, daß die Empfindlichkeiten von  $\text{H}_2^+$  u.  $\text{D}_2^+$  unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die gleichen sind; die beobachtete Differenz von ca. 4% kann durch die Versuchsbedingungen bedingt sein. Da die Empfindlichkeit von  $\text{HD}^+$  nicht experimentell gemessen werden kann, muß angenommen werden, daß sie zwischen denen der beiden anderen Isotopen Moll. liegt. Innerhalb von 4% sind die Ionisationswirkungsquerschnitte (für 50 eV) von  $\text{H}_2^+$  u.  $\text{D}_2^+$  u. wahrscheinlich auch für  $\text{HD}^+$  gleich, was auch aus theoret. Betrachtungen heraus zu erwarten war. (J. chem. Physics 16. 837—38. Aug. 1948. Paulsbow, N. J., Socony-Vacuum Laborr., Res. and Development Dep.) 110.13

**I. Hodes**, *Gitterenergien von Metallcarbiden und die Elektronenaffinität von  $\text{C}_2^{--}$* . Die Tatsache, daß  $\text{CaC}_2$  u. a. Carbide Ionenkristalle bilden, läßt vermuten, daß die Struktur von  $\text{C}_2^{--}$  stabil ist. Von KASARNOWSKAJA (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 1403) waren die elektrostat. Energien von  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SrC}_2$  u.  $\text{BaC}_2$  berechnet worden. Vf. wiederholte diese Rechnungen u. berechnete aus den erhaltenen Werten

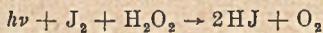
die Elektronenaffinität  $E$  von  $C_2^{--}$ , welche definiert ist durch die Gleichung  $C_2^{--} + E = C_2 + 2e^-$ . Durch Analyse eines BORN-HABERSCHEN Kreisprozesses für ein metall. Carbid kann der Ausdruck  $E + Q$ , wo  $Q$  die Bildungswärme von mol.  $C_2$ -Dampf aus Diamant ist, mittels der Krystallgitterenergie  $U$  u. den bekannten Bildungswärmen berechnet werden.  $U$  ist gleich der berechneten elektrostat. Energie + Korrekturgliedern, deren wichtigstes von der Abstoßwrg. herrührt. Wenn sich das Abstoßpotential gemäß  $1/r^n$  ändert, dann läßt sich zeigen, daß die Korrektur  $-1/n$  der elektrostat. Energie sein sollte. Ein Wert von  $n = 10$ , der sich aus anderen Erwägungen ergibt, ergibt für  $E + Q$  für alle drei Krystalle einen Wert, der nahe bei  $-245$  kcal/Mol. liegt.  $Q$  ist nicht genau bekannt; der beste verfügbare Wert liefert für  $E$  einen Wert von  $-2,9$  eV. (Physic. Rev. [2] 73. 539. 1/3. 1948. Univ. of Southern California.) 110.15

I. Amdur, *Transporteigenschaften von Gasen bei tiefen Temperaturen*. II. Mitt. Neon, Argon, Krypton und Xenon. (I. vgl. C. 1948. II. 153.) Durch Kombination der Theorie der klass. Streuung u. der von CHAPMAN u. ENSKOG entwickelten Theorie der Transporteigg. wurden die Viscosität, die therm. Leitfähigkeit u. die Koeff. der Selbstdiffusion berechnet für Ne zwischen  $60-200^\circ$  K, Ar zwischen  $110-290^\circ$  K, Kr zwischen  $150-370^\circ$  K u. Xenon zwischen  $210-550^\circ$  K. Die mittleren absoluten Abweichungen zwischen berechneten u. experimentellen Werten betragen 5,5% für die Viscosität u. 5,9% für die Wärmeleitfähigkeit. Bei der Selbstdiffusion lagen zum Vgl. nur zwei experimentelle Werte vor, u. zwar je einer für Kr u. X. Die absol. Abweichungen waren 9,7 u. 10,3%. (J. chem. Physics 16. 190-94. März 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Chem.) 110.19

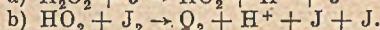
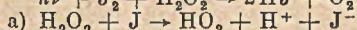
Karl Hauffe, *Über die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch Silber an versilberten Kupferdrähten*. An 4 verschied. Ag-plattierten Cu-Drähten, 0,5-1,2 mm dick mit Ag-Schichtdicken von  $3-5,9 \cdot 10^{-3}$  cm wurde bei  $610$  u.  $700^\circ$  u.  $O_2$ -Druck von 1 at die Diffusionsgeschwindigkeit des  $O_2$  durch die Ag-Schicht bestimmt. Unter der Annahme, daß an der Grenzfläche Ag-Cu der  $O_2$ -Druck gleich 0 u. die Oxydationsgeschwindigkeit des Cu zu  $Cu_2O$  gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit zu vernachlässigen ist, außerdem Grenzflächenvorgänge an den beiden Phasengrenzen keine Rolle spielen, werden  $O_2$ -Diffusionsgeschwindigkeiten berechnet im Mittel von  $2,5 \cdot 10^{-10}$  bzw.  $9,8 \cdot 10^{-11}$  cm·sec<sup>-1</sup> (in Grammatomen  $O_2$ ) bei  $700$  bzw.  $610^\circ$ . Diese Geschwindigkeiten sind 4-8 mal größer als die von anderen Autoren gemessenen. Es wird diskutiert, ob durch Diffusion von Cu in Ag der Diffusionsweg von  $O_2$  durch Ag merklich verkürzt werden kann, oder ob durch Risse u. Sprünge in der Ag-Schicht eine mechan. Diffusion ermöglicht werden kann, ohne daß eine endgültige Deutung erreicht wird. Weitere Systeme werden zu Diffusionsmessungen vorgeschlagen. (Z. anorg. Chem. 257. 279-88. Dez. 1948. Greifswald, Univ., Chem. Inst., Phys.-chem. Abt.) 206.28

J. G. Bennett und R. O. Griffith, *Die Photoreaktion zwischen Jod und Wasserstoffsuperoxyd in wässriger Lösung*. Vff. untersuchen erstmalig das photochem. Verh. wss. Lsgg. von Jod (I), Jodid (II) u. Wasserstoffsuperoxyd (III). Bei den therm. Rkk. stellt sich nach einiger Zeit ein stationärer Zustand ein, u. die Konz. von (I) u. (II) werden konstant. Wird ein solches Syst. im therm. stationären Zustand belichtet, dann geht eine Photo-Rk. unter Verbrauch von (I) u. Entstehung von (II) vor sich, deren Ausmaß einmal durch Messung des (I)-Verbrauches während der Rk. u. durch Messung der (I)-Konz. nach Erreichen des stationären Zustandes bestimmt wird. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen befriedigend überein. — Die Analysen werden spektrophotometr. durchgeführt. Der  $pH$ -Wert der Lsg. wird durch Puffer über 4 gehalten, die Temp. beträgt  $10^\circ$ . Die verwendete App. gleicht mit wenigen Abänderungen der von CALOW, GRIFFITH u. MCKEOWN (C. 1939. II. 2611) verwendeten. Gemessen werden: Die Lichtabsorption, die pro Min. verschwindenden (I)-Moll. u. die Quantenausbeute, ausgedrückt in Moll. (I), die pro Quant absorbierten Lichtes reagierten. Die durch Licht erfolgenden Rkk. sind:

Primär-Rk.:



Ketten-Rkk.:



Die Quantenausbeute beträgt je nach den Reaktionsbedingungen 0,03-1,5. Sie ist direkt proportional der Konz. von (III) u. umgekehrt proportional der absorbierten Energie. Die Quantenausbeute wird vermindert durch höhere (II)-Konz. u. vermehrt durch die Konz. des bas. Anteils der Pufferlösung. Die Ergebnisse sind an Hand von 4 Tabellen niedergelegt u. werden eingehend diskutiert. Sehr ausführlich wird die Kinetik der Rk. behandelt unter der Annahme eines Reaktionsmechanismus, der die prim. Bldg. von Jodatomen, zusammen mit den Ketten-Rkk. (a) u. (b) ergibt. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß der basenkatalysierte Prozeß die Ketten-Rk. (a) ist. (Trans. Faraday Soc. 44. 471-78.

Juli 1948. Liverpool, Univ., Muspratt Labor. of Phys. and Electrochem., Dep. of inorg. and Phys. Chem.) 471.30

D. R. McMillan jr. und W. E. Woolf, *Temperaturkoeffizient der Ultraschallgeschwindigkeit*. Es wurde die Ultraschallgeschwindigkeit an einer Reihe von einkomponentigen Fl. in dem Temperaturbereich von 0—60° in 10°-Intervallen gemessen. In allen Fällen wuchs die Geschwindigkeit linear mit der Temperatur. Mit steigendem Mol.-Gew. nimmt der absol. Wert des Koeff. ab. (Physic. Rev. [2] 74. 124. 1/7. 1948. Emory, Univ.) 110.60

J. C. Hubbard, J. A. Fitzpatrick, B. T. Kankovsky und William J. Thaler, *Verzerrung von fortschreitenden Ultraschallwellen*. Es wird über kurzzeitige Funkschattenphotographie von fortschreitenden Ultraschallwellen in Luft, W., Glycerin u. CCl<sub>4</sub> berichtet. Ganz allg. ergab sich hierbei, daß die Wellenform (Wellenlänge von ca. 1 mm) nur dicht an ihrem Ausgangspunkt eine symm. Form zeigt u. sich bei ihrem weiteren Fortgang mehr u. mehr verzerrt. (Physic. Rev. [2] 74. 107—08. 1/7. 1948. Washington, D. C., The Catholic Univ. of America.) 110.60

S. Bhagavantam und B. Ramachandra Rao, *Bestimmung der elastischen Konstanten von Alaun nach einer neuen Ultraschallmethode*. In Fortsetzung früherer Unterss. der Vff. (C. 1947. 1255) über die Beugung von Licht durch Ultraschallwellen in Gläsern berichten Vff. in der vorliegenden Arbeit, daß sie ähnliche Diagramme bei Verwendung von krystallinen Körpern an Stelle von Glas erhalten haben. Auf Grund dieser Beobachtung entwickeln Vff. eine neue Meth. zur Best. der elast. Konstanten von Krystallen. Voraussetzung sind durchsichtige u. vollkommen schlierenfreie Krystalle, die geeignet geschnitten u. poliert sein müssen. In kubischen Krystallen sind die Würfel- u. Oktaederachsen am besten geeignet als Fortpflanzungsrichtungen der Schallwellen. Zur Ausführung des Vers. wird ein X- oder Y-geschnittener Quarz auf der Oberfläche des polierten Prismas befestigt, u. zwar so, daß man entweder longitudinale oder transversale Schallwellen in den Krystall sendet. Die Schallgeschwindigkeiten werden in jedem Fall bestimmt durch Photographieren der Beugungsdiagramme bei bekannten Frequenzen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte von  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  u.  $C_{44}$  für Alaun standen in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Werten, die mittels anderer Methoden festgelegt worden waren. (Nature [London] 162. 818—19. 20/11. 1948. Waltair; India, Andhra Univ., Dep. of Phys.) 110.60

F. Hund, Physik und allgemeine Bildung. Rede zur Jahresfeier d. Friedrich-Schiller-Univ. Jena am 26/6. 1948. Jena: Fischer. 1949. (16 S.)—Jenaer akad. Reden. II. 31. DM 1,—.

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

Arnulf Schlüter, *Zur Statistik klassischer Gesamtheiten*. Es wird zunächst das Phasen-Vol. einer Gesamtheit als das von der Energiefläche im Phasenraum eingeschlossene Vol. u. die Phasendichte als dessen Ableitung nach der Energie definiert. Auf Grund der Ergodenhypothese kann dann die Phasendichte der Gesamtheit als das Faltungsprod. der Phasendichten der Einzelteilchen gewonnen werden, u. diese können wieder, wenn die Energie der Teilchen separierbar ist, als Faltungsprod. der den Energieanteilen zuzuordnenden „Phasendichten“ dargestellt werden. Für bestimmte, bes. wichtige Teilchensorten lassen sich diese Faltungen explizit durchführen. Für diese werden einige Verteilungsprobleme durchgerechnet; bes. wird die exakte Gültigkeit des Äquipartitionstheorems nachgewiesen. Daraus u. aus der isotropen Invarianz des Phasen-Vol. folgt, daß die thermodynam. Differentialgleichungen streng erfüllt werden, wenn die Entropie proportional dem Phasen-Vol. u. die Temp. proportional zu dessen logarithm. Ableitung gesetzt werden. Das gilt auch für Gesamtheiten aus beliebig wenigen Teilchen. (Z. Naturforsch. 3a. 350—60. Juni 1948. Göttingen, Max-Planck-Inst.) 110.78

R. A. Alpher, *Eine Neutroneneinfangtheorie der Bildung und der relativen Häufigkeit der Elemente*. Zwischen der relativen Häufigkeit der Kernarten im Universum u. dem Neutronen-Einfangquerschnitt dieser Kerne besteht eine wechselseitige Beziehung. Häufige Kerne haben einen kleinen Einfangquerschnitt u. umgekehrt. Auf dieser Beziehung wird eine Theorie des Aufbaus der Elemente durch sukzessiven Neutroneneinfang entwickelt. Die Koeff. in den Gleichungen der Theorie enthalten die Neutroneneinfangquerschnitte der Elemente u. es werden so Beziehungen zwischen Einfangquerschnitt, At.-Gew. u. Neutronenenergien erhalten. Nach dieser Theorie war die Urmaterie ein Neutronengas. Bei der Ausdehnung des Universums zerfielen die Neutronen in Protonen u. Elektronen; durch Neutroneneinfang entstanden aus Protonen Deutonen. Durch weiteren Neutroneneinfang werden dann sukzessive schwerere Kerne gebildet. In letzteren wird der Neutronengehalt zwischen aufeinanderfolgenden Neutroneneinfängen durch  $\beta$ -Zerfall geregelt. Die physikal. Bedingungen für die Periode der Elementbildg.

sind mit einem kosmog. Modell, das nur auf Materie beruht, unverträglich. Es scheint, daß der frühere Zustand wahrscheinlich ein Strahlungsuniversum mit Spuren von Materie war. Nach diesem Bild begann der Elementbildungsprozeß einige 200—300 Sek. nach Beginn der Expansion; die Temp. war dabei in der Größenordnung  $10^9$  °K u. die Materie-D. von der Ordnung  $10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>. Infolge der Expansion des Universums u. des Zerfalls der Neutronen mußte die hauptsächlichliche Bldg. der Elemente größenordnungsmäßig innerhalb der Halbwertszeit des Neutronenzerfalls abgeschlossen sein. Vorläufige Berechnungen erklären befriedigend die beobachtete relative Häufigkeit der Elemente. (Physic. Rev. [2] 74. 1577—89. 1/12. 1948. Silver Spring, Md., Johns Hopkins Univ., Appl. Phys. Labor.) 286.80

Elliott J. Lawton, *Arbeitsweise der auf dem Prinzip der stehenden Wellen beruhenden Linearbeschleuniger für Elektronen*. Als Linearbeschleuniger für Elektronen lassen sich Anordnungen aus einer Anzahl von Hohlraumresonatoren verwenden. Für derartige Beschleuniger ist es wichtig, die verschied. Anregungsmöglichkeiten zu kennen, bei denen stehende Wellen in der Gesamtordnung auftreten. Nach einigen grundsätzlichen Erörterungen über die möglichen stehenden Wellen u. der Beschreibung der Meßmeth. werden eine Anzahl von Meßergebnissen wiedergegeben. (J. appl. Physics 19. 534—39. Juni 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.) 431.81

D. W. Fry, R. B. R.-S. Harvie, L. B. Mullett und W. Walkinshaw, *Ein Wanderwellen-linearbeschleuniger für 4-MeV-Elektronen*. Der hier beschriebene Beschleuniger stellt eine Weiterentw. des von den Vff. beschriebenen 0,5-MeV-Beschleunigers dar (vgl. Nature [London] 160. [1947.] 351.) Die Länge wurde auf 2 m vergrößert, die Hochfrequenzenergie betrug 2 MW. Der gemessene Phasenfehler betrug nur  $18^\circ$  auf 22 Wellenlängen; die Arbeitsfrequenz ist 2998,1 MHz. Der Elektronenstrahl konnte durch ein 0,005 inch Cu-Fenster austreten. Bei optimalen Bedingungen konnte in 1 m Entfernung von der Austrittsstelle mittels eines  $\frac{1}{8}$  inch dicken Pb-Schirmes eine Intensität der Röntgenstrahlung von 30 Röntgen/Min. gemessen werden, die sehr bald ein Loch in den Schirm brannte, so daß die mittlere Strahlenergie leicht calorimetr. gemessen werden konnte. (Nature [London] 162. 859—61. 27/11. 1948. Harwell, Atomic Energy Res. Inst.) 286.81

W. J. Henderson, H. LeCaine und R. Montalbetti, *Ein magnetischer Resonanzbeschleuniger für Elektronen*. WEKSLER gab (Журнал физической Химии [J. physik. Chem.] 19. [1945.] 153) zwei Methoden an, um die durch den relativist. Massenzuwachs gegebene Grenze des Cyclotrons zu überschreiten: Das Synchrotron u. das Microtron. Die Zeit für einen Umlauf eines relativist. Teilchens im Magnetfeld ist konstant u. unabhängig von der Gesamtenergie des Teilchens. Die Anfangsenergie muß einer Bedingung genügen, damit das Teilchen in Resonanz mit der Beschleunigungs-HF kommen kann. Die Arbeitsweise des Microtrons wurde an einem Modell studiert. Die App. besteht aus einer zwischen den Polen eines Elektromagneten befindlichen zylindr. Vakuumkammer, in der sich seitlich ein Hohlraumresonator (Gütfaktor  $Q = 12000$ ) befindet, der durch eine Hohlleitung mit einem Magnetron verbunden ist. Die Elektronen beschreiben in der Kammer Kreisbahnen, die jeweils durch den Spalt des Resonators führen. An dem 1 cm breiten Spalt liegt eine HF-Spannung von 500—600 kV. Die Elektronen machen bei einem Magnetfeld von 1000 Oersted 8 Umläufe u. werden dabei auf 4,6 MeV beschleunigt. Durch Abtasten mit Leuchtfoliesonden u. Messung der radialen Stromverteilung erkennt man, daß die Bahnen exzentr. Kreise sind. Das Stromdiagramm zeigt, daß prakt. keine Intensitätsverluste während der Umläufe auftreten. (Nature [London] 162. 699—700. 30/10. 1948. Ottawa, National Res. Council.) 431.81

D. W. Fry, J. W. Gallop, F. K. Goward und J. Dain, *30 MeV-Elektronen-Synchrotron*. Es wird ein 30 MeV-Synchrotron beschrieben, das wegen mangelnder Schutzvorrichtungen bisher nur bis 24 MeV mit geringer  $\gamma$ -Strahlintensität betrieben wurde. Die volle Intensität soll in 1 m Abstand 10 r/min betragen. Die Einzelheiten von Konstruktion u. Schaltung werden diskutiert. Die Elektronen werden kurzzeitig ( $2 \mu\text{sec}$ ) mit 10 kV mit dem üblichen KERST-Injektor eingeschossen. Die Beschleunigung erfolgt bis 2 MeV nach dem Betatronprinzip. Die W-Antikathode ist im Innern angebracht. An dem beschriebenen Synchrotron sollen Erfahrungen gesammelt werden zum Bau von 140- u. 300 MeV-Synchrotrons. Weiterer 30 MeV-Synchrotrons werden für Kernforschung u. medizin. Anwendungen gebaut. (Nature [London] 161. 504—06. 3/4. 1948. Harwell, Atomic Energy Res. Etabl.) 431.81

F. R. Elder, R. V. Langmuir und H. C. Pollock, *Strahlung von in einem Synchrotron beschleunigten Elektronen*. Unterwirft man energiereiche Elektronen großen radialen Beschleunigungen, so strahlen sie beträchtliche Energie im opt. Spekt. aus. Gemessen wurde die Energieverteilung im Licht von einem Synchrotronstrahl u. mit der Theorie ver-

glichen bei mehreren Elektronenenergien bis zu 80 MeV. Die erhaltenen Ergebnisse standen in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Messungen der gesamten Lichtausbeute erlaubten eine Abschätzung des Elektronenstroms im Strahl. Kinematograph. Aufnahmen des Lichtes bei sehr schneller Bildfolge erlaubten eine Beobachtung der Größe u. der Bewegung des Strahls innerhalb des Beschleunigungsrohres. (Physic. Rev. [2] 74. 52—56. 1/7. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Company.) 110.81

J. M. Cassels und R. Latham, *Unelastische Streuung von Neutronen*. Die theoret. Arbeit von WEINSTOCK (C. 1945. II. 941), die, unter Verwendung der DEBEYE'schen Theorie, die Streuung von Neutronen an polykristallinem Material untersucht, wird zur Berechnung des Querschnittes von Fe für die unelast. Streuung von Neutronen mit Wellenlängen von 1,79—20 Å herangezogen. Die theoret. Werte werden mit experimentellen Werten verglichen, wobei es wegen des Kerneinfangs, der  $\frac{3}{4}$  des Gesamtstreuquerschnittes ausmacht, schwierig ist, exakte Werte für die unelast. Streuung zu gewinnen. Die bisherigen Unterss. zeigen aber, daß der unelast. Streuquerschnitt größer ist, als die Theorie voraussetzt. (Physic. Rev. [2] 74. 103—04. 1/7. 1948. Cambridge, England, Cavendish Labor.) 387.82

R. H. Hildebrand und B. J. Moyer, *Streuung von Neutronen hoher Energie*. Es wurde die Winkelverteilung von an Pb- u. Cu-Kugeln gestreuten energiereichen Neutronen im Winkelbereich von 3—25° gemessen. Die gestreuten Neutronen mit Energien größer als 20 MeV wurden durch ( $n, 2n$ )-Prozeß an C, der zum 20 Min.<sup>-12</sup>C führt, festgestellt. Die experimentellen Kurven der Streuintensität/Winkel stimmen mit den berechneten überein. (Physic. Rev. [2] 73. 540. 1/3. 1948. Univ. of California.) 387.82

E. O. Wollan und C. G. Shull, *Die Beugung von Neutronen durch kristalline Pulver*. Unter Anlehnung an die bekannte Technik der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallpulvern wurden Neutronen der Clinton Pile durch Reflexion von einem Einkristall monochromatisiert u. das Beugungsdiagramm mit Hilfe eines GEIGER-Zählrohres untersucht, das erhalten wird, wenn diese Neutronen auf Kristallpulver auftreffen. Nach theoret. Betrachtungen wird über die Streuungsmessungen an *Diamant, Graphit, Al, Na, NaBr, NaCl u. NaF* berichtet. Alle Intensitätsmessungen wurden standardisiert gegen Diamant, dem ein genauer Wirkungsquerschnitt auf Grund von Wirkungsquerschnittsmessungen zuerkannt wurde. Die Streuung von C, Al u. F zeigte keine meßbare Spinabhängigkeit; Na dagegen ergab eine beträchtliche Spinabhängigkeit, was daraus hervorgeht, daß der BRAGGSche Streuungswirkungsquerschnitt 1,51 barns beträgt gegenüber einem totalen Streuungswirkungsquerschnitt von 3,7 barns. Durch weitere Messungen an anderen Substanzen wurde das Vorzeichen der Streuamplitude für eine Reihe von Elementen festgelegt. Eine positive Streuamplitude haben O, Fe, Mg, Ba, Ca, S, F, Pb, N, C, Be, Al, Sr, Na, K, Cl, Br, J u. D, eine negative Streuamplitude haben dagegen Mn, Li u. H. (Physic. Rev. [2] 73. 830—41. 15/4. 1948. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Labor.) 110.82

C. G. Shull, E. O. Wollan, G. A. Morton und W. L. Davidson, *Neutronenbeugungsuntersuchungen an NaH und NaD*. Neutronenbeugungsverss. an NaH u. NaD ergaben, daß beide Verbb. NaCl-Struktur besitzen, wobei die H- bzw. D-Atome die Cl-Atomlagen besetzen. Während Na u. D die Neutronen mit einer positiven Streuamplitude streuen, ist die Streuung von H durch eine negative Streuamplitude charakterisiert. Die kohärenten Streuungswirkungsquerschnitte für H u. D wurden zu  $2,0 \pm 0,3$  bzw.  $4,1 \pm 1,2$  barns bestimmt. Unter Benutzung dieses Wertes des kohärenten Streuungswirkungsquerschnittes für H u. des MELKONION'schen Wertes von 20 barns für den totalen Streuungswirkungsquerschnitt durch ein freies Proton wurden die für die zwei Protonenspinzustände charakterist. Streuungsamplituden bestimmt; sie standen in guter Übereinstimmung mit den neuesten Daten über die Streuung von Neutronen durch ortho- u. para-Wasserstoff. Der Bereich der Kernkräfte, die in der Neutron-Proton-Tripletwechselwrkg. wirksam sind, wurde zu  $1,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-13}$  cm bestimmt. (Physic. Rev. [2] 73. 842—47. 15/4. 1948. Oak Ridge, Tenn., National Labor.) 110.82

S. S. Sidhu, L. Winsberg und D. Meneghetti, *Die Phase der Streuung thermischer Neutronen durch Titan*. Während die Röntgenstreuung durch die Elektronenhülle stets in Phase mit dem einfallenden Röntgenlicht ist, kann die Streuung von Neutronenwellen am Kern gleich- oder gegenphasig mit der einfallenden Welle sein. Es wird gezeigt, daß die Streuung am Ti-Kern gegenphasig erfolgt. Ti als TiC, im NaCl-Typus kristallisierend, wird mit Neutronenwellen bestrahlt. Aus den Intensitätsgesetzen für Röntgeninterferenzen folgt nun, daß alle Netzebenen des NaCl-Typus mit geradzahigen Indicestripeln starke, solche mit ungeradzahigen Indicestripeln schwache Interferenzen liefern. Bei Bestrahlung von TiC mit Neutronenwellen sind die Intensitätsverhältnisse gerade umgekehrt, was nur durch eine entgegengesetzte Phase der Streustrahlung erklärt werden kann. Analoge Verhältnisse liegen vor bei H, Li u. Mn. (Physic. Rev. [2] 74. 222. 15/7. 1948. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) 387.82

G. C. Phillips und J. C. Harris, *Die Streuung von schnellen Neutronen durch Quecksilber*. Untersucht wurde die Streuung von schnellen Neutronen unter Benutzung der Neutronen aus der  ${}^2\text{D} + {}^2\text{D}$ -Rk. durch Hg in einer mit Äthan u. A. gefüllten Nebelkammer, die in einem rechten Winkel zum einfallenden Deuteronenstrahl aufgestellt war. Auf ca. 4500 stereoskop. Aufnahmen wurden 283 Rückstoßprotonen gemessen, die innerhalb  $10^\circ$  der Normalen an der Probe zu dem einfallenden Strahl lagen. Die Energieverteilung der von dem Hg gestreuten Neutronen wurde berechnet aus der Differenz in den Energieverteilungen der Rückstoßprotonen mit u. ohne Streuer. Trägt man die Anzahl gegen die Energie für die Neutronen graph. auf, dann ist eine zunehmende Ausbeute in der Anzahl unelast. gestreuter bis zu 2,0 MeV festzustellen ohne Maximum bei niedrigen Energien. Es konnten ferner eine beträchtliche Menge durch Hg rückwärts gestreuter Neutronen beobachtet werden. (Physic. Rev. [2] 73. 649. 15/3. 1948. Rice Inst.) 110.82

R. Avery und R. G. Sachs, *Weitere Bemerkungen zu den magnetischen Momenten von  ${}^3\text{H}$  und  ${}^3\text{He}$* . Die Beweisführung für die Existenz von Austauschmomenten in diesen Kernen hängt von einer genauen Auswertung der Spin- u. Bahnbeiträge zu den Momenten ab. In früheren Berechnungen gemachte Annahmen werden überprüft. Obwohl die Resultate das Vorhandensein des Austauschmoments nicht endgültig bestätigen, werden Gründe angeführt, welche die entgegengesetzte Möglichkeit als weniger vernünftig erscheinen lassen. Die zur Erlangung weiterer Aufschlüsse über diese Frage geeigneten Methoden werden besprochen. (Physic. Rev. [2] 74. 1320—22. 15/11. 1948. Madison Wis., Univ. of Wisconsin.) 283.82

W. F. Hornyak und T. Lauritsen, *Der erste angeregte Zustand von  ${}^7\text{Li}$* . Mit einem magnet. Linsenspektrometer wurde die Energie des den Übergang vom kleinsten angeregten Zustand des  ${}^7\text{Li}$ -Kerns in den Grundzustand begleitenden  $\gamma$ -Strahles gemessen. Der angeregte Zustand wurde durch Anregung ohne Einfang mittels 1,2 MeV-Protonen auf im Spektrometer angeordnetem LiOH erreicht. Der  $\gamma$ -Strahl vom  ${}^7\text{Li}$  wurde direkt mit dem 411,1 keV- $\gamma$ -Strahl des  ${}^{198}\text{Au}$  u. der 510,8 keV-Vernichtungsstrahlung vom  ${}^{13}\text{N}$  verglichen. Die Energie des  $\gamma$ -Strahls wurde zu  $479 \pm 2$  keV bestimmt. (Physic. Rev. [2] 74. 1565—66. 15/11. 1948. California Inst. of Technol.) 286.83

T. Lauritsen, C. B. Dougherty und V. K. Rasmussen, *Gammastrahlung bei  ${}^9\text{Be}(d, n){}^{10}\text{B}$* . Mit einem magnet. Linsenspektrometer, das eine Auflsg. von 3% hatte, wurden die bei Th- u. Be-Umwandlungen auftretenden Sekundärelektronen zwischen 100 keV u. 4 MeV untersucht. Das Spektrometer wurde geeicht bei 147,6 keV (F-Linie von ThB), 411,1 keV ( ${}^{198}\text{Au}$ ), 510,8 keV (Vernichtungsstrahlung) u. 2,620 MeV (ThC''). Bei einem Bombardement mit 1,2 MeV-Deutonen wurden folgende  $\gamma$ -Linien beobachtet:  $411,1 \pm 5$ ,  $475 \pm 6$ ,  $718 \pm 3$ ,  $1024 \pm 10$ ,  $1435 \pm 20$ ,  $2170 \pm 25$ ,  $2924 \pm 25$  u.  $3425 \pm 25$  keV. (Physic. Rev. [2] 74. 1566. 15/11. 1948. California Inst. of Technol.) 286.83

E. Richard Cohen und R. F. Christy, *Analyse der  ${}^9\text{Be} + p$ -Resonanzen bei 0,988 und 1,077 MeV*. Es wurde versucht, die durch 0,988- u. 1,077 MeV-Protonenresonanzen an Be verursachten Energieniveaus in  ${}^{10}\text{B}$  zu bestimmen. Die beobachteten totalen Streuquerschnitte u. die Winkelverteilung für Protonen können nicht nur auf Grund der COULOMB-Streuung erklärt werden, u. auch die beiden Resonanzen erfordern die Einführung eines nicht in Resonanz befindlichen Kernstreuquerschnitts, dessen Größe mit der des COULOMBSchen Ausdrucks vergleichbar ist. Die beste Übereinstimmung bei der 0,988 MeV-Resonanz wird für  $J = 1$  erhalten. Die 1,077 MeV-Resonanz scheint durch einfallende d-Protonenwellen verursacht zu sein. (Physic. Rev. [2] 74. 1566. 15/11. 1948. California Inst. of Technol.) 286.83

David R. Inglis, *Der Kernspin von  ${}^{10}\text{B}$  und Spinbahnkopplung bei  ${}^7\text{Li}$* . Gemeinhin wurde bisher der Spin von  ${}^{10}\text{B}$  zu 1 angenommen auf der Grundlage eines Vgl. mit anderen leichten, doppelt ungeraden Kernen. Eine neuere Messung des Kernspins von  ${}^{10}\text{B}$  hat aber den Wert 3 ergeben (GORDY, RING u. BURG, Physic. Rev. [2] 74. [1948.] 1191). Vf. weist nun darauf hin, daß die einfache Theorie der Spinbahnkopplung leichter Kerne, wie  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^9\text{Be}$ ,  ${}^{11}\text{B}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  u.  ${}^{16}\text{N}$ , trotz Vernachlässigung der Tensorkräfte mit dem Spinwert 3 für  ${}^{10}\text{B}$  u. mit dem magnet. Moment  $\mu = 1,8$  übereinstimmen. Das Beispiel  ${}^7\text{Li}$  wird genauer diskutiert u. die Bedeutung der Spinbahnkoppelung bei der Best. des Kernspins hervorgehoben. (Physic. Rev. [2] 74. 1876. 15/12. 1948. Baltimore, Md., Univ., Dep. of Phys.) 333.83

B. R. Curtis, Louis Rosen und J. L. Fowler, *Differentieller  $D(d, n){}^3\text{He}$ -Wirkungsquerschnitt für 10 MeV-Deuteronen*. Mit Deuteronen aus dem Los Alamos Cyclotron wurde eine dünne Gasprobe beschossen u. die Anzahl der  ${}^3\text{He}$ -Teilchen beobachtet, welche in einem bekannten festen Winkel in einer gegebenen Richtung emittiert wurden. Es wurden mehrere Gasproben benutzt, so daß alle Winkel von  $20^\circ$ — $42^\circ$  mit der Richtung des Strahls gemessen werden konnten. Die angewandte Deuteronenenergie betrug 10,2 MeV. Es wurde

gefunden, daß im Zentrum des Massesyst. der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Gewinnung von  $^3\text{He}$ -Teilchen aus dieser Rk. angenähert unabhängig vom Winkel von  $70-130^\circ$  ist. Der durch Extrapolation erhaltene totale Wirkungsquerschnitt ist  $0,04 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . (Physic. Rev. [2] 73. 648—49. 15/3. 1948. Los Alamos, Sci. Labor.) 110.85

J. E. Evans und T. W. Bonner, *Die 440 keV-Resonanz von  $^7\text{Li} + ^1\text{H}$* . Erneut untersucht wurde die  $\gamma$ -Strahlresonanz bei 440 keV für mit Protonen beschossenes Li. Die Resonanz scheint ein Singlett zu sein, dessen Breite bei der halben Intensität 14 keV ist. Der Wirkungsquerschnitt für die Rk. beim Maximum der Resonanz wurde zu  $7,2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$  gefunden. Die früher beobachtete Asymmetrie der Anregungskurve für die Resonanz (HUDSON, HERB u. PLAIN, C. 1940. II. 592) konnte bestätigt werden. (Physic. Rev. [2] 73. 649. 15/3. 1948. Rice Inst.) 110.85

C. W. Malich und J. R. Risser,  *$\gamma$ -Strahlen und Neutronen von durch Deuteronen bombardiertem Beryllium*. Bestimmt wurden die Ausbeuten von  $\gamma$ -Strahlen u. Neutronen aus mit Deuteronen beschossenen dünnen Proben von Be für Beschießungsenergien von 0,25—1,7 MeV. Die Anregungsfunktionen der Neutronen u.  $\gamma$ -Strahlen sind sehr ähnlich, die Ausbeuten nehmen angenähert exponentiell mit der Beschießungsenergie zu bis zu einer Deuteronenenergie von ca. 1 MeV, langsamer bei höheren Energien. Die  $\gamma$ -Strahlen wurden registriert mit einem selbstlöschenden GEIGER-MÜLLER-Zählrohr, die Neutronen mit einem mit Ar bei Atmosphärendruck gefülltem Zähler. (Physic. Rev. [2] 73. 648. 15/3. 1948. Rice Inst.) 110.85

C. P. Swann, W. J. Scott, E. L. Hudspeth und C. E. Mandeville, *Die Ausbeute der  $\gamma$ -Strahlen der Spaltung von Beryllium durch Deuteronen aus einer dünnen Probe*. Untersucht wurden die bei der Spaltung von Be durch Deuteronen emittierten  $\gamma$ -Strahlen für Deuteronenenergien von 150—750 keV. Die Ausbeute stieg langsam an mit zunehmender Beschießungsenergie; eine Resonanz in dem untersuchten Spannungsbereich wurde nicht beobachtet. Die erhaltene Kurve stimmt ziemlich gut mit der theoret. berechneten Ausbeute überein. Die absol. Ausbeute bei 600 keV von der dünnen Probe wurde abgeschätzt zu ca.  $7,5 \cdot 10^{-7}$  Quanten pro Deuteron. (Physic. Rev. [2] 73. 648. 15/3. 1948. Bartol Res. Found.) 110.85

Richard L. Conklin und William Ogle, *Weiterer Beweis für einen  $\gamma$ -p-Prozeß in  $^9\text{Be}$* . OGLE, BROWN u. CONKLIN hatten früher (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 378) über einen ( $\gamma, p$ )-Prozeß in  $^9\text{Be}$  berichtet. Sie hatten die 12 MeV- $\beta$ -Strahlen von dem Zerfall von  $^8\text{Li}$  oberhalb des Untergrundes von 3,7 MeV- $\beta$ -Teilchen von  $^6\text{He}$  beobachtet, die auch während der Bestrahlung durch den Prozeß  $^9\text{Be}(n, \alpha)^6\text{He}$  gebildet werden.  $^8\text{Li}$  zerfällt in  $^8\text{Be}$ , das sofort in zwei  $\alpha$ -Teilchen zerfällt. Die Beobachtung dieser  $\alpha$ -Teilchen sollte ein weiterer Beweis für die Existenz von  $^8\text{Li}$  sein. Diese  $\alpha$ -Teilchen wurden beobachtet bei Bestrahlung von Be mit Röntgenstrahlen von 20 MeV. Die Zerfallshalbwertszeit liegt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen der 0,88 Sek. betragenden Halbwertszeit von  $^8\text{Li}$ . (Physic. Rev. [2] 73. 648. 15/3. 1948. Los Alamos Sci. Labor.) 110.85

T. Lauritsen, W. A. Fowler, C. C. Lauritsen und V. K. Rasmussen, *Angeregte Zustände von  $^{10}\text{B}$* . Unter Benutzung eines magnet. Linsenspektrometers mit einer großen Apertur wurden die  $\gamma$ -Strahlungen untersucht, die von einigen Rkk. herrührten, die zu angeregten Zuständen von  $^{10}\text{B}$  führten. Messungen an der  $^9\text{Be}(p, \gamma)^{10}\text{B}$ -Strahlung von einer mit 1,08 MeV-Protonen bombardierten 12 keV-Probe u. von einer dicken Probe mit 1,04 MeV-Protonen ergaben, daß eine Komponente bei  $0,72 \pm 0,1$  MeV bei der höheren Resonanz existiert, die nicht bei der niedrigeren Beschießungsspannung auftritt. Weiter wurde die  $\gamma$ -Strahlung der Rk.  $^9\text{Be}(d, n)^{10}\text{B}$  bei Beschießung mit 0,840 MeV-Deuteronen untersucht. Die beobachteten  $\gamma$ -Strahlenergien waren (in keV)  $420 \pm 10$ ,  $480 \pm 10$ ,  $715 \pm 10$ ,  $1025 \pm 20$  u.  $1460 \pm 30$ . Die Strahlung bei 0,715 MeV ist ident. mit der bei der Rk.  $^9\text{Be}(p, \gamma)^{10}\text{B}$  beobachteten; es ist daher klar, daß diese Strahlung einem Niveau bei 0,715 MeV oberhalb des Grundzustandes zuzuschreiben ist. Es wird angenommen, daß die Linien bei 0,420, 1,025 u. 1,46 Niveaus bei 0,420 u. 1,46 MeV anzeigen, wobei die 1,025 MeV-Strahlung von Kaskadenübergängen aus den oberen Niveaus herrührt. Daß die Linie bei 0,480 MeV der Rk.  $^9\text{Be}(d, \alpha)^7\text{Li}$  entspricht, wurde sichergestellt durch einen direkten Vgl. mit der Strahlung von  $^7\text{Li}(p, p')^7\text{Li}$ . Auf der Suche nach einer Nichteinfangstrahlung wurde  $^{10}\text{B}$  in der Form von isotop. angereichertem  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 24 : 1$ ) mit Protonen bestrahlt. Es wurde eine Strahlung bei 0,420 MeV beobachtet mit einer Bombardierungsenergie von 0,9 MeV. Nicht beobachtet wurde die erwartete „0,715 MeV-Strahlung“ bei 1,4 MeV. Es erscheint als sicher, daß die 0,420 MeV-Strahlung von einer Nichteinfanganregung des niedrigsten Niveaus in  $^{10}\text{B}$  herrührt. (Physic. Rev. [2] 73. 636—37. 15/3. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., W. K. Kellogg Radiation Labor.) 110.85

J. C. Harris, T. W. Bonner, J. E. Evans und G. C. Phillips, *Untersuchung der schmalen Resonanz bei 1430 keV in der Reaktion  $^{12}\text{C} + ^2\text{H}$* . Untersucht wurde die Halbwertsbreite

der  $\gamma$ -Strahlenresonanz in der Rk.  $^{12}\text{C} + ^2\text{H} \rightarrow ^{14}\text{N}^* \rightarrow ^{13}\text{C}^* + ^1\text{H} - 0,52 \text{ MeV}$ . Bei Benutzung eines mit Pb umgebenen GEIGER-Zählrohrs ergab sich für eine 2 keV dicke C-Probe eine Halbwertsbreite von 8 keV. Der Wirkungsquerschnitt bei dem Maximum der Resonanz wurde zu  $0,08 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  berechnet. (Physic. Rev. [2] 73. 649. 15/3. 1948. Rice Inst.) 110.85

W. Heckrotte und Peter Wolff, *Anregungsfunktion der Reaktion  $^{12}\text{C}(p, pn)^{11}\text{C}$  bei höheren Energien*. Unter Benutzung eines von SERBER (Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 1114) beschriebenen Kernmodells wurde die Anregungskurve der obigen Rk. für Energien bis zu 100 MeV berechnet. Die Anregung des Kerns wurde bestimmt auf der Basis, daß das einfallende Proton einzelne Zusammenstöße mit dem Kern erleidet. Die mittlere freie Weglänge eines energiereichen Nucleons im  $^{12}\text{C}$ -Kern wurde bei 100 MeV zu  $4,75 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$  angenommen, der Radius des  $^{12}\text{C}$ -Kerns zu  $3,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ . Berechnet wurde die Verteilungskurve für die auf den Kern in einem oder mehr Zusammenstößen übertragenen Energie.  $n$ - $p$ -Zusammenstöße wurden als dreimal mehr wahrscheinlich angenommen als  $n$ - $n$ - oder reine  $p$ - $p$ -Zusammenstöße. Die Berechnungen wurden sowohl für eine reine  $n$ - $p$ -Austauschkraft als auch einem halben Austausch bei halber Kraft durchgeführt. Auf dieser Grundlage kann die Rk. auf vier Wegen erfolgen: a)  $p + ^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{N}$ ;  $^{13}\text{N} \rightarrow ^{11}\text{C} + p + n$ , b)  $p + ^{12}\text{C} \rightarrow ^{12}\text{C}^* + p$ ;  $^{12}\text{C}^* \rightarrow ^{11}\text{C} + n$ , c)  $p + ^{12}\text{C} \rightarrow ^{12}\text{N}^* + n$ ;  $^{12}\text{N}^* \rightarrow ^{11}\text{C} + p$ , d)  $p + ^{12}\text{C} \rightarrow ^{11}\text{C} + p + n$ . Die errechneten Ergebnisse wurden mit den von CHUPP u. McMILLAN (C. 1948. II. 931) erhaltenen experimentellen Daten verglichen. Für einen 50%ig. Austausch ist der berechnete Wirkungsquerschnitt bei 62 MeV 0,046 barn u. für einen 100%ig. Austausch 0,062 barn. Der experimentelle Wert für einfallende Protonen einer Energie von 62 MeV ist nach McMILLAN u. MILLER (C. 1948. II. 931)  $0,073 \pm 0,010$  barn. (Physic. Rev. [2] 73. 264—65. 1/2. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys., Radiation Labor.) 110.85

W. Heckrotte und Peter Wolff, *Anregungsfunktion der Reaktion  $^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$  bei hohen Energien*. Berechnet wurde die Anregungskurve für die Rk.  $^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$  für Energien bis zu 100 MeV. Die Rk. kann auf drei Wegen erfolgen: a)  $n + ^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ;  $^{13}\text{C} \rightarrow ^{11}\text{C} + 2n$ , b)  $n + ^{12}\text{C} \rightarrow ^{12}\text{C}^* + n$ ;  $^{12}\text{C}^* \rightarrow ^{11}\text{C} + n$ , c)  $n + ^{12}\text{C} \rightarrow ^{11}\text{C} + 2n$ . Der berechnete Wirkungsquerschnitt für die Rk. bei 90 MeV ist 0,010 barn für 100%ig. Austausch u. 0,012 barn für 50%ig. Austausch. Der experimentelle Wert ist nach McMILLAN u. YORK (C. 1949. I. 164)  $0,022 \pm 0,004$  barn. (Physic. Rev. [2] 73. 265—66. 1/2. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys., Radiation Labor.) 110.85

C. E. Mandeville und M. V. Scherb, *Koinzidenzuntersuchung von  $^{198}\text{Au}$* . Untersucht wurden die Strahlungen von  $^{198}\text{Au}$  bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen nach der Koinzidenztechnik. Bei Benutzung von GEIGER-MÜLLER-Zählrohren in Koinzidenz mit einer Auflösungszeit von 0,10 Mikro-Sek. wurden in  $^{198}\text{Au}$   $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen gemessen. Die  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz wurde gefunden zu  $(0,103 \pm 0,007) \cdot 10^{-3}$   $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen pro im  $\gamma$ -Strahlenszähler registrierten  $\gamma$ -Strahl. Kaskadenemission von  $\gamma$ -Strahlen in  $^{198}\text{Au}$  ist damit festgelegt. Die  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenz von  $^{198}\text{Au}$  wurde gemessen zu  $0,19 \cdot 10^{-3}$  Koinzidenzen pro registrierten  $\beta$ -Strahl im  $\beta$ -Strahlenszähler; sie war unabhängig von der Energie des  $\beta$ -Strahls. Es wurde keine Abnahme in dem  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzbetrag beobachtet bis herab zu der kürzesten benutzten Auflösungszeit. Dies spricht gegen die Existenz eines kurzlebigen metastabilen Zustands in  $^{198}\text{Hg}$ . (Physic. Rev. [2] 73. 634—35. 15/3. 1948. Swarthmore, Penn., Franklin Inst., Bartol Res. Found.) 110.90

C. E. Mandeville und Morris V. Scherb, *Einige Charakteristiken von  $^{46}\text{Scandium}$* .  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  wurde in der CLINTON-Pile mit langsamen Neutronen bestrahlt u. das radioakt. Material in P, Fe, Ca u. Sc getrennt. Die von der Sc-Fraktion emittierten  $\beta$ -Strahlen hatten einen Endpunkt von  $0,076 \text{ g/cm}^2$  in Al. Durch Koinzidenzabsorption wurde die maximale Energie der  $\gamma$ -Strahlen bei 1,0 MeV gefunden. Die  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenz war  $1,4 \cdot 10^{-3}$  Koinzidenzen pro  $\beta$ -Teilchen u. war unabhängig von der  $\beta$ -Strahlenergie. Außerdem wurde eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz von  $(0,62 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$  pro  $\gamma$ -Strahl beobachtet. Diese Koinzidenzgeschwindigkeiten zeigen, daß jeder  $\beta$ -Strahl von zwei  $\gamma$ -Strahlen gefolgt wird. Harte  $\beta$ -Strahlen wurden nicht beobachtet. (Physic. Rev. [2] 73. 648. 15/3. 1948. Bartol Res. Found.) 110.90

C. E. Mandeville und Morris V. Scherb, *Das 72 Tage-Isomere des Titans (51)*. Chem. reines  $\text{TiO}_2$ , welches durch Neutronen aus der CLINTON-Pile bestrahlt worden war, wurde in P, Fe, Ca, Sc u. Ti getrennt. In der Ti-Fraktion wurde eine schwache Aktivität mit einer langen Halbwertszeit gefunden; dieser Aktivität war von WÄLKE, WILLIAMS u. EVANS (C. 1939. II. 2204) eine Halbwertszeit von 72 Tagen zuerkannt worden. Der Endpunkt des  $\beta$ -Strahlenspektr. wurde durch Messung der Absorption in Al zu  $0,09 \text{ g/cm}^2$  gefunden. Das Maximum der  $\gamma$ -Strahlenergie ergab sich durch Koinzidenzabsorption zu 1,02 MeV. Diese Werte stimmen gut mit denen von WÄLKE u. Mitarbeitern überein. Die

$\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenz betrug  $0,9 \cdot 10^{-3}$  Koinzidenzen pro  $\beta$ -Teilchen u. war unabhängig von der  $\beta$ -Strahlenergie, woraus geschlossen werden kann, daß das  $\beta$ -Strahlspekt. von  $^{61}\text{Ti}$  einfach ist. Ebenso wurde eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz von  $(0,35 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$  Koinzidenzen pro  $\gamma$ -Strahl beobachtet. (Physic. Rev. [2] 73. 655. 15/3. 1948. Bartol Res. Found.) 110.90

Morris V. Scherb und C. E. Mandeville, *Das 54 Minuten-Isomere von Indium (116)*. Die 54 Min.-Aktivität von  $^{116}\text{In}$  wurde erhalten durch Bestrahlen eines 0,018 cm dicken Metallstreifens von In mit langsamen Neutronen aus einer Ra-Be-Quelle von einer Stärke von 600 mc. Die  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenz wurde gefunden zu  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Koinzidenzen pro  $\beta$ -Strahl, sie war unabhängig von der  $\beta$ -Strahlenergie. Dies läßt vermuten, daß das  $\beta$ -Strahlspekt. einfach ist. Echte  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen wurden nicht beobachtet für  $\beta$ -Strahlenergien größer als 0,7 MeV. Die  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz war  $(0,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$  Koinzidenzen pro  $\gamma$ -Strahl. Die Koinzidenzbeträge ergeben, daß drei  $\gamma$ -Strahlen in Kaskade pro  $\beta$ -Teilchen emittiert werden. (Physic. Rev. [2] 73. 655—56. 15/3. 1948. Bartol Res. Found.) 110.90

M. Lindner und I. Perlman, *Neutronenunterschub-isotope von Rhodium und Palladium*. Nach einem Überblick über die Schwierigkeiten der Gewinnung der leichten Isotope von Rh u. Pd wird ein Verf. zu ihrer Gewinnung angegeben. Eine dünne Rh-Metallfolie wurde mit 50 MeV-Deutronen beschossen. Rh wurde in  $\text{KHSO}_4$ -Schmelze aufgelöst u. der Pd-Anteil durch Ausfällung als Pd-Dimethylglyoxim aus schwach saurer Lsg. gewonnen. Das Pd zeigt drei Aktivitäten: a) 9 Std.  $^{101}\text{Pd}$ . Es zerfällt zu 90% durch Hüllelektroneneinfang u. zu 10% durch  $\beta^+$ -Strahlung.  $\beta^+$ -Energie  $2,3 \pm 0,2$  MeV.  $\beta^-$ - oder  $\gamma$ -Emission wurde nicht beobachtet. Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus  $^{103}\text{Rh}$  ( $d$ , 4 n)  $^{101}\text{Pd}$ . Reaktionsquerschnitt  $0,24 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. b) 4,0 Tage  $^{100}\text{Pd}$ . Es zerfällt durch Hüllelektroneneinfang unter Emission der entsprechenden Röntgenstrahlung.  $\gamma$ -Strahlung von 1,8 MeV u. 90 keV wurde gefunden. Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus  $^{103}\text{Rh}$  ( $d$ , 5 n)  $^{100}\text{Pd}$ , Reaktionsquerschnitt  $0,28 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. c) 17 Tage  $^{103}\text{Pd}$ , aus  $^{103}\text{Rh}$  ( $d$ , 2 n)  $^{103}\text{Pd}$ . — Der Rh-Anteil zeigte die Aktivitäten: a) 4,3 Tage  $^{101}\text{Rh}$ .  $\gamma$ -Strahler mit 0,35 MeV, der zu 10% innere Umwandlung erfährt. b) 19,4 Std.  $^{100}\text{Rh}$ . Positronenstrahler mit 3 MeV. Weiter Umwandlungselektronen von 0,6 MeV u. Emission der charakterist. Röntgenstrahlung u. 1,2 MeV- $\gamma$ -Emission. Zerfällt zu 95% durch Hüllelektroneneinfang u. zu 5% durch Positronenemission. (Physic. Rev. [2] 73. 1202—03. 15/5. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem., Radiation Labor.) 387.90

E. T. Journey und Allan C. G. Mitchell, *Koinzidenzmessungen an  $^{124}\text{Sb}$* . Der Zerfall von  $^{124}\text{Sb}$  wird mit Koinzidenzzählmethoden untersucht.  $\gamma$ - $\gamma$ - u.  $\beta$ - $\beta$ -Koinzidenzen werden gemessen. Aus den  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen wird auf die Existenz von Elektronengruppen bestimmter Energie geschlossen. (Physic. Rev. [2] 73. 1269. 15/5. 1948. Indiana Univ.) 387.90

M. V. Scherb und C. E. Mandeville, *Strahlungen aus Antimon (124)*. Die aus  $^{124}\text{Sb}$  stammenden Strahlungen wurden nochmals untersucht. Die Energie der  $\gamma$ -Strahlung mit 1,67 MeV u. die der  $\beta$ -Strahlung mit 1,62 MeV wird in Übereinstimmung mit Messungen von MITCHELL, LANGER u. MCDANIEL (C. 1941. I. 3185) gefunden. (Physic. Rev. [2] 73. 1268. 15/5. 1948. Bartol Res. Found.) 387.90

Bernard D. Kern, Daniel J. Zaffarano und Allan C. G. Mitchell,  *$\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlungen aus Antimon*. Radioakt. Sb wurde hinsichtlich seiner  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlung mit dem Magnet-spektrometer untersucht. Die  $\gamma$ -Strahlung des  $^{124}\text{Sb}$  (60 Tage) wurde mit Hilfe des Photoeffektes an dünnen Pb-Schichten u. aus COMPTON-Elektronen in Cu untersucht. Den beobachteten Linien kommen die Energien 0,65, 0,714 u. 2,064 MeV zu. Eine Linie, aus innerer Umwandlung herrührend, wird zu 0,571 MeV gefunden, die einer  $\gamma$ -Energie von 0,603 MeV entspricht. Die Messung der  $\gamma$ -Strahlung aus  $^{122}\text{Sb}$  (2,7 Tage) ergab 0,568 MeV. — Das  $\beta$ -Spektr. ist komplex; die Endpunktenergien werden zu 2,32, 1,58, 0,98, 0,63 u. 0,47 MeV bestimmt. (Physic. Rev. [2] 73. 1268. 15/5. 1948. Indiana Univ.) 387.90

F. K. McGowan und S. De Benedetti, *Kurzlebige isomere Kerne von  $^{169}\text{Tm}$  und  $^{171}\text{Tm}$* . An 33 Tage- $^{169}\text{Yb}$ , das unter K-Einfang in  $^{169}\text{Tm}$  übergeht, wurden verzögerte Koinzidenzen beobachtet. Die verzögerte Strahlung rührt von Umwandlungselektronen aus einem Zustand von ungefähr  $1 \mu\text{sec}$  Halbwertszeit u. einer Anregungsenergie von 0,2 MeV her. 30% der unmittelbaren Zählimpulse rühren von der den K-Einfang begleitenden Röntgenstrahlung her, u. der Rest kommt den Umwandlungselektronen zu. Dies beweis, daß wenigstens einige Augenblicke  $\gamma$ -Emission stattfindet. — Mit 9,4 Tage  $^{169}\text{Er}$  wurden keine verzögerten Koinzidenzen festgestellt. Am 7,5 Std.  $^{171}\text{Er}$ , durch  $\beta$ -Zerfall in  $^{171}\text{Tm}$  übergehend, wurden ebenfalls verzögerte Koinzidenzen festgestellt, die einem Anregungszustand von 2,5  $\mu\text{sec}$  Halbwertszeit u. 0,113 MeV Anregungsenergie entsprechen. (Physic. Rev. [2] 73. 1269. 15/5. 1948. Clinton National Labor.) 387.90

**Chao-Wang Hsueh**, *Das Intensitätsverhältnis der Komponenten von  $H_{\alpha}$  und  $D_{\alpha}$* . VI. beobachtete das Licht einer H- oder D-Glimmentladung in einer mit fl. Luft gekühlten Capillare, um die Feinstruktur von  $H_{\alpha}$  u.  $D_{\alpha}$  zu bestimmen. Statt der zu erwartenden 5 Komponenten wurden wegen der Verbreiterung durch den DOPPLER-Effekt nur zwei beobachtet, eine schwächere kurzwelligere, die den Komponenten 2 u. 3 (Benennung nach WILLIAMS, *Physic. Rev.* [2] 54. [1938.] 559), u. eine stärkere u. langwelligere, die den Komponenten 1, 4 u. 5 zugeordnet wurde. Das Intensitätsverhältnis der beiden beobachteten Linien wurde bei  $H_{\alpha}$  zu  $0,808 \pm 0,004$ , bei  $D_{\alpha}$  zu  $0,803 \pm 0,003$  bestimmt statt des theoret. zu erwartenden Wertes 0,806. (*Physic. Rev.* [2] 74. 670—76. 15/9. 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) 287.136

**K. Murakawa und S. Suwa**, *Der Isotopeneffekt im Spektrum des Ne II*. VII. beobachteten das Spektr. eines in reinstem Ne von wenigen mm Hg Druck brennenden Entladungsbogens mit Al-Hohlkathode. Der Hauptanteil der Entladungsenergie diente unter diesen Umständen zum Erregen des Spektr. vom Kathodenmaterial, ein geringer Teil zum Erregen des Ne II-Spektrums. Die Feinstruktur der Linien wurde untersucht. Es ergab sich, daß jede starke Ne II-Linie aus zwei Komponenten bestand, von denen die schwächere stets kurzwelliger war. Das Intensitätsverh. war allg. 1 : 9. Die schwächere Linie wird dem  $^{22}\text{Ne}$ , die stärkere dem  $^{20}\text{Ne}$  zugeschrieben. Die Linien des Ne II sind tabellar. zusammengestellt. (*Physic. Rev.* [2] 74. 1535—36. 15/11. 1948. Tokio, Japan, Inst. of Sci. and Technol., Komaba, Meguroku.) 287.136

**Homer D. Hagstrum**, *Dissoziationsenergien von Stickstoff und Stickstoffoxyd*. GLOCKLER (C. 1949. I. 763) hatte aus einigen halbempir. Beziehungen geschlossen, daß  $D(\text{N}_2) = 9,784 \text{ eV}$  u.  $D(\text{NO}) = 6,49 \text{ eV}$  sein müßten. Zu dem gleichen Ergebnis war GAYDON (*Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, New York 1947) auf Grund der Bandenspektren dieser Moll. gekommen. VI. bringt den Nachw., daß auf Grund der experimentell bestimmten Dissoziationsgrenze in  $\text{NO}^+$  die beiden obigen Werte für  $D(\text{N}_2)$  u.  $D(\text{NO})$  zu 7,384 bzw. 5,30 eV angenommen werden müssen. (*J. chem. Physics* 16. 848 bis 849. Aug. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 110.136

**M. K. Wilson und R. M. Badger**, *Eine Neuuntersuchung des Schwingungsspektrums von Ozon*. Neu untersucht wurde das Spektr. des  $\text{O}_3$  in dem Bereich von 1,5—15  $\mu$ . Hierbei wurde eine neue fundamentale Bande beobachtet, deren Zentrum bei ca.  $1100 \text{ cm}^{-1}$  liegt u. deren Intensität ebenso groß ist wie die der bekannten fundamentalen Bande bei  $705 \text{ cm}^{-1}$ , mit der sie auch in ihrer Struktur ziemlich genau übereinstimmt. Diese beiden Banden werden als  $\text{N}_1$  u.  $\text{N}_2$  bezeichnet; die äußerst intensive Bande bei  $1043 \text{ cm}^{-1}$  ist dann offensichtlich die Fundamentale  $\text{N}_3$ . (*J. chem. Physics* 16. 741—42. Juli 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr.) 110.136

**John D. Rogers und Dudley Williams**, *Mikrowellenspektren der linearen Moleküle OCS, ClCN und BrCN*. Messungen der 1 → 2-Rotationslinien von OCS u. ClCN u. der 2 → 3-Linie von BrCN zwischen 19000 u. 27000 MHz. Die Hyperfeinstruktur ist bei ClCN mit einem Cl-Kernspin von  $3/2$  im Einklang. Andere Daten werden nicht mitgeteilt. (*Physic. Rev.* [2] 74. 1889. 15/12. 1948. Ohio State Univ.) 292.136

**I. Rand McNally jr.**, *Vorläufige Untersuchung der Spektren von Uranisotopen*. Diskutiert wurde zunächst der Isotopenverschiebungseffekt mit Bezug auf andere Isotopeneffekte. Vorläufige Unters. dieses Effektes bei U-Isotopen ergaben, daß Verschiebungen von ca. 1 Wellenzahl zwischen  $^{235}\text{U}$ - u.  $^{238}\text{U}$ -Spektren nach dem Violett zu für das leichtere Isotop nicht ungewöhnlich sind. Diese Wellenlängenunterschiede wurden in Beziehung gesetzt zu den spektroskop. Energiesystemen von U I u. U II; hierbei wurden zwei Typen gefunden: 1. eine einfache isotop. Verschiebung, welche herrührt von Konfigurations-Kernwechselwrg. u. 2. eine komplexe isotop. Verschiebung, welche ihren Ursprung hat in Störungen zwischen dicht nebeneinander liegenden Niveaus. Die Größe der Verschiebung in U I ist im allg. von der Größenordnung von  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ , in U II zwischen  $-0,7$  bis  $+1,5 \text{ cm}^{-1}$ . Konfigurationen, die die  $s^2$ -Elektronengruppe enthalten, zeigen die größten isotop. Verschiebungen, woraus sich ein additiver Typ von Wechselwrg. für die  $s$ -Elektronen u. den Kern ergibt. (*Analytic. Chem.* 20. 1127. Nov. 1948. Oak Ridge, Tenn. Carbide and Carbon Chemicals Corp.) 110.136

**C. K. Jen**, *Der Zeeman-Effekt in Mikrowellen-Molekülspektren*. Beschreibung eines Mikrowellen-Spektrographen hohen Auflösungsvermögens. Kurze Theorie seiner Wirkungsweise u. Empfindlichkeit. Das zu untersuchende Gas befindet sich in einem Hohlraumresonator, dessen Mikrowellen-Reflexionskoeff. gemessen wird. Dieser hat für die Resonanzfrequenz des Hohlraums ein scharfes Minimum, dessen Breite ca. das 10fache der Linienbreite der zu untersuchenden Spektrallinien sein soll. Der Hohlraum wird auf die Absorptionsfrequenz des Gases abgestimmt. Die Linie, bzw. ihre ZEEMAN-Komponenten, zeichnen sich dann als schmale Maxima innerhalb des breiteren Minimums des Hohlraums ab. Der

kleinste meßbare Absorptionskoeff. ist  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  (3facher Rauschpegel). Der hierfür erforderliche hohe  $Q$ -Wert des Hohlraums von  $10^4$  kann bisher nur bei größeren Resonatoren erzielt werden, die in der ca. 20. Oberschwingung angeregt werden. Mit diesem Spektrographen wurde der ZEEMAN-Effekt in Magnetfeldern von 0—1670 Örsted an zahlreichen Linien des  $\text{NH}_3$ -Inversionsspektr., an den 0  $\rightarrow$  1-Rotationslinien des  $\text{CH}_2\text{Cl}$  u. an mehreren Rotationslinien des  $\text{SO}_2$  untersucht. Es zeigt sich, daß im Falle des  $^{14}\text{NH}_3$  u. der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Isotope das die ZEEMAN-Aufspaltungen in den benutzten schwachen Magnetfeldern bestimmende magnet. Moment des Mol. sich aus dem Kernmoment des  $^{14}\text{N}$  bzw.  $^{35}\text{Cl}$  u.  $^{37}\text{Cl}$  u. dem Moment der Molekülrotation zusammensetzt, die miteinander durch Quadrupolwechselwrg. u. magnet. Dipolwechselwrg. gekoppelt sind. Die H-Kerne sind dagegen nicht wirksam. Mit dem bekannten  $g$ -Faktor des  $^{14}\text{N}$ -Kernspins von 0,403 erhält man für den  $g$ -Faktor der Molekülrotation (mol. „ $g$ -Faktor“)  $g_{\text{mol}} = 0,48 \pm 0,03$ . Bei  $^{15}\text{NH}_3$  rührt der ZEEMAN-Effekt nur von dem magnet. Moment der Molekülrotation her, er erlaubt daher die unmittelbare Best. von  $g_{\text{mol}}$ . Man erhielt denselben Wert wie bei  $^{14}\text{NH}_3$ . Bei  $\text{SO}_2$  reichte das Auflösungsvermögen nicht mehr zur Trennung der ZEEMAN-Komponenten aus. Die Bedeutung derartiger ZEEMAN-Effektunters. sieht Vt. vor allem in der Möglichkeit, mol.  $g$ -Faktoren zu bestimmen. (Physic. Rev. [2] 74. 1396—1406. 15/11. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Cruft Labor.) 292.137

C. K. Jen, *Magnetische Kern- und Molekülmomente in Mikrowellen-Zeeman-Spektren*. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1248. 15/5. 1948. Harvard Univ.) 292.137

Kurt Lücke und Georg Masing, *Zur Theorie der Rekristallisation*. Vff. bringen eine vereinfachte Durchführung der Rechnung von PETERSEN (C. 1948. II. 1163) für die Keimldg. bzw. das Kernwachstum. Ein isotrop deformierter Keim ist auf Kosten der Umgebung dank der von ihm herrührenden elast. Energie wachstumsfähig. Hieraus ergibt sich ein brauchbares konkretes Modell für den Vorgang der Keimldg. selbst. Da das Keimwachstum auf dieser Grundlage etwa nach Verfünffachung des Keimradius aufhört, ergibt diese Betrachtungsweise für die weiteren Vorgänge der Rekristallisation keine wesentlich neuen Gesichtspunkte. (Z. Metallkunde 39. 291—93. Okt. 1948. Göttingen, Inst. für allg. Metallkunde.) 139.144

Paul A. Beck, M. L. Holzworth und Hsun Hu, *Augenblickliche (instantaneous) Kornwachstumsgeschwindigkeiten*. Die isothermale Zunahme der Korngröße  $D$  mit der Anlaufzeit  $t$  in hochreinem Al folgt der Beziehung  $D = K \cdot t^n$  (1), wo  $K$  u.  $n$  temperaturabhängige Parameter bedeuten. Der Exponent  $n$  nimmt von 0,056 bei  $350^\circ$  auf 0,32 bei  $600^\circ$  zu. Aus (1) folgt für die augenblickliche Wachstumsgeschwindigkeit  $dD/dt = nK \cdot t^{n-1}$  (2). Da  $n < 1$ , nimmt  $dD/dt$  mit fortgesetztem Anlassen ab. Der absol. Wert des negativen Exponenten  $n-1$  u. daher die Geschwindigkeit der Abnahme von  $dD/dt$  nimmt mit abnehmender Temp. zu. Neuere Unters. ergaben, daß die Geschwindigkeit des Kornwachstums in hochreinem Al nach 33%ig. Red. der Oberfläche durch Walzen nur von der augenblicklichen Korngröße u. der Temp. abhängt, daß sie jedoch unabhängig ist von der besonderen vorherigen Wärmebehandlung, welche angewandt worden war, um die betrachtete augenblickliche Korngröße zu erhalten. Da die Wachstumsgeschwindigkeit durch die augenblickliche Korngröße u. die Temp. bestimmt sind, kann man  $dD/dt$  als Funktion dieser Variablen ausdrücken. Aus (1) erhält man  $t = (D/K)^{1/n}$ . Substituiert man dies in (2), dann erhält man  $dD/dt = n \cdot K^{1/n} \cdot D^{1-1/n}$  oder in logarithm. Form  $\log(dD/dt) = \log n + 1/n \log K + (1 - 1/n) \log D$ . Trägt man  $\log(dD/dt)$  graph. gegen  $\log D$  auf, so erhält man eine gerade Linie für jede Temp. mit einer Neigung von  $1 - 1/n$ . Da sich Temperaturabhängigkeit von  $dD/dt$  mit der Korngröße ändert, wird auch die „Aktivierungswärme“, die man aus den augenblicklichen Geschwindigkeiten errechnen kann, korngößenabhängig sein. So ist z. B. die für  $dD/dt$  bei  $D = 0,15 \text{ mm}$  berechnete „Aktivierungswärme“ ca. 38 kcal/g Atom, aber bei  $D = 0,5 \text{ mm}$  ca. 60 kcal/g-Atom. — Für 70—80-Messing, wo der Exponent  $n$  temperaturunabhängig ist, ist es möglich, einen Wert für die Aktivierungswärme abzuleiten, entweder aus der Gesamtzeit für eine gewisse Korngröße oder aus der augenblicklichen Geschwindigkeit  $dD/dt$ . Nach beiden Methoden erhält man den gleichen numer. Wert von  $Q = 61,8 \text{ kcal/g-Atom}$ , der unabhängig von der Korngröße ist. (Physic. Rev. [2] 73. 526—27. 1/3. 1948. Notre Dame, Ind. Univ., Dep. of Metallurgy.) 110.144

Norman Goss, *Rekristallisation von Zink bei Zimmertemperatur*. Röntgenograph. wurde die Rekristallisation von kaltgewalztem, 0,002" dickem Zn bei Zimmertemp. beobachtet, u. zwar wurden 28 Tage lang alle 24 Std. n. Aufnahmen angefertigt. Die Änderungen in der Rekristallisation waren sehr groß innerhalb der ersten 72 Std. n.; hierauf war die Änderung in dem Krystallwachstum sehr gering, aber selbst nach 28 Tagen war die Rekristallisation noch nicht vollständig beendet. Erhitzen der Probe in sd. W. führte zur Beendi-

gung der Rekristallisation unter Zunahme der Korngröße. (Physic. Rev. [2] 74. 116. 1/7. 1948. Norman Goss, S. O. M. Center.) 110.144

Hugh O'Neill, *Zwillingskristalleinschlüsse in Aluminium und Eisen*. Eisen gleicht dem Aluminium darin, daß es selten Temperzwillinge zeigt mit typ. geraden Grenzen. Ebenso wie beim Al (MAY, TIEDEMA, BURGERS 1948) konnten auch beim Fe keine Ferritkristalle gefunden werden, die in großen rekristallisierten Körnern eingebettet waren, sich in Zwillingsstellung zu der Umgebung befanden u. nicht aufgesaugt wurden im Verlauf einer langen Glühung unter der A<sub>2</sub>-Temperatur. — In einer beigefügten Notiz schlagen obige Vf. vor, zu untersuchen, ob die Zwillingsbeziehung streng oder nur angenähert erfüllt ist. (Nature [London] 163. 82. 8/1. 1949. Swansea, Univ. Coll., Singleton Park.) 244.144

Nicholas Chako, *Ausdehnungs- und Dickschwingungen von zweidimensionalen Kristallen*. Untersucht wurden die Schwingungsarten von rechteckig u. kreisförmig geschnittenen Kristallen verschiedener Symmetrie. Es wurde gefunden, daß man für Kristalle, die zu der Gruppe VII gehören, unabhängige Schwingungen entlang den zwei Achsen erhält. Für große Amplituden sind die Schwingungen in den zwei Richtungen gekoppelt u. sind nicht länger einfach harmonisch. Für Kristalle geringerer Symmetrie als Quarz, wie z. B. ROCHELLE-Salz, sind die höheren Harmonischen im allg. keine einfachen Vielfachen der Fundamentalen, obwohl für Schwingungen höherer Ordnung die Frequenzen eine einfache harmon. Beziehung erreichen. Für kreisförmige Platten von Quarz kann man die Theorie von LOVE anwenden, da sowohl die Dilatations- wie die Rotationsvektoren einer Gleichung vom Typ der Wellenbewegung mit verschiedenen Fortpflanzungskonstanten genügen. (Physic. Rev. [2] 74. 126. 1/7. 1948. Alabama, Polytechnic Inst.) 110.145

S. S. Lu, *Eine neue graphische Methode zur Indizierung von Debye-Scherrer-Aufnahmen*. Beschreibung der Methode. (Sci. Technol. China 1. 12—13. Febr. 1948.) 110.146

S. S. Lu und S. H. Shih, *Genauere Bestimmung der Gitterdimensionen für kleine Röntgenreflexionswinkel*. Es wird eine neue Kamera beschrieben zur Best. der Gitterdimensionen aus niedrigen Reflexionswinkeln. Bei Berücksichtigung aller möglichen systemat. Fehler läßt sich der Fehler von  $\sin^2 \theta/2$  ausdrücken durch  $\Delta \sin^2 \theta/2 = K \cdot \sin^2 \theta$ , wo  $\theta = 2\Theta$  u. K eine Konstante bedeuten. (Sci. Technol. China 1. 13. Febr. 1948.) 110.146

V. Vand, *Verbesserte Formeln zur Anwendung der „Steepest-Descents“-Methode bei der Röntgen-Strukturanalyse*. Es wird gezeigt, daß es bei den letzten Schritten der BOOTHschen Meth. richtiger ist, bei der Bldg. der Summe der Fehlerquadrate statt der Struktur-faktoren die Logarithmen der Intensitäten zu nehmen, da der durchschnittliche logarithm. Fehler konstant ist u. dem GAUSSschen Gesetz gehorcht. Die Änderung der Koordinaten im Verlauf eines Schrittes kann als Vektor im 3-N-dimensionalen Raum aufgefaßt werden. Für diesen Vektor werden verschied. Formeln u. die jeweils bequemste Meth. zur Berechnung angegeben. Eine Korrekturmöglichkeit für die nicht im absol. Maß gemessenen Strukturamplituden wird gezeigt. Vf. wendete diese Methoden bei der Berechnung einiger Kristallstrukturen an. (Nature [London] 161. 600—01. 17/4. 1948. Port Sunlight, Cheshire, Lever Brothers & Unilever Ltd., Res. Dep.) 431.146

V. Vand, *Methode der stärksten Verbesserung in der Röntgenstrahlenanalyse*. Vf. schlägt für die anfänglichen Stadien der systemat. Verbesserung die Minimalisierung von  $R_2 = \sum (Fo^2 - Fc)^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$  vor, wenn die Beobachtungsfehler der Intensitäten gewichtsmäßig vernachlässigt werden können. Die Funktion soll berücksichtigen, daß in den anfänglichen Stadien die Differenzen  $(Fo - Fc)^2$  um so größer ausfallen, je größer die MILLERschen Indices  $hkl$  sind. (Nature [London] 163. 129—30. 22/1. 1949. Port Sunlight, Cheshire, Lever Brothers & Unilever Ltd., Res. Dep.) 135.146

V. Vand, *Eine mechanische Rechenmaschine zur Berechnung von Röntgenstrahlen-Strukturfaktoren*. Es wird kurz eine Beschreibung einer mechan. Rechenmaschine zur Berechnung von Strukturfaktoren angegeben, die gleichfalls zur Berechnung nach der Meth. der stärksten Verbesserung (steepest descents) u. für FOURIER-Synthesen verwendet werden kann. (Nature [London] 163. 169—70. 29/1. 1949. Port Sunlight, Cheshire, Lever Brothers & Unilever Ltd., Res. Dep.) 135.146

W. Cochran, *Die Fourier-Methode bei Kristallstrukturanalysen*. (Vgl. C. 1949. II. 729.) Es werden Vgl. angestellt zwischen der FOURIER-Meth. u. den beiden neuen, von HUGHES u. von BOOTH angegebenen Verf. der kleinsten Quadrate oder „steepest descents“ zur Ermittlung der atomaren Bindungsverhältnisse aus den gemessenen Röntgenstrahlintensitäten. Im Grunde sind alle Verf. miteinander verwandt. Es werden die Fehlersummen angegeben, die durch die verschiedenen Verf. zum Minimum gemacht werden; hierbei wird auf die Wrkg. fehlender Glieder u. die verschiedenen, die Meßgenauigkeit berücksichtigenden Gewichte eingegangen. Die Einführung einer künstlichen

Temperaturfunktion als konvergierender Faktor wird diskutiert. (Nature [London] 161, 765. 15/5. 1948. Cambridge, Cavendish Labor., Cryst. Labor.) 431.146

Andrew D. Booth, *Eine neue Form der Fourier-Analyse bei Strukturbestimmungen*. Mit einigen Modifikationen kann die FOURIER-Meth. als eine Art „steepest-descents-Meth.“ (BOOTH) aufgefaßt werden. Es wird an Hand der Formeln gezeigt, daß man dabei in 2 Fällen noch Konvergenz erzielt, in denen die übliche FOURIER-Analyse versagt: 1. wenn die Anfangskordinaten sehr stark von den tatsächlichen Werten abweichen u. 2. wenn durch die Analyse im ganzen oder in einigen Teilen keine Auflösung erreicht werden kann. Man erhält eine Möglichkeit, Anfangskordinaten, die zu keinem Ergebnis führten, nicht durch erratene, sondern durch abgeschätzte, verbesserte Koordinaten zu ersetzen. (Nature [London] 161. 765—66. 15/5. 1948. London, Birkbeck Coll., Phys. Dep.) 431.146

D. Sayre und R. Pepinsky, *Photoelektrischer zweidimensionaler Fourier-Analysator*. Kurze Beschreibung der Anordnung u. Methode. (Physic. Rev. [2] 74. 127. 1/7. 1948. Alabama, Polytechnic Inst.) 110.146

M. J. Buerger, *Phasenbestimmung mit Hilfe der Implikationstheorie*. (Physic. Rev. [2] 73. 927—28. 15/4. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 110.146

Andrew D. Booth und Dorothy Wrinch, *Radiale Patterson-Verteilungsfunktionen*. Im PATTERSON-Diagramm sind sowohl intermol. als auch intramol. Abstandsbeziehungen enthalten, wobei sich die intramol. Vektoren hauptsächlich um den Nullpunkt des Diagramms anordnen werden. Vff. schlagen nun eine Meth. vor, die intramol. Konfiguration mit wenig Rechnung in Form reiner radialen PATTERSON-Verteilung zu bestimmen, ohne die intermol. Struktur berücksichtigen zu müssen. Wenn  $1/R_{hkl}$  der Netzebenenabstand der Ebene ( $hkl$ ) u.  $V$  bzw.  $A$  das Vol. bzw. die Fläche der Elementarzelle sind, so ist die 3-dimensionale radiale Verteilung gegeben durch  $g_3(r) = (1/V) \sum_{hkl} F_{hkl}^2$  sind ( $2\pi r R_{hkl}$ )/ $2\pi r R$ , während die entsprechende 2-dimensionale Verteilung die Form:  $g_2(r) = (1/A) \sum_{hko} F_{hko}^2 / J_0(2\pi r R_{hko})$  ( $J_0$  = BESSEL-Funktion) hat. Die Meth. hat sich als brauchbar bei der Unters. der Proteine erwiesen. Sie erlaubt, schnell Unterlagen über den Bau von einzelnen Moll. zu gewinnen. (Nature [London] 163. 169. 29/1. 1949. London, Birkbeck Coll. u. Amherst, Mass., Smith Coll.) 135.146

Gustav Wagner und Albert Kochendörfer, *Messung der Intensität der an Kristallen diffus gestreuten Röntgenstrahlung mit dem Interferenzzählrohr bei Einzelimpulszählung*. Durch Verwendung eines Interferenzzählrohrs u. eines mechan. Zählwerkes hoher Auflösung gelang es, die Intensität der an Kristallen diffus gestreuten Röntgenstrahlung mit größerer Empfindlichkeit zu messen, als es mit der photograph. Platte möglich ist. Es ist hiermit die Möglichkeit gegeben, Zustandsänderungen von Material, welche die diffuse Strahlung beeinflussen, mit großer Empfindlichkeit u. Genauigkeit nachzuweisen. (Z. Naturforsch. 3a. 364—65. Juni 1948. Stuttgart, TH, Inst. f. theoret. u. angew. Physik.) 110.146

David C. Miller, *Einfluß der piezoelektrischen Eigenschaften eines Kristalls auf diffuse Röntgenreflexionen*. Quantitativ mit einem GEIGER-Zählrohr wurden die Intensitäten der diffusen Röntgenreflexionen, von BRAGG-Interferenzen u. von LAUE-Interferenzen von piezoelektr. angeregten u. nicht angeregten Kristallen von Quarz,  $NH_4H_2PO_4$  u. ROCHELLE-Salz. Es wurde gefunden, daß die Intensität der diffusen Röntgenreflexionen von Quarz u.  $NH_4H_2PO_4$  keine Zunahme in dem schwingenden Zustand zeigte. Die Intensität der LAUE- u. BRAGG-Interferenzen zeigten während der Schwingungen Zunahmen, die bei Quarz 160%, für einen 0,015 inch dicken  $NH_4H_2PO_4$ -Kristall 7,7% u. 4% für ROCHELLE-Salz betragen. Bei dem  $NH_4H_2PO_4$  wurde gefunden, daß die Intensitätszunahme von der Orientierung abhängig ist. Da keine Intensitätsabnahme der diffusen Reflexionen bei den Schwingungen beobachtet werden konnten, entfällt die Möglichkeit, daß sie die Quelle der vergrößerten Energie in den LAUE- u. BRAGG-Reflexionen sind. (Physic. Rev. [2] 74. 166—69. 15/7. 1948. St. Louis, Miss., Washington Univ., Dep. of Phys.) 110.146

Julio Garrido, *Beobachtungen über die Streuung von Röntgenstrahlen durch  $NaClO_3$ -Kristalle*. Mit monochromat.  $Mo\alpha$ -Strahlung wurde die diffuse Streuung der Röntgenstrahlen von  $NaClO_3$ -Kristallen untersucht. Bei genügend langer Expositionszeit erhält man auf den Platten außer den LAUE-Interferenzen diffuse Reflexe, die ihre Entstehung der Reflexion der Röntgenstrahlen außerhalb der BRAGG-Bedingung verdanken. Bestimmt wurden die Form der mit den reziproken Gitterpunkten  $\{200\}$  u.  $\{120\}$  zusammenhängenden Isodiffusionsoberflächen. (Acta crystallogr. [London] 1. 3—4. März 1948. Madrid, Inst. Nacional de Fisica y Quimica.) 110.147

R. K. Sen, *Extrareflexionen von  $NaClO_3$ -Einkristallen*. Von GARRIDO (vgl. vorst. Ref.) waren die Formen der Isodiffusionsoberflächen um die reziproken Gitterpunkte

(120) u. (200) von  $\text{NaClO}_3$  angegeben worden. Da nun  $\text{NaClO}_3$  kub. kryst. u. seine elast. Konstanten bekannt sind, ist es möglich, die Isodiffusionsoberflächen um die reziproken Gitterpunkte nach den Gleichungen von JAHN (C. 1942. II. 2116) zu berechnen. Vf. berechnete nach diesen Gleichungen die Form der Isodiffusionsoberfläche um den reziproken Gitterpunkt (200) von  $\text{NaClO}_3$ . Es wurde hierbei gefunden, daß der Schnitt parallel zu  $(b^*, c^*)$  stark von dem von GARRIDO experimentell gefundenen abweicht, während der parallel zu  $(a^*, b^*)$  nicht dieselben großen Abweichungen zeigt. In Anbetracht dieser beobachteten Diskrepanzen muß geschlossen werden, daß die Extrareflexionen des  $\text{NaClO}_3$ -Kristalls nicht durch therm. Schwingungen bedingt sind. (Acta crystallogr. [London] 2. 127—28. April 1949. Calcutta, Indian Assoc. for the Cultivation of Sci., X-Ray Labor.)

110.147

**Franz Aebi**, Die Kristallstruktur des basischen Kupferbromids  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Gute Einkrystalle von  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  wurden erhalten durch langsame Hydrolyse einer  $\text{CuBr}_2$ -Lsg. mit Harnstoff. Die monoklinen Kryställchen bestehen aus äußerst dünnen, rechteckigen Blättchen von hellgrüner Farbe u. einer D. von 4,0. Dreh-, WEISSENBURG-u. Pulveraufnahmen ergaben die Zeldimensionen  $a = 6,056 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,139 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,64 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93^\circ 30' \pm 3'$ . Die Zelle enthält ein Mol., die Raumgruppe ist  $C_{2h}^{2b} - P2_1/m$ . Die Struktur wurde mittels PATTERSON-Analyse u. nach der Meth. der Elektronendichteprojektion aufgeklärt. In dem Gitter liegen  $2\text{Cu}_I$  in  $000$ ;  $0\frac{1}{2}, 0$ ,  $2\text{Cu}_{II}$  in  $x\frac{1}{4}z$ ;  $\bar{x}\frac{3}{4}z$  mit  $x = 0$ ,  $z = \frac{1}{2}$ ,  $2\text{Br}$  in  $x\frac{1}{4}z$ ;  $\bar{x}\frac{3}{4}z$  mit  $x = 0,375$ ;  $z = 0,208$ ,  $2\text{OH}_I$  in  $x\frac{1}{4}z$ ;  $\bar{x}\frac{3}{4}z$  mit  $x = 0,83$ ,  $z = 0,87$  u.  $4\text{OH}_{II}$  in  $xyz$ ;  $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ ;  $\bar{x}$ ,  $\frac{1}{2}xy$ .  $z$ ;  $x$ ,  $\frac{1}{2}xy$ ,  $z$  mit  $x = 0,87$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0,32$ . Die Struktur ist eine typ. Schichtstruktur. Sämtliche Cu-Ionen sind auf der Ebene  $(0yz)$  konzentriert, während die Br-Ionen u. die OH-Gruppen sich zu beiden Seiten dieser Schicht befinden. Die Anordnung der Cu-Ionen unterscheidet sich nur unwesentlich von einem hexagonalen Netz. Die OH-Gruppen umgeben die Cu-Ionen als etwas verzerrte Quadrate. Ganz allg. kann die Struktur als monokline Abwandlung der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Struktur ( $C_6$ -Typ) aufgefaßt werden. Die Abstände benachbarter Atome wurden berechnet zu  $\text{Cu}_I - \text{OH}_I = 1,98 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}_I - \text{OH}_{II} = 1,92 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}_{II} - \text{OH}_{II} = 2,00 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}_I - \text{Br} = 2,99 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}_{II} - \text{Br} = 2,80 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}_I - \text{Cu} = 3,07 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}_{II} - \text{Cu}_{II} = 3,07 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}_I - \text{Cu}_{II} = 3,21 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br} - \text{OH}_I = 3,35 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br} - \text{OH}_{II} = 3,45 \text{ \AA}$  u.  $\text{Br} - \text{Br} = 4,78 \text{ \AA}$ . Der große Abstand  $\text{Cu} - \text{Br}$  macht sich besonders in der Farbe der Krystalle bemerkbar. Sie sind durchsichtig hellgrün, während bei größerer Annäherung des Br eine sehr starke Lichtabsorption eintreten müßte. (Helv. chim. Acta 31. 369—78. 15/3. 1948. Upsala, Univ., Chem. Inst. u. Bern, Univ., Inst. f. anorgan. u. physikal. Chem.)

110.147

**Heinz Wilsdorf**, Die Kristallstruktur des einwertigen Kupferazids,  $\text{CuN}_3$ . Drehkrystall-u. Pulveraufnahmen an  $\text{CuN}_3$  ergaben für die tetragonale Zelle die Dimensionen  $a = 8,65 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,59 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,646$ . Die Zelle enthält 8 Moll.; Raumgruppe ist  $C_6^{2b} - J4/a$ . Intensitätsberechnungen ergaben die folgende Strukturordnung: 8 Cu in (d), 8  $\text{N}_I$  in (e) u. 16  $\text{N}_{II}$  in (f) mit  $x = 0,077$ ,  $y = 0,173$ ,  $z = 0,250$ . Das Gitter ist aufgebaut aus Cu-Ionen u. linearen  $\text{N}_3$ -Gruppen. Die beiden Gitterbestandteile bilden jede für sich homogene Ketten, die in Richtung der Raumdiagonalen verlaufen; in aufeinanderfolgenden Ebenen wechseln die Ketten ihre Richtung. (Acta crystallogr. [London] 1. 115—18. Juli 1948. Göttingen, Inst. für allg. Metallkunde.)

110.147

**Gerhard Pfefferkorn**, Zur Struktur von Bleiazid. Drehkrystall- u. WEISSENBURG-Aufnahmen an rhombisch-holoedr. krystallisierenden  $\alpha$ -Bleiazid ergaben die Elementarkörperdimensionen  $a = 6,628 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,312 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,246 \text{ \AA}$ . Raumgruppe ist  $D_{2h}^{16}$ . — Drehkrystallaufnahmen an dem monoklin krystallisierenden  $\beta$ -Bleiazid ergaben die Dimensionen  $a = 5,090 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,844 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,508 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ 10' \pm 2'$ . Raumgruppe konnte nicht genau festgelegt werden. (Z. Naturforsch. 3a. 364. Juni 1948. Berlin, Univ., II. Physikal. Inst.)

110.147

**S. S. Lu**, Vorläufiger Bericht über die Strukturen der Uranoxyde. Erhitzt man Uranyl-nitrat in  $\text{O}_2$  auf Temp. unterhalb  $600^\circ$ , so entsteht  $\text{UO}_3$ ; zwischen  $650^\circ$  u.  $1200^\circ$  bildet sich  $\text{U}_2\text{O}_7$ , dessen Farbe sich mit steigender Temp. von olivgrün zu grauschwarz ändert.  $\text{UO}_2$  erhält man als braunes Pulver durch Red. von  $\text{U}_2\text{O}_7$  mit  $\text{H}_2$  oberhalb  $900^\circ$ . Nach röntgenograph. Unters. anderer Forscher ist  $\text{UO}_2$  amorph. Aufnahmen des Vf. an nur kurz erhitzten Proben erwiesen sich ebenfalls als amorph; nach 3monatlichem Erhitzen auf  $500^\circ$  wurde jedoch ein klares Diagramm erhalten, woraus hervorgeht, daß  $\text{UO}_2$  krystallin ist. Die vorläufigen Unters. ergaben für das  $\text{UO}_2$  hexagonale Symmetrie. Die Struktur von  $\text{UO}_2$  ist in Übereinstimmung mit GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN flächenzentriert kub. mit  $a = 5,47 \text{ \AA}$ . Auf den Pulverdiagrammen treten jedoch noch weitere Interferenzen auf, aus denen geschlossen wird, daß  $\text{UO}_2$  entweder nicht flächenzentriert

ist, oder daß eine weitere krystalline Phase vorhanden ist, deren Oxydationsgrad geringer ist als  $\text{UO}_2$ . Die Aufnahmen an  $\text{U}_2\text{O}_8$  ergaben, daß zwei verschied. Strukturen zugegen sind, bei denen es sich vielleicht um allotrope Modifikationen handelt. (Sci. Technol. China 1. 12. Febr. 1948.) 110.147

H. Blattner, W. Künzig und W. Merz, *Herstellung und Untersuchung von  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen*. Es werden die Darst. u. Best. von 2 neuen, mit dem  $\text{BaTiO}_3$  chem. verwandten, dielektr., jedoch völlig verschied. Verbbl., sowie ein auf den dielektr. Eig. einer gesinterten Mischung von  $\text{BaO}$  u.  $\text{TiO}_2$  beruhendes Verf. zur Herst. von  $\text{BaTiO}_3$ -Kristallen beschrieben: a) 16 g  $\text{BaO}$ , 7,5  $\text{TiO}_2$ , 100 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 100 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  werden in einem Pt-Tiegel geschmolzen; die Schmelze wird im Verlaufe von 14 Tagen von  $940^\circ$  bis zum E stetig abgekühlt u. mit verd.  $\text{HCl}$  zers., wobei schwarze, glänzende Krystalle von hexagonalem Habitus zurückbleiben. Sie enthalten  $51,2 \pm 0,3\%$  Ba,  $13,2 \pm 0,5\%$  Ti,  $17,5 \pm 0,5\%$  Pt, Rest  $\text{O}_2$ . Die Zus. entspricht der Formel  $\text{Ba}(\text{Ti}^{3/4}, \text{Pt}^{1/4})_2\text{O}_3$ . Das Zentrum von einem Viertel aller  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder ist mit Pt statt mit Ti besetzt. Die röntgenograph. Strukturbest. bestätigt diese Tatsachen. Die Raumgruppe der hexagonalen Krystalle ist  $D_{6h}^4$ . b) 50 g  $\text{BaCl}_2$ , 30 g  $\text{BaCO}_3$  u. 6 g  $\text{TiO}_2$  werden im Pt-Tiegel auf  $1110^\circ$  erhitzt u. im Verlaufe von 5 Tagen allmählich auf Zimmertemp. abgekühlt. Die erkaltete Schmelze wird einige Stdn. mit heißer, verd.  $\text{HNO}_3$  behandelt. Die entstandenen, 4 mm langen u. 2 mm breiten, braunen Krystalle weisen orthorhomb. Symmetric auf u. gehören zur Raumgruppe  $D_{2h}^{18}$ . Die DE. ist verhältnismäßig klein. Aus der Zus.  $54,7 \pm 0,3\%$  Ba,  $9,5-9,9\%$  Ti,  $19,5 \pm 0,5\%$  Pt, Rest  $\text{O}_2$ , Spuren  $\text{Cl}_2$ , ergibt sich die Formel  $4\text{BaO} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{PtO}_2$ . Das Pt sitzt immer im mittleren  $\text{O}_2$ -Oktaeder, das mit je 2 benachbarten  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern Flächenberührung hat. c)  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  u.  $\text{TiO}_2$  werden im Molverhältnis 3,3:1,4:1 in einem aus Sinterkorund bestehenden Tiegel auf ca.  $1250^\circ$  erhitzt u. langsam abgekühlt. Die aus der erkalteten Schmelze nach dem obenbeschriebenen Verf. gewonnenen, gut ausgebildeten Platten, Würfel u. Kubooktaeder besitzen ein hohes Lichtbrechungsvermögen ( $n \sim 2,4$ ) u. sind schwach gelb gefärbt. Aus der Zus.  $58,9 \pm 0,2\%$  Ba,  $20,6 \pm 0,2\%$  Ti ergibt sich die Formel  $\text{BaTiO}_3$ . Die Struktur ist bei Zimmertemp. tetragonal; oberhalb  $120^\circ$  wird sie kubisch. Die eingehende Unters. der Krystalle erstreckt sich auf die Best. der DE., der spezif. Wärme u. der Resonanzfrequenz in Funktion der Temperatur. Die Krystalle weisen ferroelektr. Eig. auf. Das Aufspalten der Krystalle in senkrecht zueinander spontan polarisierte Domänen ist deutlich sichtbar. Der CURIE-Punkt liegt bei  $120^\circ$ . Bei dieser Temp. sowie bei ca.  $5^\circ$  treten Anomalien der DE. u. der spezif. Wärme auf. (Vgl. auch C. 1948. II. 16.) (Helv. physica Acta 22. 35-65. 15/2. 1949. Zürich, Eidgenöss. TH. Phys. Inst.) 397.147

Robinson D. Burbank und Howard T. Evans jr., *Die Krystallstruktur von hexagonalem Bariumtitanat*. Pulver-, BUEGER- u. WEISSENBERG-Aufnahmen an hexagonalem  $\text{BaTiO}_3$  ergaben die Elementarkörperdimensionen  $a = 5,735 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,05 \text{ \AA}$ . In dieser Zelle sind 6 Moll. enthalten; Raumgruppe ist  $C_6$ /mme. Die genaue Struktur wurde mit Hilfe von Elektronendichtediagrammen mit Projektion auf (0110) festgelegt. Es liegen  $2\text{Ba}_I$  in (b),  $4\text{Ba}_{II}$  in (f) mit  $z = 0,097 \pm 0,01$ ,  $2\text{Ti}_I$  in (a),  $4\text{Ti}_{II}$  in (f) mit  $z = 0,845 \pm 0,03$ ,  $6\text{O}_I$  in (h) mit  $x = 0,522 \pm 0,032$  u.  $12\text{O}_{II}$  in (k) mit  $x = 0,836 \pm 0,03$ ,  $z = 0,076 \pm 0,03$ . Die Struktur ist aufgebaut aus sechs dichtest gepackten Schichten von Ba- u. O-Ionen, wobei jede Schicht mit einem Ba-Ion u. 3 O-Ionen besetzt ist. Die Ti-Ionen liegen in den von den O-Ionen gebildeten oktaedr. Löchern zwischen den Schichten. Von den so gebildeten  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern treten  $2/3$  in Paaren auf, derart, daß je zwei Oktaeder eine gemeinsame Oktaederfläche besitzen. Auf diese Weise entstehen in dem Gitter  $\text{Ti}_2\text{O}_9$ -Gruppen. In den  $\text{Ti}_2\text{O}_9$ -Gruppen sind zwei  $\text{Ti}_{II}$ -Ionen, drei  $\text{O}_I$ -Ionen in der gemeinsamen Oktaederfläche zwischen den  $\text{Ti}_{II}$ -Ionen u.  $6\text{O}_{II}$ -Ionen, welche zu je dreien in Schichten oberhalb u. unterhalb der  $\text{Ti}_{II}$ -Ionen liegen. Die Entfernung zwischen idealisierten Oktaederzentren in der  $\text{Ti}_2\text{O}_9$ -Gruppe ist  $2,34 \text{ \AA}$ , die beiden  $\text{Ti}_{II}$ -Ionen stoßen sich jedoch gegenseitig stark ab u. haben eine Entfernung von  $2,67 \text{ \AA}$  voneinander. Der Abstand  $\text{O}_I-\text{O}_I$  in der gemeinsamen Oktaederfläche zeigt mit einer Entfernung von  $2,49 \text{ \AA}$  eine Kontraktion. Die übrigen interatomaren Abstände in der  $\text{Ti}_2\text{O}_9$ -Gruppe sind  $\text{O}_{II}-\text{O}_{II} = 2,91 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ti}_{II}-\text{O}_I = 1,96 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ti}_{II}-\text{O}_{II} = 2,02 \text{ \AA}$ . In den  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern treten sechs  $\text{O}_{II}$ -Ionen in Schichten von je drei oberhalb u. unterhalb des  $\text{Ti}_I$ -Ions auf. — Der Abstand  $\text{O}_{II}-\text{O}_{II}$  in der gleichen Schicht ist  $2,82 \text{ \AA}$ , der zwischen benachbarten Schichten  $2,69 \text{ \AA}$ . Der Abstand  $\text{Ti}_I-\text{O}_{II}$  beträgt  $1,95 \text{ \AA}$ . Die  $\text{Ba}_{II}$ -Ionen sind von  $6\text{O}_I$ -Ionen in der gleichen Schicht in einem Abstand von  $2,89 \text{ \AA}$  umgeben sowie von  $6\text{O}_{II}$ -Ionen zu je drei in Schichten oberhalb u. unterhalb des  $\text{Ba}_I$ -Ion in einem Abstand von  $2,94 \text{ \AA}$ . Die  $\text{Ba}_{II}$ -Ionen sind von  $3\text{O}_I$ -Ionen in einer benachbarten Schicht in einem Abstand von  $2,78 \text{ \AA}$  von  $6\text{O}_{II}$ -Ionen in der gleichen Schicht in einem Abstand von  $2,88 \text{ \AA}$  sowie von  $3\text{O}_{II}$ -Ionen in der anderen benachbarten Schicht in einem Abstand von  $2,96 \text{ \AA}$  umgeben. — Die

hexagonale Form des BaTiO<sub>3</sub> ist nicht ferroelektr., die DE. ist von derselben Größenordnung wie die von Rutil. Die Doppelbrechung von hexagonalem BaTiO<sub>3</sub> ist positiv mit  $\omega = 2,2 \pm 0,1$ ,  $\omega - \varepsilon = -0,11$ , während in der ferroelektr. Form die Doppelbrechung negativ ist mit  $\omega = 2,4 \pm 0,1$ ,  $\omega - \varepsilon = +0,06$ . (Acta crystallogr. [London] 1. 330—36. Dez. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.) 110.147

G. C. Danielson, *Gebietsorientierung in polykrystallinem BaTiO<sub>3</sub>*. (Vgl. C. 1949. I. 1084.) Durch Röntgenrückstrahlungen wurde der Einfl. eines elektr. Feldes auf die Kristallorientierung in keram. Scheiben aus einem Gemisch von 4 Mol BaTiO<sub>3</sub> u. 1 Mol SrTiO<sub>3</sub> unterhalb u. oberhalb der CURIE-Temp. untersucht. Es wurde gefunden, daß unterhalb der CURIE-Temp. bei Anlegung großer elektr. Felder die c-Achsen einiger der Kristallite in eine Richtung senkrecht zu ihrer ursprünglichen Richtung orientiert werden können, u. zwar nahezu parallel zu dem angelegten elektr. Feld. Bei einem Feld 24 kV cm<sup>-1</sup> u. 35° unterhalb der CURIE-Temp. waren ca. 80% derart orientiert, daß die c-Achsen einen Winkel von < 15° mit dem elektr. Feld bildeten. Bei Temp. beträchtlich oberhalb der CURIE-Temp. war das elektr. Feld ohne Einfluß. Bei Temp. aber dicht oberhalb der Umwandlung kub. → tetragonal bewirkte das angelegte elektr. Feld ein Ansteigen der Anzahl nichtisometr. Kristalle. (Acta crystallogr. [London] 2. 90—93. April 1949. Murray Hill, N. J. Bell Telephone Laboratories Inc.) 110.147

W. H. Zachariasen, *Krystalchemische Untersuchungen der 5f-Serien von Elementen*. III. Mitt. *Eine Untersuchung des ungeordneten Zustandes in der Kristallstruktur von wasserfreiem Uranylfluorid*. (II. vgl. C. 1949. II. 625.) Pulveraufnahmen an UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> mit CuK-Strahlung ergaben eine rhomboedr. Zelle mit den Dimensionen  $a = 5,755 \pm 0,003$  Å,  $\alpha = 42^\circ 47' \pm 3'$  u. 1 Mol. in dem Elementarrhomboeder. Die entsprechende hexagonale hat  $a = 4,198 \pm 0,001$  Å,  $c = 15,661 \pm 0,01$  Å. In dem Elementarrhomboeder liegt 1 U in 000, 2 O in  $\pm(uuu)$  mit  $u = 0,122$ , 2 F in  $\pm(vvv)$  mit  $v = 0,294$ . Charakterist. für die Pulveraufnahmen ist das gleichzeitige Auftreten von scharfen u. diffusen Interferenzen; die Intensitätsverteilung in den diffusen Interferenzen zeigt beträchtliche Unterschiede von Probe zu Probe. Mit den Intensitäten der scharfen Interferenzen allein erhält man für den Parameterwert  $v$  zwei Werte, u. zwar außer dem oben angegebenen noch  $0,376 \pm 0,008$ , zwischen denen eine Entscheidung nicht getroffen werden konnte. Diese Unterscheidung zugunsten des oben angegebenen Wertes wurde jedoch ermöglicht, wenn auch die Intensitäten der diffusen Interferenzen zur Berechnung herangezogen wurden. Die UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Struktur kann angesehen werden als eine Packung ident., hexagonaler Schichten mit einem Abstand zwischen sich folgenden Schichten von 5,22 Å. Die Uranylgruppen liegen n. zu der Schicht, wobei die O-Atome 1,91 Å oberhalb u. unterhalb der durch die U-Atome definierten Schicht liegen. Die F-Atome liegen 0,61 Å oberhalb u. unterhalb dieser Schicht. Jedes U-Atom ist an zwei O-Atome gebunden unter Bldg. der Uranylgruppe u. außerdem an 6 F-Atome mit dem Abstand U—F = 2,50 Å. Der kürzeste Abstand zwischen F-Atomen derselben Schicht beträgt 2,71 Å, während der kürzeste Abstand zwischen F u. O derselben Schicht 2,75 Å beträgt. In bezug auf das Auftreten der diffusen Interferenzen konnte rechner. nachgewiesen werden, daß es auf einer ungeordneten Packung beruht, u. zwar in dem Sinne, daß die Schichten wohl gleiche Abstände voneinander haben, daß aber die aufeinanderfolgenden Schichten Verschiebungen in der relativen horizontalen Verschiebung gegeneinander zeigen. (Acta crystallogr. [London] 1. 277—81. Dez. 1948. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor. and Dep. of Phys.) 110.147

W. H. Zachariasen, *Krystalchemische Untersuchungen der 5f-Serien von Elementen*. IV. Mitt. *Die Kristallstruktur von Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Sr(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>*. (III. vgl. vorst. Ref.) Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (I) u. Sr(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (II) wurden dargestellt durch Hinzufügen von U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder UO<sub>3</sub> zu einem Überschuß von geschmolzenem CaCl<sub>2</sub> oder SrCl<sub>2</sub> u. ½ std. Halten der Schmelze bei 1000°. Beide Uranate bestanden aus gelbgrünen, mkr. kleinen, hexagonalen Blättchen, die sich als opt. einachsigt erwiesen. Pulveraufnahmen ergaben rhomboedr. Symmetrie mit den Dimensionen des Elementarrhomboeders  $a = 6,254 \pm 0,001$  Å,  $\alpha = 36^\circ 2' \pm 1'$  für I u.  $a = 6,53 \pm 0,03$  Å,  $\alpha = 35^\circ 32' \pm 20'$  für II. In den Zellen ist je 1 Mol. enthalten; Raumgruppe ist R 3 m. Berechnete D. für I 7,45, für II 7,62. In der Zelle liegt 1 U in 000, 1 Ca (oder Sr) in  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , 2 O<sub>I</sub> in  $\pm(uuu)$  u. 2 O<sub>II</sub> in  $\pm(vvv)$  mit  $u = 0,109 \pm 0,006$ ,  $v = 0,361 \pm 0,006$  für I u.  $u = 0,104$  u.  $v = 0,357$  für II. Mit diesen Parametern ergaben sich die folgenden interatomaren Abstände für I Ca—6 O<sub>I</sub> =  $2,45 \pm 0,05$  Å, Ca—2 O<sub>II</sub> =  $2,44 \pm 0,10$  Å, U—2 O<sub>I</sub> =  $1,91 \pm 0,10$  Å, U—6 O<sub>II</sub> =  $2,29 \pm 0,02$  Å u. für II Sr—6 O<sub>I</sub> =  $2,57$  Å, Sr—2 O<sub>II</sub> =  $2,61$  Å, U—2 O<sub>I</sub> =  $1,91$  Å u. U—6 O<sub>II</sub> =  $2,33$  Å. Die Ergebnisse für I zeigen, daß die U—O<sub>I</sub>-Bindungen sehr viel stärker sind als die U—O<sub>II</sub>-Bindungen. Hieraus folgt mit Sicherheit das Auftreten von linearen Uranylgruppen (O<sub>I</sub>—U—O<sub>I</sub>)<sup>+2</sup> in der Struktur. Die Bindung innerhalb der Uranylgruppe ist zweifellos

von kovalentem Typ; U bildet wahrscheinlich mit O<sub>I</sub> Doppelbindungen. Unter dieser Voraussetzung wird der kovalente Einzelbindungsradius von U, 1,43 Å, wenn man für den Einzelbindungsradius von O 0,66 Å annimmt. Außerdem ist jedes U-Atom schwächer an 6O<sub>II</sub>-Atome gebunden. Jedes Ca-Atom oder Sr-Atom hat 8O-Atome als nächste Nachbarn mit den mittleren Werten Ca—O = 2,45 Å u. Sr—O = 2,58 Å. Ganz allg. kann die Struktur von I angesehen werden als eine ziemlich deformierte CaF<sub>2</sub>-Struktur. (Acta crystallogr. [London] 1. 281—85. Dez. 1948. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor. and Dep. of Phys.) 110.147

W. H. Zachariasen, *Krystalchemische Untersuchungen der 5f-Serien von Elementen*. V. Mitt. *Die Krystalstruktur von Uranhexachlorid*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Pulveraufnahmen an UCl<sub>6</sub>, das aus schwarzen, mkr. kleinen Kryställchen besteht, ergaben hexagonale Symmetrie mit den Dimensionen der Elementarzelle  $a = 10,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ; die Zelle enthält 3 Moll., Raumgruppe ist  $C\bar{3}m - D_{3d}^3$ . Berechnete D. ist 3,56. In der Zelle liegen 1 U in 000, 2 U in  $1/3, 2/3, z, 2/3, 1/3, \bar{z}$  mit  $z = 1/2$  u. dreimal je 6Cl-Atome in  $\pm(x, 2x, z)$  ( $2\bar{x}, \bar{x}, z$ ),  $(x, \bar{x}, z)$ , mit  $x = 0,10$ ,  $z = 0,25$  für Cl<sub>I</sub>,  $x = 0,43$ ,  $z = 0,25$  für Cl<sub>II</sub> u.  $x = 0,77$ ,  $z = 0,25$  für Cl<sub>III</sub>. Die Struktur bildet ein ausgesprochenes Molekülgitter, das aus UCl<sub>6</sub>-Moll. aufgebaut ist. Die 6Cl-Atome um jedes U-Atom bilden ein nahezu vollkommenes Oktaeder mit dem Abstand U—Cl = 2,42 Å. Der kürzeste Abstand zwischen 2Cl-Atomen verschiedener UCl<sub>6</sub>-Moll. beträgt 3,85 Å. (Acta crystallogr. [London] 1. 285—87. Dez. 1948. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor. and Dep. of Phys.) 110.147

W. H. Zachariasen, *Krystalchemische Untersuchungen der 5f-Serien von Elementen*. VI. Mitt. *Der Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Strukturtyp*. (V. vgl. vorst. Ref.) Pulveraufnahmen an Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> führten zu einer raumzentriert-kub. Zelle mit  $a = 8,6173 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ . Mit einer experimentell bestimmten D. von  $5,25 \pm 0,10$  erhält man pro Elementarwürfel  $5,4 \pm 0,1$  stöchiometr. Moll. der Zus. Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. In der Elementarzelle sind — Raumgruppe ist  $J\bar{4}3d - T_d^2$  — 16 S-Atome in der 16zähligen Lage (000),  $(1/2, 1/2, 1/2) + (xxx)$ ,  $(x + 1/2, 1/2 - x, \bar{x})$ ,  $(x + 1/4, x + 1/4, x + 1/4)$ ;  $(3/4 + x, 1/4 - x, 3/4 - x)$  u.  $10^{2/3}$  Ce-Atome statist. in der 12zähligen Lage (000),  $(1/2, 1/2, 1/2) + (1/4, 3/8, 0)$ ;  $(3/4, 1/8, 0)$  unterzubringen. In der 12zähligen Lage ist demnach jeder neunte Gitterpunkt unbesetzt. Der Parameter  $z$  wurde zu  $0,083 \pm 0,015$  bestimmt. Wenn alle Metallgitterplätze besetzt wären, dann würde die chem. Zus. Ce<sub>2</sub>S<sub>4</sub> sein. Es wurde daher vermutet, daß in dem Syst. Ce—S in dem Konzentrationsbereich von S:Ce = 1,50—S:Ce = 1,33 ein Einphasengebiet darstellt, was auch experimentell bestätigt werden konnte. Es wurden Sulfidproben untersucht, die den Konzentrationsbereich S:Ce = 0,80—1,50 umfaßten. Es wurde festgestellt, daß in dem Bereich S:Ce = 1,50—1,33 nur die Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Phase, in dem Bereich  $1,33 > \text{S:Ce} > 1,00$  Mischungen der Phasen Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> u. CeS auftreten. Die Kantenlänge des Elementarwürfels ändert sich mit dem S-Geh., u. zwar von 8,6173 bei S:Ce = 1,495 auf 8,6076 bei S:Ce = 1,33. Die mittlere Anzahl der Ce-Atome pro Elementarzelle nimmt von  $10^{2/3}$  auf 12 zu, wenn sich die Zus. von Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> ändert. Die Dimensionen der Elementarzelle nahmen demnach mit zunehmender Zahl der Atome pro Zelle ab. Dieses anomale Verh. ist wahrscheinlich bedingt durch eine Änderung in der Natur der chem. Bindung mit der Zusammensetzung. Bei der Zus. Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> haben die Ce—S-Bindungen zu einem beträchtlichen Teil Ionencharakter. Nimmt der S-Geh. ab vom S:Ce = 1,50 auf S:Ce = 1,33, dann geht der Ionencharakter langsam verloren, was auch makroskop. durch das Erscheinen eines grauschwarzen, metall. Aussehens bei der letzteren Zus. zum Ausdruck kommt. — Als isostrukturell mit Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> erwiesen sich La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $a = 8,706 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ), Ac<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $a = 8,97 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ), Pu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $a = 8,4373 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ ) u. Am<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $a = 8,428 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ). Der Abstand Metall—S— in der Reihenfolge Ac<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Pu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Am<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — beträgt 3,10 (Å), 3,01, 2,98, 2,92, 2,92 u. der kürzeste Abstand S—S (in der gleichen Reihenfolge) 3,34 (Å), 3,24, 3,21, 3,14, 3,14. (Acta crystallogr. [London] 2. 57—60. März 1949. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor. and Dep. of Phys.) 110.147

W. H. Zachariasen, *Krystalchemische Untersuchungen der 5f-Serien von Elementen*. VII. Mitt. *Die Krystalstruktur von Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S und Pu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Mittels Pulveraufnahmen wurden untersucht Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S u. Pu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Die Verb. erwiesen sich als isostrukturell. Sie kristallisieren hexagonal mit einem Mol. in der Zelle; Raumgruppe ist  $C\bar{3}m$ . Folgende Dimensionen wurden festgelegt: Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ( $a = 4,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,82 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ), Pu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ( $a = 3,919 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,755 \pm 0,010 \text{ \AA}$ ) u. La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ( $a = 4,03 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,88 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ). In dem Gitter des Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S liegen 2Ce in  $\pm(1/3, 2/3, x)$  mit  $x = 0,29 \pm 0,02$ , 1S in 000 u. 2O in  $\pm(1/3, 2/3, x)$  mit  $x = 0,64$ . Die Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S-Struktur ist eng verwandt mit der Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur (Typ D52). Man erhält die Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S-Struktur

aus der von  $Ce_2O_3$  durch Substitution eines S-Atoms für eins der drei O-Atome in jeder Zelle. In dem Gitter ist jedes Metallatom an 1+3 O-Atome u. an 3 S-Atome gebunden. Es ergaben sich die folgenden Abstände: Metall—O 2,41 (Å), 2,39, 2,37 (Reihenfolge  $La_2O_3S$ ,  $Ce_2O_3S$ ,  $Pu_2O_3S$ ), Metall—S 3,06, 3,04 u. 2,99. (Acta crystallogr. [London] 2. 60—62. März 1949. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor. and Dep. of Phys.) 110.147

W. H. Zachariassen, *Krystalchemische Untersuchung der 5f-Serien von Elementen*. VIII. Mitt. *Krystalstrukturuntersuchungen von Uransiliciden und von  $CeSi_2$ ,  $NpSi_2$  und  $PuSi_2$* . (VII. vgl. vorst. Ref.) Zuerst mittels Pulveraufnahmen wurde  $PuSi_2$  untersucht. Es ergab sich eine körperzentrierte tetragonale Zelle mit den Dimensionen  $a = 3,97 \pm 0,01 \text{ Å}$ ,  $c = 13,55 \pm 0,05 \text{ Å}$  u. 4 Moll. in der Zelle. Raumgruppe ist  $J4/amd - D_{4h}^{19}$ . In dem Gitter liegen 4 Pu in 000;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$  u. 8 Si in (000),  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) + (0,0 \pm z)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \pm z)$  mit  $z = 0,417 \pm 0,010$ . Als isostrukturell erwiesen sich  $\alpha-USi_2$  ( $a = 3,97 \pm 0,03 \text{ Å}$ ,  $c = 13,71 \pm 0,08 \text{ Å}$ ),  $NpSi_2$  ( $a = 3,96 \pm 0,01 \text{ Å}$ ,  $c = 13,67 \pm 0,03 \text{ Å}$ ) u.  $CeSi_2$  ( $a = 4,15 \pm 0,03 \text{ Å}$ ,  $c = 13,87 \pm 0,07 \text{ Å}$ ). In dem Gitter ist jedes Metallatom an 12 Si-Atome gebunden u. jedes Si-Atom an 6 Metallatome u. 3 andere Si-Atome. Die Si-Atome sind derart untereinander gebunden, daß ein dreidimensionales Netzwerk entsteht, in dessen Zwischenräumen die Metallatome liegen. — Für  $\beta-USi_2$  ergab sich eine hexagonale Zelle mit  $a = 3,85 \pm 0,01 \text{ Å}$  u.  $c = 4,06 \pm 0,01 \text{ Å}$  u. einem Mol. in der Zelle. Raumgruppe ist  $C6/mmm - D_{6h}^{19}$ . In dem Gitter liegt 1 U in 000 u. 2 Si in  $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ , doch ist die Lage der Si-Atome nicht ganz gesichert. Jedes U-Atom ist an 12 Si-Atome gebunden mit dem Abstand U—Si = 3,01 Å, jedes Si-Atom an 6 U-Atome u. 3 Si-Atome mit dem Abstand Si—Si = 2,22 Å. Die Si-Atome bilden in dem Gitter graphitartige Schichten senkrecht zur sechszähligen Achse. —  $USi_2$  kryst. rhomb. mit den Elementar-körperdimensionen ( $a = 5,65 \pm 0,01 \text{ Å}$ ,  $b = 7,65 \pm 0,01 \text{ Å}$ ,  $c = 3,90 \pm 0,01 \text{ Å}$  u. 4 Moll. in der Elementarzelle. Raumgruppe ist wahrscheinlich Pbnm oder eine ihrer Untergruppen. Es liegen 4 U in  $\pm(xy\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$  mit  $x = 0,125 \pm 0,010$ ,  $y = 0,180 \pm 0,010$  u. 4 Si in  $\pm(xy\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$  mit  $x = 0,611$  u.  $y = 0,028$ . Die Struktur entspricht dem FeB-Typ. In dem Gitter bilden die Si-Atome endlose Zickzackketten parallel der C-Achse; der Si—Si-Abstand in der Kette beträgt 2,36 Å, der Valenzwinkel  $112^\circ$ . —  $U_3Si_2$  kryst. tetragonal; aus Rückstrahl-aufnahmen ergaben sich die Zell-dimensionen  $a = 7,3151 \pm 0,0004 \text{ Å}$ ,  $c = 3,8925 \pm 0,0005 \text{ Å}$ . Die Zelle enthält 2 Mol. Raumgruppe ist  $P4/mbm - D_{6h}^{19}$ . Es liegen 2  $U_I$  in 000;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ , 4  $U_{II}$  in  $\pm(x, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ( $\frac{1}{2} - x, x, \frac{1}{2}$ ) mit  $x = 0,181 \pm 0,006$  u. 4 Si in  $\pm(x, x + \frac{1}{2}, 0)$  ( $\frac{1}{2} - x, x, 0$ ) mit  $x = 0,389$ . Es bestehen die folgenden Abstände:  $U_I-4Si = 2,96 \text{ Å}$ ,  $U_I-8U_{II} = 3,32 \text{ Å}$ ,  $U_{II}-2Si = 2,90 \text{ Å}$ ,  $U_{II}-4Si = 2,93 \text{ Å}$ ,  $U_{II}-4U_I = 3,32 \text{ Å}$ ,  $Si-1Si = 2,30 \text{ Å}$ ,  $Si-2U_{II} = 2,90 \text{ Å}$ ,  $Si-4U_{II} = 2,93 \text{ Å}$  u.  $Si-2U_I = 2,96 \text{ Å}$ . In dem Gitter sind die Si-Atome derart zusammengebunden, daß sie Paare senkrecht zur vierzähligen Achse bilden. —  $U_3Si$  bildet ein körperzentriertes tetragonales Gitter mit den Dimensionen  $a = 6,017 \pm 0,002 \text{ Å}$ ,  $c = 8,679 \pm 0,003 \text{ Å}$  u. 4 Moll. in der Elementarzelle. Raumgruppe ist  $J4/mcm - D_{4h}^{18}$  oder eine ihrer Untergruppen. In dem Gitter liegen 4  $U_I$  in 000;  $00\frac{1}{4}$ ;  $00\frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$  8  $U_{II}$  in  $\pm(x, x + \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(x + \frac{1}{2}, \bar{x}, 0) + (000)$ ,  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  mit  $x = 0,231 \pm 0,005$  u. 4 Si in  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}0\frac{3}{4})$ ,  $(0\frac{1}{2}\frac{3}{4})$ . Mit diesen Parametern ergeben sich die folgenden Abstände:  $U_I-4Si = 3,01 \text{ Å}$ ,  $U_I-8U_{II} = 3,04 \text{ Å}$ ,  $U_{II}-je 2Si = 2,92$  u.  $3,17 \text{ Å}$ ,  $U_{II}-4U_I = 3,04 \text{ Å}$ ,  $U_{II}-U_I = 3,02 \text{ Å}$ ,  $Si-4U_I = 3,01 \text{ Å}$ ,  $Si-je 4U_{II} = 2,92$  u.  $3,17 \text{ Å}$ . (Acta crystallogr. [London] 2. 94—99. April 1949. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor. and Dep. of Phys.) 110.147

Werner Helsenberg, Die Physik der Atomkerne. 8 Vorträge, geh. auf Veranlassung des Verbandes Dt. Elektrotechniker. 3. Aufl. Braunschweig: Vieweg & Sohn. 1949. (VIII + 192 S. m. 40 Abb. u. 6 Tab.) 8<sup>e</sup> = Die Wissenschaft. Bd. 100. DM 10,-.

## B. Anorganische Chemie.

E. Jacobi, *Über das chemische Verhalten von radioaktiven Stoffen in unwägbaren Mengen bei Fällungsreaktionen*. Es wird versucht, für das Veth. von radioakt. Stoffen in unwägbaren Mengen bei Abscheidungsverfahren eine Einteilung aufzustellen. Sie soll das Aussuchen eines geeigneten Trägers oder zweckmäßiger Anlagerungsbedingungen bei einem gegebenen radioakt. Element erleichtern. Bedingung für eine Abscheidung ist das Vorliegen einer ionoiden Lösung. VI. unterscheidet zwischen oberflächenreicher, oberflächenarmer Fällung u. Abscheidung an präformierten Niederschlägen. Bei jeder dieser Rkk. ist zwischen Auftreten u. Ausbleiben von Mischkrystallbildung zu unterscheiden. Findet eine Rk. des radioakt. Ions mit dem Träger statt, kann Einbau oder Adsorption erfolgen. (Helv. chim. Acta 31. 2124—27. 1/12. 1948. Zürich, TH., Physikal. Inst.) 200.226

**F. Irrmann, Zur Kenntnis der Magnesiumcarbide.** (Vgl. C. 1948. II. 24) Die Bldg. von Mg-Carbiden aus Mg u. gasförmigen KW-stoffen sowie aus Mg-Diäthyl u. Acetylen in äther. Lsg. wurde untersucht u. die Temperaturabhängigkeit ermittelt. Vf. konnte Präpp. mit 70% MgC<sub>2</sub> u. solche mit 85% Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> herstellen. Es wird eine Adsorptionsmeth. angegeben, die erlaubt, das bei der Hydrolyse von MgC<sub>2</sub> entstehende Acetylen u. das Methylacetylen des Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> zu bestimmen. Bei der Unters. des thorm. Zerfalls der Carbide konnte Vf. die Ergebnisse von NOVAK (Ber. dtsh. chem. Ges. 42. [1909.] 4209; Z. physik. Chem., Abt. A 73. [1910.] 513) bestätigen. Es wurden weiter die Lösungswärmen von MgC<sub>2</sub> u. Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> in HCl gemessen u. die Bildungswärmen, die sich als endotherm ergeben, berechnet. Für MgC<sub>2</sub> ist  $\Delta H_{298} = +21 \pm 5$  kcal/g-Atom Mg, für  $\frac{1}{2}$  Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> ist  $\Delta H_{298} = +9 \pm 4$  kcal/g-Atom Mg. Auf Grund der freien Bildungsenergien wird angenommen, daß beide Carbide bei n. u. etwas erhöhter Temp. metastabil sind. Vf. schließt aus stöchiometr. Verhältnissen von C zu Mg bei hoch-%ig. Carbiden, daß Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> aus Pentan u. Mg nicht über MgC<sub>2</sub>, sondern direkt entsteht. Die Vermutung, daß H<sub>2</sub> die Bldg. der Carbide beeinflusst (vgl. C. 1948. II. 24), wird nicht aufrechterhalten. Vf. glaubt annehmen zu können, daß für die Darst. der Carbide vor allem die Temp. entscheidend ist u. weniger die Natur der KW-stoffe u. daß bei geeigneten Reaktionsbedingungen u. unter Verwendung von Aktivatoren beliebige KW-stoffe zur Darst. beider Carbide herangezogen werden können. DEBYE-SCHERRER-Pulverdiagramme ergaben für MgC<sub>2</sub> tetragonale Struktur. Es wird mögliche Isotypie mit ThC<sub>2</sub> diskutiert. Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> konnte hexagonal indiziert werden. (Helv. chim. Acta 31. 1584—1602. 15/10. 1948. Zürich, TH., Labor. für anorgan. Chem.) 200.270

**Jean Wyart, Synthese der Silicate durch Reaktion in festem Zustand. Die Rolle des Wasserdampfes oberhalb der kritischen Temperatur.** In einem Autoklaven ist ein Ag-Rohr aufgehängt, dessen Deckel einen Ag-Tiegel zur Aufnahme der festen Stoffe trägt. Im Tiegel befindet sich reines W. oder eine Lösung. Die Druckunterschiede in Rohr u. Autoklav können sich ausgleichen, weil der Bajonettverschluß des Ag-Rohres nicht luftdicht ist. Bringt man amorphe SiO<sub>2</sub> in den Tiegel u. reines W. in das Ag-Rohr, so bleibt die SiO<sub>2</sub> nach 8tägigem wiederholtem Erhitzen auf Temp. unter 374°, der krit. Temp. des W., amorph. Steigt die Temp. über 374°, so geht die SiO<sub>2</sub> in Cristobalit über. Diese Umwandlung wird noch beschleunigt, wenn das W. eine kleine Menge, z. B. 0,01—0,1 Mol/Liter KOH enthält; der Cristobalit geht rasch in Quarz über. Da das Ag-SiO<sub>2</sub> nur mit Dampf, aber nicht mit der Fl. in Berührung kommt, muß der Dampf KOH gelöst haben; die Umwandlung geht in Abwesenheit von KOH ja nur bis zum Cristobalit. Der Wasserdampf weist also oberhalb des krit. Punktes eine beträchtliche chem. Wirksamkeit auf. Die eingetretenen Umwandlungen werden durch Mikrophotographien belegt. SiO<sub>2</sub> verbindet sich in Ggw. von Wasserdampf, der sich oberhalb des krit. Punktes befindet, mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. den Alkali. Bei 400° entstehen auf diese Weise Nephelin, NaAl SiO<sub>3</sub>, u. Kalsilit, KAlSiO<sub>3</sub>; im Überschuß von SiO<sub>2</sub> bildet sich Feldspat (Orthoklas), KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, u. Quarz. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 28—30. Jan./Febr. 1949. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Minéralogie.) 307.272

**J. Besson, Die Gewinnung des Berylliums und seiner Verbindungen.** Das wichtigste, auf Be u. seine Verbb. verarbeitete Be-Mineral ist der Beryll (BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 SiO<sub>2</sub> mit 14% BeO. Die anderen Be-Mineralien Chrysoberyll (BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Phenakit (Be<sub>2</sub>, SiO<sub>4</sub>) u. Helwin (ein mit Sulfiden gemischtes Silicat) werden meist nur als Halbedelsteine verwendet. Man pflegt die verschied. Verbb. aus dem reinen Be zu gewinnen. Zur BeO-Darst. bieten sich 3 Wege: a) Alkalischmelze. Dieses älteste Verf. bestand ursprünglich darin, das Mineral mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaOH zu schmelzen. Neuerdings schm. man das gekörnte Mineral in einem Drehöfen bei 1400—1500° mit CaO zu Ca-Silicat, -Aluminat u. Beryllat. Die abgekühlte u. zerkleinerte Schmelze wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. W. behandelt; dann filtert man die SiO<sub>2</sub> ab u. fällt das Al fast vollständig mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 24H<sub>2</sub>O. Aus der so erhaltenen BeSO<sub>4</sub>-Lsg. fällt man mit NH<sub>3</sub> das Be(OH)<sub>2</sub>, das durch Calcinieren in BeO übergeht. b) Gewöhnliche Schmelze. Der Beryll wird in einem mit C ausgekleideten elektr. Ofen bei 1500—1600° geschmolzen, in W. getaucht u. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Statt des Al als Alaun auszuscheiden, wird vielfach die fraktionierte Fällung mit beobachtetem pH-Wert ausgeführt. Durch vorsichtiges Versetzen der Sulfatlsg. mit NH<sub>3</sub> werden Fe u. Al nacheinander gefällt, wogegen Be gelöst bleibt. c) Fluorschmelze. Das Verf. eignet sich bes. für Be-arme Mineralien. Beryll wird bei 800° mit Na<sub>2</sub>SIF<sub>6</sub> geschmolzen. Aus der wss. Lsg. wird mit CaCl<sub>2</sub> reines BeCaF<sub>4</sub> gefällt. Mineralien, deren BeO-Geh. unter 2% liegt, werden unter sonst gleichen Bedingungen mit Na<sub>2</sub>FeF<sub>6</sub> geschmolzen, das bei 750° ohne Einw. auf SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist, jedoch das Be in Beryllat überführt. Die BeO-Ausbeute beträgt 93%. Das NaF wird wiedergewonnen u. durch Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wieder in Na<sub>2</sub>FeF<sub>6</sub> verwandelt. Aus dem nach einem der Verff. gewonnenen BeO stellt man BeCl<sub>2</sub> durch Einw. von Cl<sub>2</sub> oder BeF<sub>2</sub> durch

Behandlung mit  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  u. HF dar. Zur Herst. des metall. Be wird das geschmolzene  $\text{BeCl}_2$  mit NaCl bei  $350^\circ$  in einer Zelle mit Graphitanode u. Ni-Kathode in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre elektrolysiert. Das Be scheidet sich in Schuppen an der Kathode ab. Ein anderes Verf. der Be-Darst. besteht in der Red. des  $\text{BeCl}_2$  durch ein sehr elektropositives Metall, wie Mg. Das verwendete  $\text{BeCl}_2$  muß frei von  $\text{BeO}$  sein. Auch  $\text{BeF}_2$  wird als Ausgangsstoff für die Red. mit Mg verwendet. Die heftige Rk. wird durch Zugabe eines Alkali-, Erdalkali- oder Mg-Fluorids gemäßigt. Nach dem französ. Verf. red. man  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  mit Mg u. Zn; letzteres wird im Vakuum abdestilliert. Die verschied. Verff. sind in mehreren Schaubildern im einzelnen dargestellt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 15—22. Jan./Febr. 1949.) 397.295

L. Hackspill und J. Besson, *Die Reduktion des Berylliumchlorids durch Wasserstoff*. Das zu dem Unters. benötigte  $\text{BeCl}_2$  erhält man, indem man  $\text{CCl}_4$ -Dampf bei  $650$ — $700^\circ$  über Be leitet; es wird in eine zugeschmolzene Flasche gegeben, die man vorher auf  $300^\circ$  erhitzt hat, um  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , das bei  $290^\circ$  sublimiert, zu entfernen. Bei der kurzen Berührung des  $\text{BeCl}_2$  mit dem Wassergeh. der Luft entsteht eine kleine Menge  $\text{BeO}$ . Das Versuchsgerät (Abb.) besteht aus einem mit Cu gefüllten Rohr, in dem bei  $600^\circ$  in dem  $\text{H}_2$  stets enthaltene  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  red. wird. Dieses wird in einem Na enthaltenden Rohr aufgefangen. Der  $\text{H}_2$  tritt dann durch die beiden Enden in ein waagerechtes Rohr ein, durch dessen Achse ein W-Draht gespannt ist, der elektr. geheizt werden kann, u. entweicht durch einen in der Mitte des Rohres angesetztes Rohr, vor dessen Abschlußbahn seitlich die mit  $\text{BeCl}_2$  gefüllte Flasche angeschmolzen ist. Durch Erhitzen dieser Flasche auf  $450$ — $500^\circ$  schm das  $\text{BeCl}_2$ , fließt in das waagerechte Rohr, verdampft, kommt mit dem W-Draht in Berührung u. dest. zu den kälteren Rohrenden. Bei Beobachtung zahlreicher, im einzelnen beschriebener Vorsichtsmaßnahmen schlägt sich das gemäß der Gleichung  $\text{BeCl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl} + \text{Be}$  entstandene Be auf dem ziemlich matten, schätzungsweise  $1000$ — $1500^\circ$  heißen W-Draht in Form von metall. glänzenden Kügelchen nieder. Das metall. Be läßt sich durch Röntgenspektrograph. Messungen erkennen. Ungeklärt ist die Tatsache, daß das auf die beschriebene Art gewonnene Be von verd. Säuren nicht angegriffen wird, wogegen techn. Be sich darin unter heftigem Aufbrausen löst. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 113—16. Jan./Febr. 1949. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chim. Minérale.) 397.295

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. F. de Jong, *Bestimmung der Krystallelemente aus Winkelmessungen*. Von WEBSKY war eine kristallograph. Meth. entwickelt worden, die Krystallelemente aus den Winkelmessungen zwischen vier willkürlichen Flächen zu bestimmen unter Benutzung der GAUSS-MILLERschen Beziehung über anharmon. Verhältnisse von vier tautozonalen Flächen. Vf. erweitert diese Beziehung auf fünf willkürliche Flächen u. wendet sie auf das gleiche Problem an. (Acta crystallogr. [London] 1. 97—100. Juli 1948. Delft, Technical Univ., Crystallographic Labor.) 110.372

H. H. Hess, *Kurven optischer Eigenschaften für gewöhnliche Klinopyroxene*. Die Grundlage, um die Kurven opt. Eigg. für gewöhnliche gesteinsbildende Klinopyroxene zu zeichnen, lieferten 35 neue Analysen. Ein großer Teil des Klinopyroxenfeldes ist nur dürftig oder gar nicht dargestellt, so daß eine weitere Revision der Kurven noch notwendig sein wird, um die vorhandenen Lücken auszufüllen. Der Effekt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  u.  $\text{TiO}_2$  auf die opt. Eigg. wird diskutiert, ebenso wie der Effekt der Herauslösung der Lamellen von Orthopyroxenen. (Amer. Mineralogist 33. 199. März/April 1948. Princeton, N. J., Princeton Univ.) 139.372

Rudolf Hundt, *Der mitteldeutsche Asbest. Vorkommen und Entstehung*. Kurzer Überblick über die Asbestvork. in Mitteldeutschland. Die bisher bekannteste Lagerstätte ist die am Klettigshammer im Sormitztal zwischen Wurzbach u. Zschechenmühle. Es handelt sich hierbei um einen Amphibolasbest mit Fasern bis zu 22 cm Länge. Weiter wird kurz die Entstehung des Asbestes in Ostthüringen, im Vogtland u. in Oberfranken behandelt. (Bergbau u. Energiewirtsch. 1. 208—11. Nov. 1948.) 110.380

J. H. J. Poole und J. W. Bremner, *Untersuchung der Radioaktivität von Gesteinen durch die photographische Methode*. Zur Unters. der Radioaktivität wurde ein Finnischer Granit glatt geschnitten u. 0,1 mm über der Oberfläche einer ILFORD-Kernphotoplatte gelegt. Man erkennt dann  $\alpha$ -Strahlen, die von einem Punkt ausgehen. Aus der Anzahl der Sterne mit 2, 3, 4 u. 5 Strahlen kann man auf die Gehh. an U oder Th schließen. Die Aufnahme zeigt eine ausgesprochene Strahlung, die von einem Punkt ausgeht, wie es auch bei der Entstehung der pleochroit. Höfe der Fall ist. Aus dieser Tatsache lokaler Konz. kann man ermessen, wie schwierig eine richtige Schätzung des Durchschnitts-Geh. der Radioaktivität

eines Gesteins ist. Ein Kontrollvers. zeigt, daß auch im Glas der Platte selten 4-Strahlen-Sterne auftreten, die offenbar aus Mineralien des verarbeiteten Quarzsandes stammen u. nicht etwa kosm. Strahlung sind. (Nature [London] 161. 884—85. 5/6. 1948.) 231.385

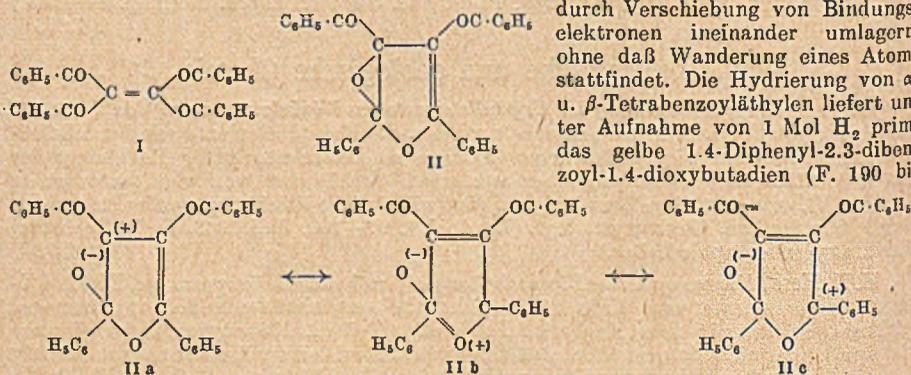
J. H. J. Poole und J. W. Bremner, *Untersuchung über die Verteilung der radioaktiven Elemente im Gestein mittels photographischer Methode*. Von einem Finnischen Granit (vgl. vorst. Ref.) wurde ein nicht eingedeckter Dünnschliff auf eine ILFORD-Kernphotoplatte gelegt. Platte u. Schliff wurden mkr. untersucht. 45 Belichtungspunkte von  $\alpha$ -Strahlen wurden festgestellt. 33 gingen von kleinen, gelbbraunen Kryställchen aus, die im Biotit lagon, 2 von kleinen, farblosen Kryställchen, u. 7 konnten nicht auf Minerale im Dünnschliff zurückgeführt werden. 157 Partikel wurden insgesamt gezählt. Die Kryställchen sind Melanit oder Perowskit. Der Urangeh. errechnet sich zu 0,3 Gewichts-%, wenn man die D. des Krystalls mit 4 g/cm<sup>3</sup> einsetzt. Etwa 40% der gelben Kryställchen zeigen keine Strahlung. Die Arbeitsmeth. wird im einzelnen angegeben. (Nature [London] 163. 130—31. 22/1. 1949.) 231.385

Ferdinand Friedensburg, Die Bergwirtschaft der Erde. Bodenschätze, Bergbau und Mineralienversorgung der einzelnen Länder. 4., umgearb. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke. 1948. (XVI + 574 S. m. 56 Abb.) DM 50,—.

## D. Organische Chemie.

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

H. Schmid, M. Hochweber und H. von Halban, *Über die zwei Formen und die Hydrierung des Tetrabenzoyläthylens*. IX. Mitt. über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylens. (VIII. vgl. Helv. chim. Acta 30. [1947.] 1135.) Aus Extinktionsdifferenzen von frisch hergestellten Lsgg. von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen in CCl<sub>4</sub>, unterschiedlichem Verh. gegenüber Licht u. der Verschiedenheit der Infrarotspektren schließen Vf., daß die 2 Formen von Tetrabenzoyläthylen Strukturisomere darstellen. Der lichtempfindlichen  $\alpha$ -Modifikation wird die Formel I, dem lichtstabilen  $\beta$ -Isomeren die Formel II bzw. die polaren, mesomeren IIa, b, c zugeschrieben. Die „valenztautomeren“ Isomeren I u. II (a, b, c) lassen sich durch Verschiebung von Bindungselektronen ineinander umlagern, ohne daß Wanderung eines Atoms stattfindet. Die Hydrierung von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen liefert unter Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> prim. das gelbe 1.4-Diphenyl-2.3-dibenzoyl-1.4-dioxybutadien (F. 190 bis



193°), das als Dienol identifiziert wurde. Die Verb. ist ziemlich beständig u. zeigt keine Enol-Rk. mit FeCl<sub>3</sub>. Mit der Isolierung des Dienols wurde bewiesen, daß die Anlagerung von H<sub>2</sub> an ungesätt.  $\alpha$ , $\delta$ -Diketone vom Typ des Dibenzoyläthylens prim. in 1.6-Stellung erfolgt. Abschließend wird eine ausführliche Beschreibung der durchgeführten Experimente gegeben. (Helv. chim. Acta 31. 1899—1907. 1/12. 1948. Zürich, Univ., Physikal.-Chem. u. Chem. Inst.) 200.400

G. C. Eltenton, *Die massenspektroskopische Bestimmung freier Radikale*. Die Arbeit stellt in gedrängter Form das Wesentliche einer App. dar, bei dem ein Reaktionsgefäß mit einem Massenspektrographen gekoppelt ist. Werden im Reaktionsraum durch therm. Prozesse oder Flammen-Rkk. Radikale freigesetzt, so werden sie nach der jeweiligen Energiebilanz massenspektrograph. nachgewiesen. CH<sub>2</sub>-Radikale mit verschied. C-Isotopen konnten nebeneinander beobachtet werden bis zu Drucken von 140 mm. Auch in Flammen wurden Radikale beobachtet, wenn CH<sub>4</sub> in O<sub>2</sub>-Atmosphäre verbrannt wurde. Nachgewiesen wurden CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CHO. CH<sub>3</sub>O konnte nicht bestimmt werden, da es massegleich mit O<sub>2</sub> ist. Durch Änderung der Reaktionstemp. konnte der Gang der Radikal-Zus. beobachtet werden. (J. phys. Colloid Chem. 52. 463—69. März 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 287.400

**Choh Hao Li, Kinetik der Reaktionen zwischen Jod und gewissen substituierten Phenolen.**

Wie bei Tyrosin in einer früheren Arbeit des Vf. (C. 1944. II. 1160) werden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der summar. Reaktionsgleichung  $-d(\text{Phenol})/dt = k_2(\text{Phenol})(J_3^-)$  für die Jodisierung von *Glycyltyrosin*, *Tyramin* u. *p-Chlorphenol* in Acetatpuffer bei 25° bei  $p_H = 5,23$  u. 5,65 u. ( $J^-$ )-Konz. von 0,0334 bzw. 0,0408 bzw. 0,0484 bzw. 0,0634 mol. festgestellt. In diesem Konzentrationsbereich (im Gegensatz zu niederen Konz.) ist  $k_2(J^-)^2$  angenähert konstant in jeder Pufferflüssigkeit. Dies folgt auch für konstantes  $p_H$  aus der theoret. über die Reaktionsstufen  $J_3^- \rightleftharpoons J_2 + J^-$  (2),  $J_2 + H_2O \rightleftharpoons HJO + H^+ + J^-$  (3),  $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \rightleftharpoons R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^- + H^+$  (4) u.  $-d(\text{phenol})/dt = k'(\text{phenol})(HJO) + k''(\text{phenolat})(HJO)$  abgeleiteten Gleichung  $k_2 = K_3/(J^-)^2(H^+) \cdot [k'K_3 + k''K_3K_4/(H^+)]$ . Durch Einsetzen der experimentellen  $k'$ - u.  $k''$ -Werte u. der Literaturwerte für  $K_2, K_3, K_4$  ergeben sich für alle vier Phenole  $k_2$ -Werte in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Durch  $k_2 > k_1$  erweist sich das Phenolat-Ion aktiver bzgl. Unterjodiger Säure als das Phenol, u. die Reaktionsgeschwindigkeit des Phenolats steigt an in der Reihe *p-Chlorphenol*, *Tyrosin*, *Glycyltyrosin*, *Tyramin*. Ein Vers. mit *Carbo-benzoxycglutamyltyrosin* bei  $p_H = 5,65$  u. ( $J^-$ ) = 0,0334 bei 25° ergab für  $k_2$  mit 4,24 mehr als den doppelten Wert des Tyrosins. Bei Tyramin wird durch Austausch der  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Gruppe durch Cl die Reaktionsgeschwindigkeit stark gesenkt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1716—17. Mai 1948. Berkeley, Calif.) 332.400

**Neville Smith und J. C. Speckman, Saure Salze von Monocarbonsäuren als  $p_H$ -Standards; Kaliumhydrogenbenzoat und -phenylacetat.** Vff. untersuchten die Verb.  $\text{KH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$  u.  $\text{KH}(\text{C}_6\text{H}_7\text{COO})_2$  auf ihre Eignung zur Herst. von Standardpufferlsgg. hin. Mit Hilfe des tern. isothermen Diagramms für das Syst. Säure-Salz-W. wurden die Löslichkeitsverhältnisse studiert. Das Phenylacetat-Syst. zeigt einen sehr großen Salzeffekt. Die  $p_H$ -Werte (bezogen auf eine Standardskala) der 0,015 mol.  $\text{KH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ -Lsg. u. die der 0,033 mol.  $\text{KH}(\text{C}_6\text{H}_7\text{COO})_2$ -Lsg. wurden bei 20 u. 25° bestimmt. Zum Schluß wird ein bequemes zu handhabender App. für die Verb. der Pufferlsg. mit der gesätt. KCl-Lsg. beschrieben. (Trans. Faraday Soc. 44. 1031—36. Dez. 1948. Derby, Techn. Coll.; Glasgow W 2, Univ., Chem. Dep.) 377.400

**Allan Maccoll, Reaktionsstrukturen von Kohlenwasserstoffen und katalytische Wasserstoffanlagerung.** Infolge der Störung durch ein Atom, mit dem es eine Bindung eingeht, kann ein zweiwertiges C-Atom entstehen, in dem die Spins der *p*-Elektronen entkoppelt sind. Der Begriff der Reaktionsstruktur (2 Elektronen mit freiem Spin) wird auf Äthylen u. auf konjugierte u. arom. Systeme ausgedehnt. Für beliebige Reaktionsstrukturen wird die Energie analyt. dargestellt. Mittels der Diskussion dieses Energieausdrucks gelingt die qualitative Erklärung der relativen Bereitschaft zur katalyt. Hydrierung, was an einer Reihe von Beispielen erläutert wird. Der Begriff der Reaktionsstruktur unterbaut auch theoret. die von PAULING u. SHERMAN (vgl. J. chem. Physics 1. [1933.] 679) bei ihrer Diskussion konjugierter Systeme gemachte Annahme, daß das Prod. umso bereitwilliger gebildet wird, je größer seine thermodynam. Stabilität ist. (Nature [London] 163. 138—39. 22/1. 1949. London W. C. 1, Univ. Coll., Sir William Ramsay and Ralph Forster Laborr.) 283.400

**R. T. Lagemann, John Evans und Newton Underwood, Ultraschallgeschwindigkeit in einigen flüssigen Fluorkohlenstoffen.** Gemessen wurde die Ultraschallgeschwindigkeit (Frequenz 500 000 Cyclen/Sek.) bei 60° in einigen fl. Fluorkohlenstoffen u. einer Reihe von Polymeren von verschied. Molekulargewicht. Es wurde gefunden, daß die vollständige Substitution von H durch F sehr niedrige Werte der Ultraschallgeschwindigkeit zur Folge hatte, die sich der in Gasen gefundenen näherte. So wurde z. B. in *Hexadekafluorheptan* bei 60° eine Schallgeschwindigkeit von nur 444 m/Sek. gefunden. Messungen in dem Temperaturbereich von 20—70° an einigen Verb. ergaben, daß die Ultraschallgeschwindigkeit eine lineare Funktion der Temp. ist. (Physic. Rev. [2] 74. 124. 1/7. 1948. Emory Univ.) 110.400

**H. L. McMurry, V. Thornton und F. E. Condon, Infrarotspektren von Propan, 1-Deuteropropan und 2-Deuteropropan.** Das für Propan erhaltene Infrarotspekt. stimmte im großen u. ganzen mit dem von WU u. BARKER gemessenen überein; nur wurden die von diesen Autoren beobachteten scharfen Banden bei 720 u. 1179  $\text{cm}^{-1}$  nicht gefunden. Es wird angenommen, daß sie nicht dem Propan angehören. Einwandfrei konnte festgestellt werden, daß die Frequenzen bei 748 u. 1052  $\text{cm}^{-1}$  von Bewegungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe herrühren. Diese beiden Banden sind stark verändert im 2-Deuteropropan u. weniger stark im 1-Deuteropropan. (Analytic. Chem. 20. 126. Nov. 1948. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co.) 110.400

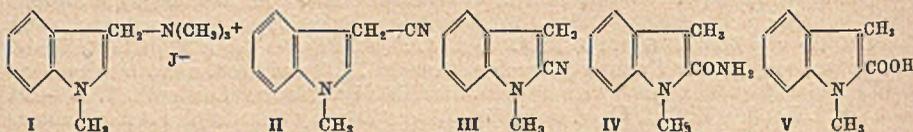
**Earle K. Plyler, Infrarotabsorptionsspektren einiger Benzolderivate.** Es wurden die infraroten Absorptionsspektren einer Reihe von Benzolderivv. im fl. Zustand, haupt-

sächlich im Bereich von 15—38  $\mu$  untersucht. Bei den Unters. wurde ein Thalliumbromid-Jodid-Prisma verwandt. Es wurden die folgenden Banden beobachtet: *Mesitylen* 30,0 u. 36,4  $\mu$ , *Toluol* 28,7  $\mu$ , *Chlorbenzol* 24,1 u. 33,7  $\mu$ , *Brombenzol* 22,2 u. 31,9  $\mu$ , *Jodbenzol* 22,2  $\mu$ , *o-Bromanisol* 22,9, 30,5 u. 35,8  $\mu$ , *p-Bromanisol* 30,8 u. 37,9  $\mu$ . Außerdem wurden noch die Absorptionsspektren von weiteren sechs, Methyl- u. Äthylgruppen enthaltenden Benzolderiv. untersucht. (Analytic. Chem. 20. 1126. Nov. 1948. Washington, National Bureau of Standards.) 110.400

**Lieselott Herforth und Hartmut Kallmann**, *Die Fluoreszenzanregung von festem und flüssigem Naphthalin, Diphenyl und Phenanthren durch  $\alpha$ -Teilchen, schnelle Elektronen und  $\gamma$ -Strahlen*. Die Ausbeuten des Fluoreszenzlichtes von festem, kristallinem *Naphthalin*, *Diphenyl* u. *Phenanthren* bei Anregung mit  $\alpha$ -Teilchen, schnellen Elektronen u.  $\gamma$ -Strahlen werden mittels einer Sekundärelektronenvervielfacherphotozelle gemessen. Sie betragen größenordnungsmäßig bei  $\alpha$ -Strahlen 0,3, 1, 0,6%; für  $\gamma$ -Strahlen 5, 7,5, 11%. Beim Schmelzen geht die Lichtausbeute auf einen verschwindend kleinen Bruchteil zurück, beim Erstarren nimmt sie wieder zu, erreicht aber nur die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Durch Pulverisieren der erstarrten Substanz kann die ursprüngliche physikal. Ausbeute wieder hergestellt werden. Die Ergebnisse werden auf Grund der Theorie des Bändermodells diskutiert. (Ann. Physik [6] 4. 231—45. 1949. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.) 102.400

**Robert G. Parr und Bryce L. Crawford jr.**, *Molekularbahnrechnungen der Schwingungskraftkonstanten*. I. Mitt. *Äthylen*. Als Vorstufe für die theoret. Berechnung gewisser, außerhalb der Ebene liegender Schwingungskraftkonstanten des Bzl. wurden die Energie-niveaus u. die Verdrehungsfrequenz (twisting frequency) des Äthylens nach der Meth. der antisymm. Molekülbahnen berechnet, wobei keine empir. Daten außer den Molekular-dimensionen benutzt wurden; das Sechselektronenproblem wird dadurch zu einem Zweielektronenproblem vereinfacht. (J. chem. Physics 16. 526—32. Mai 1948. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) 110.400

**H. R. Snyder und Ernest L. Eliel**, *Eine allytische Umordnung bei einer Alkylierung durch ein quarternäres Ammoniumsalz*. Bei der Rk. von *1-Methyl-3-dimethylaminomethyl-indolmethyljodid* (I) mit wss. NaCN entsteht neben *1-Methyl-3-indolacetonitril* (II) zu schätzungsweise 10—15% (wegen verlustreicher Reinigung nur 4,3% Ausbeute) *1,3-Dimethyl-2-cyanindol* (III). Letzteres zeigt eine um 36  $\text{cm}^{-1}$  nach kurzen Wellen verschobene Ultrarotabsorption der Cyangruppe, was auf die Wechselwrkg. der letzteren mit einer Ringdoppelbindung hindeutet. Alkal. Hydrolyse von III führte zum zugehörigen Amid (IV), aber nur zu sehr wenig Säure (V). Die für III angenommene Strukturformel wurde durch



Synth. von V u. IV auf unabhängigem, bekanntem Wege u. Vgl. mit den aus III erhaltenen Prodd. bestätigt. Der zu III führende Umlagerungsmechanismus ist einzeln angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1857—60. Mai 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.) 332.400

**J. C. Speakman**, *Krystallstrukturen der sauren Salze einiger Monocarbonsäuren*. Röntgenograph. untersucht wurde die Krystallstruktur von *saurem Kaliumphenylacetat*. Die Krystalle sind monoklin, die Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 28,4 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,50 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,9 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 89,8 \pm 0,3^\circ$ . Raumgruppe ist  $C2/c - J 2/a$ ; die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Eine PATTERSON-Analyse des Rb-Salzes mit Projektion auf die (010)-Ebene ergab angenäherte x- u. y-Koordinaten für die Atome. Eine anschließende FOURIER-Synth. für das K-Salz ergab die genaueren Parameter. Gefunden wurde, daß die  $C-C_6H_5$ -Gruppe in einer Ebene liegt, die ca.  $31^\circ$  gegen die (010)-Ebene geneigt ist; die die  $C-CO_2$ -Gruppe enthaltende Ebene ist in entgegengesetztem Sinne gegen die (010)-Ebene geneigt. Eine H-Bindung zwischen zwei O-Atomen verschied.  $CO_2$ -Gruppen desselben Mol. geht durch das Symmetriezentrum, alle übrigen H-Bindungen sind unsymm. angeordnet. Der O-O-Abstand der zuerst genannten O-Atome beträgt  $2,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Jedes K-Atom liegt auf einer vertikalen zweizähligen Achse u. ist von sechs O-Atomen in einem Abstand von ca.  $2,8 \text{ \AA}$  umgeben, die die Ecken eines verzerrten Oktaeders besetzen. — Eine vorläufige Unters. der Struktur von *saurem Kalium-p-oxycenzoat* ergab weitgehende Übereinstimmung mit der gefundenen Struktur. (Nature [London] 162. 695. 30/10. 1948. Glasgow, Univ., Chem. Dep.) 110.400

C. A. Beevers und F. Stern, *Krystallstruktur von d-Weinsäure*. d-Weinsäure kryst. monoklin-sphenoidal in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>. Die Elementarkörperdimensionen ergaben sich in Übereinstimmung mit ASTBURY (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 102. [1923.] 506) zu  $a = 7,73 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,18 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100^{\circ}17'$ . In dieser Zelle sind 2 Moll. enthalten. Die Struktur wurde durch PATTERSON- u. FOURIER-Analysen festgelegt. Diese so gefundene Struktur stimmt nicht mit der von ASTBURY (vgl. l. c.) vorgeschlagenen überein. Es werden vorläufige Parameter für die Atome angegeben, die jedoch noch verbessert werden sollen. Die gefundene Struktur ist sehr ähnlich der von ROCHELLE-Salz (vgl. BEEVERS u. HUGHES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 177. [1941.] 251; C. 1941. II. 1593); die benachbarten Moll. wurden durch ein Syst. von Wasserstoffbindungen zusammengehalten. (Nature [London] 162. 854. 27/11. 1948. Edinburgh, Univ., Dewar Crystallographic Labor.) 110.400

J. S. Dryden und Willis Jackson, *Dielektrisches Verhalten von Methylpalmitat: Nachweis von Resonanzabsorption*. Bestimmt wurde die komplexe Durchlässigkeit  $\kappa = \kappa' - j\kappa''$  von Methylpalmitat bei Zimmertemp. in dem Frequenzbereich von 50 bis  $3 \cdot 10^{10}$  Cyclen/Sekunde. In dem Spekt. wurden drei Absorptionsgebiete gefunden. Um den Mechanismus zu erklären, werden die folgenden Möglichkeiten betrachtet: n. Gleichstromleitung; anomale Leitung, herrührend von Aggregaten von leitender Verunreinigung; Dipolrelaxation u. das Auftreten einer natürlichen Schwingungsfrequenz der dipolaren Moll. oder Teile dieser Moll. in diesem Frequenzbereich. Die gemessene Gleichstromleitfähigkeit spricht für nicht mehr als 1% des Tieffrequenzwertes von Ag  $\delta$ ; ferner war das Material von solcher Reinheit, daß die zweite Möglichkeit ausgeschlossen werden kann. Was die dritte Möglichkeit anbetrifft, wird darauf hingewiesen, daß, wenn zwei Gleichgewichtstellungen entsprechend entgegengesetzten Dipolrichtungen mit einer Übergangswahrscheinlichkeit p pro Sek. existieren, dann Energieabsorption um die Frequenz  $p/2\pi$  Cyclen/Sek. eintreten wird. Bei Methylpalmitat gibt es zwei solche Möglichkeiten, entsprechend der Rotation des Mol. um seine Achse u. um eine dazu senkrechte Achse. Da die Wahrscheinlichkeit dieses letzteren Rotationstyps klein ist, könnte die zwischen 50 u.  $10^3$  Cyclen/Sek. beobachtete Absorption auf dieser Basis gedeutet werden. Die zweite Absorption kann durch die Rotation des Mol. um seine Achse gedeutet werden. Die mit der dritten, ultrarotfrequenten Absorption zusammenhängende Veränderung von  $k'$  ließ sich als ein Resonanzphänomen identifizieren. Es wird darauf hingewiesen, daß eine Resonanzabsorption in festen Körpern im elektr. Spekt. bisher noch nicht beobachtet worden ist. Methylpalmitat kryst. bekanntlich in Doppelmolekülen. Die Resonanz könnte daher vielleicht bedingt sein durch Schwingungen der Einzelmoll. um eine Achse senkrecht zu ihrer Längserstreckung. (Nature [London] 162. 656. 23/10. 1948. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol., Electrical Engng. Dep.) 110.400

John Shorter und F. J. Stubbs, *Stärke von Chloressigsäuren*. Wenn man die Dissoziationskonstanten von Chloressigsäuren als Maß für die Wirksamkeit der Cl-Atome auf die Gesamtmoll. betrachtet, zeigt sich, daß das 2. Cl-Atom einen größeren Effekt bewirkt als das 1., u. daß das 3. Cl-Atom einen größeren Effekt auf K ausübt als das 2. Mißt man aber die Wrkg. der Cl-Atome am Wechsel der freien Energie ( $-RT \ln K$ ), erweisen sich das 2. u. 3. Cl-Atom weniger wirksam als ihre Vorgänger bei der Substitution. Dann bekommt fortgesetzte Chlorierung den Charakter einer Sättigung. Hierfür läßt sich eine einfache Begründung aus der gegenseitigen Beeinflussung der Cl-Atome in der Molekel geben. (Nature [London] 163. 65. 8/1. 1949. Oxford, Univ., Phys. Chem. Inst.) 381.400

Heikki Suomalainen und Evi Arhimo, *Ein Beitrag zur Bestimmung der niederen Fettsäuren nach der Halbdestillationsmethode*. Nach dem standardisierten Analysenverf. von VIRTANEN u. PULKKI untersuchten Vff. die Abhängigkeit der Halbdestillationswerte verd. wss. Lsgg. der folgenden niederen Fettsäuren von der Konz.: Ameisen- (I), Essig- (II), Propion- (III) u. Buttersäure (IV). Es gilt die Gleichung von WIEGNER für die in jedem Augenblick stattfindende Verflüchtigung kleiner Säuremengen  $dy$  u. Wassermengen  $dx$ :  $dy/dx = k y/x$ , wobei  $y$  der Gewichtsanteil der Säure,  $x$  der des W. in der Lsg. bedeuten;  $k$  ist das Verhältnis der Molekülmenge des Säuredampfes zu derjenigen des Wasserdampfes in jedem Moment der Dest. u. somit auch das Verhältnis der Teildruckänderungen des Säuredampfes zu der des Wasserdampfes. Der Wert von  $k$  u. auch der Halbdestillationswert steigen bei I u. II, deren Halbdestillationswert kleiner als 50% ist, in verd. Lsgg. fortgesetzt mit zunehmender Konz. der Lsgg.; bei III u. IV dagegen, bei denen der Halbdestillationswert schon über 50% beträgt, wächst der Wert von  $k$  bis zu einer bestimmten, verhältnismäßig niedrigen Konz. — bei III 0,2n u. bei IV 0,04n — an, um von da fortan zu sinken. Ein Nomogramm für die Berechnung der Mengenverhältnisse der Säuren in Zweisäuregemischen wird angegeben, von dem die prozentuale Zus. mittels des erreichten

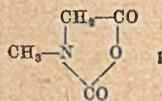
Halbdestillationswertes mit Kenntnis der Komponenten direkt abzulesen ist. (Z. analyt. Chem. 128. 299—303. 1948. Helsinki, Biochem. Abt. des Alkoholuntersuchungslabor.) 311.400

W. P. Mason, W. O. Baker, H. J. McSkimin und J. H. Heiss, *Mechanische Eigenschaften von Flüssigkeiten langkettiger Moleküle bei Ultraschallfrequenzen*. Gemessen wurden die mechan. Eig. von Fl. langkettiger Moll. vom Polyisobutylen Typ mit mittleren Mol.-Gew. von 900—5600 mit Hilfe von Scherwellen u. longitudinalen Wellen im Frequenzbereich des Ultraschalls. Die Scherwellen zeigten, daß sich die Fl. wie MAXWELLSche Fl. vom Relaxationstyp verhalten. Die Viscositätsmessungen in dem Bereich von 14 Kilocyclen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den Viscositätsmessungen nach der Meth. der fallenden Kugel überein. Bei Abnahme der Temp. oder Erhöhung der Frequenz zeigt die Rk. der Fl., daß eine Scherelastizität vom MAXWELLSchen Typ eine Rolle zu spielen beginnt mit einer scherelast. Konstanten von  $5 \cdot 10^8$  Dyn/cm<sup>2</sup> bis zu  $5 \cdot 10^7$ . Die Elastizität nimmt mit fallender Temp. u. mit zunehmender Kettenlänge zu u. stellt einen intermediären Typ dar zwischen dem „eingefrorenen“ Typ der Elastizität u. dem Typ der „kinet. Theorie“. Es wird angenommen, daß dieser Elastizitätstyp auf einer zusammengesetzten Bewegung der Ketten beruht einschließlich gehinderter Rotation innerhalb der Ketten u. einer Wechselwrkg. der Segmente zwischen den Ketten. Bei sehr hohen Frequenzen verschwindet diese zusammengesetzte Bewegung u. die Schersteifigkeit wird sehr hoch. Oberhalb ca. 30 Kilocyclen wird für diese Fl. etwas Scherviscosität durch die Scherelastizität ermäßigt. Bei longitudinalen Ultraschallwellen nimmt von sehr niedrigen bis zu sehr hohen Frequenzen die Geschwindigkeit um ca. 25% zu, während die Verminderung (attenuation) den hohen Wert von 0,7 neper pro Wellenlänge hat bei einer Frequenz, für die die Geschwindigkeit ein Mittel zwischen den zwei Extremen ist. Diese Messungen zeigten, daß eine Relaxation eintritt entweder in der Scherelastizität oder der LAUE-Konstanten, was durch Unterr. zugunsten der Scherelastizität entschieden werden konnte. Die gemessene Kurve Verminderung-Frequenz ist breiter als die einer einzelnen Relaxationsfrequenz u. zeigt darüber hinaus an, daß die Verminderung einen konstanten Wert pro Wellenlänge bei hohen Frequenzen erreicht. (Physic. Rev. [2] 73. 1074—91. 1/5. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 110.400

M. L. Corrin, *Deutung der Röntgenstreuung von Lösungen langkettiger Elektrolyte auf der Grundlage einer kugelförmigen Micelle*. Vf. weist nach, daß es auch unter der Annahme von kugelförmigen Micellen möglich ist, radiale Verteilungskurven für konz. u. verd. Lsgg. langkettiger Elektrolyte zu erhalten, die mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung stehen. Hieraus muß geschlossen werden, daß aus Röntgenmessungen allein eine Unterscheidung zwischen lamellarer u. kugelförmiger Micellstruktur nicht getroffen werden kann. (J. chem. Physics 16. 844—45. Aug. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.) 110.400

J. N. Wilson, *Der Zähigigkeitswert von Linearpolymeren*. Zwischen dem Zähigigkeitswert (intrinsic viscosity) Z u. der Kettengliederzahl n des Linearpolymeren wurde folgende einfache Beziehung gefunden:  $Z = K_1 n / (1 + K_2 n^{\frac{1}{2}})$ . Dieser Ausdruck geht für kleines n in die STAUDINGERsche Viscositätsregel, für großes n in die KUHNsche Beziehung über. (J. chem. Physics 17. 217. Febr. 1949. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 102.400

S. G. Waley und J. Watson, *Die Kinetik der Polymerisation von Carbonsäureanhydriden*. Polymerisation von Sarkosincarbonsäureanhydrid (I) mit Hydroxyl- oder Amino-verb. (II). Vf. nehmen als II das Reaktionsprod. aus I u. Methylamin in Dioxan:  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}(\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_n \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CON} \cdot$



$(\text{CH}_2)_2$ . Die Polymerisation verläuft nach:  $\text{I} + \text{II} \rightarrow x + \text{CO}_2 (k_1)$  u.  $\text{I} + x \rightarrow x + \text{CO}_2^{\frac{1}{2}} (k_2)$ , worin x ein Polymeres ist. Vff. geben

Formel an für die Best. der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  u.  $k_2$ .  $k_2$  ist unabhängig vom Mol.-Gew. des Polymeren für Mol.-Gew. von 500—5000.  $k_2 = 1600 e^{-5,800/RT}$  Liter·Mol<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup>. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2299—2300. Juni 1948. Maidenhead, Berks. England, Courtaulds, Ltd.) 257.400

George A. Boys und James J. Eberl, *Absolute Reaktionsgeschwindigkeit des Tabakmosaikvirus und Vorschlag einer Theorie der Denaturierung*. Unter Anwendung der Theorie der absol. Reaktionsgeschwindigkeiten, die von EYRING u. STEARN (C. 1939. II. 2439) bereits auf die Denaturierung gewisser Proteine angewandt wurde, auf Geschwindigkeitsdaten der Denaturierung von Tabakmosaikvirus (I) (vgl. LAUFFER u. PRICE, C. 1940. II. 216) werden freie Energie u. Entropie der Aktivierung sowie die Aktivierungswärme

der Denaturierung berechnet. Letztere ergibt sich bei  $p_H$  7,05 zu 150 kcal bzw. ca. 4 kcal weniger bei stärkerer Verdünnung. Rechnet man für den Bruch einer Wasserstoffbrückenbindung wie üblich mit 5 kcal, so bedeutet dies den Bruch von ca. 30 Bindungen während der Denaturierung (nach Korrektur für die Dissoziation von Protonen aus den prim. Aminogruppen ca. 25 Bindungen), welche Zahl ident. mit der von MIBSKY u. PAULING (C. 1937. I. 1169) für die Denaturierung von Trypsin erhaltenen ist. Dies überrascht insofern, als das Mol.-Gew. des I über 1000 mal größer ist als das des Trypsins u. ein I-Mol. sicher weit über 10000 Wasserstoffbrückenbindungen enthält (eine Abschätzung führt zu 390000 für völlig symm. Struktur). Die Lsg. von 30 Bindungen sollte keine so grundlegende Änderung der Eigg. verursachen. Es wird daher angenommen, daß die Denaturierung nach einem Kettenmechanismus verläuft, in dessen Primärschritt 25 bis 30 Bindungen gleichzeitig, in den Folgeschritten dagegen jeweils nur einzelne Bindungen gelöst werden. Der Primärschritt könnte in der Öffnung der gefalteten Molekülstruktur u. damit in der Schaffung zweier freier Moleküleenden bestehen, an denen dann die Rk. weiter angreifen kann. Der Einfl. von Denaturierungskatalysatoren wird bei dem vorgeschlagenen Mechanismus qualitativ verständlich. (J. physic. Colloid Chem. 52. 1146—53. Okt. 1948. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, School of Med. and Dentistry, Dep. of Radiation Biol.) 254.400

John D. Ferry, *Mechanische Eigenschaften von Substanzen mit hohem Molekulargewicht. IV. Mitt. Steifheit von Gelatinegelen; Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Molekulargewicht.* (III. vgl. C. 1944. I. 926.) Die Steifheit (rigidity) eines Gelatinegels bei einer gegebenen Temp. nimmt schneller einen konstanten Wert an, wenn man sich der Temp. von unten her nähert als von oben. — Bei einer schwach abgebauten Probe (Mol.-Gew. 45000) ist die Steifheit nahezu proportional dem Quadrat der Konz. bis zu 60 g/Liter. Bei höheren Konz. nimmt sie weniger stark zu. Bei einer stärker abgebauten Probe ist ein stärkerer Anstieg zu beobachten als mit dem Quadrat der Konzentration. — In allen Fällen nimmt die Steifheit mit steigender Temp. ab u. verschwindet bei ca. 30°. — Die Steifheit nimmt mit fallendem Mol.-Gew. ab. — Es wird eine empir. Formel für die Abhängigkeit der Steifheit von der Temp. u. dem Durchschnitts-Mol.-Gew. angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2244—49. Juni 1948. Harvard Med. School, Dep. of Phys. Chem.) 257.400

W. W. Lepeschkin, *Neue Methoden bei der Untersuchung der Proteine und der Wärmewirkung auf dieselben.* Die Messung der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen in Proteinlsgg. erlaubt Rückschlüsse auf das Mol.-Gew. der Proteine (vgl. Kolloid-Z. 105. [1943.] 144). Unterss. nach dieser Meth. zeigten, daß das Mol.-Gew. der Proteine bei verschieden. Temp. nicht konstant ist, sondern daß die Proteinmoll. unter der Einw. der Wärme reversibel polymerisieren oder zerfallen können. Die Hitzedenaturierung besteht aus einer Hydrolyse u. weiteren Denaturierungen. Die alkal. Hydrolyse liefert anders strukturierte Prodd. als die saure. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 111. 107—10. Nov. 1948.) 102.400

G. King und J. A. Medley, *Die Gleichströmeitfähigkeit in gequollenen polaren Polymeren. I. Mitt. Die Elektrolyse des Systems Keratin-Wasser.* Beim Durchgang von Gleichstrom durch einen Keratinfilm, der mindestens 15% W. enthält, wird die dem geflossenen Strom äquivalente Menge H<sub>2</sub> entwickelt. Dies wird als Beweis für das Vorliegen von Ionenleitung in diesen Systemen angesehen. (J. Colloid Sci. 4. 1—7. Febr. 1949. Leeds, England, Wool Ind. Res. Ass.) 102.400

G. King und J. A. Medley, *Die Gleichstromleitfähigkeit in gequollenen polaren Polymeren. II. Mitt. Der Einfluß der Temperatur und der adsorbierten Salze auf die Gleichstromleitfähigkeit polarer polymerer Adsorbatsysteme.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Leitfähigkeit u. der Einfl. von Temp. u. imprägnierender Salze auf sie an Keratin, Gelatine u. Nylon mit W. u. Ameisensäure als Adsorbens gemessen. Die Meßergebnisse können durch die BJERUMSche Beziehung der Ionendissoziation (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 9. [1926.] 2) erklärt werden. (J. Colloid Sci. 4. 9—18. Febr. 1949. Leeds, England, Wool Ind. Res. Ass.) 102.400

A. Distèche, *Die Verwendung von Löslichkeitskurven bei veränderlichem  $p_H$  und konstanter Ionenkonzentration bei der Fällung und Krystallisation von Proteinen.* Vi. konnte zeigen, daß sowohl die Fällung als auch die Ausldg. guter Krystalle bei Eiweißkörpern stark abhängig ist von dem  $p_H$  der Lsg. sowie von einer gleichmäßigen Konz. innerhalb der Lösung. (Nature [London] 161. 130—31. 24/1. 1948. Liège, Univ., Labor. de Biologie générale.) 160.400

Carlhetrich Wolpers, *Kollagenquerstreifung und Hitzeschrumpfung.* Die Querstreifung fibrillärer Proteine kann durch die Elektronenmikroskopie einer genaueren morpholog.

Analyse unterworfen werden. Die *Kollagen-Querstreifung* ist unabhängig voneinander von HALL, JAKUS u. SCHMITT (J. Amer. chem. Soc. 64, [1942.] 1234) u. von WOLPERS (Klin. Wschr. 21 [1943.] 624) aufgefunden worden, wonach die Strukturperiode des Kollagens aus einem schattendichten, dunklen Abschnitt (A- bzw. D-Teil) u. einem durchstrahlbaren, hellen Abschnitt (B- bzw. H-Teil) besteht. Infolge der Unterteilung des dunklen D-Teiles wird von einem Scheibenstadium (Normalzustand) u. von einem Lamellenstadium der Kollagenstreifung gesprochen (WOLPERS). Unter n. Spannungsverhältnissen verhält sich die Ausdehnung des D-Teiles zu der des H-Teiles wie 3 : 2. Die  $\delta$ -Scheiben sind nach Osmiumbehandlung in Faserrichtung 110—130 Å breit, die durch Längspaltung der  $\delta$ -Scheiben entstehenden  $\delta$ -Lamellen messen auf elektronenmkr. Bildern 50—80 Å. VI. versucht, das Verh. der Kollagenquerstreifung bei der durch *Hitzeschrumpfung* verursachten therm. Verleinerung der Fibrillen zu ermitteln. — *Methode*: Frische Rindersehnen werden nach kurzer Wässerung bei 75° mit 1%ig. Osmiumtetroxydls. behandelt. Gefriermikrotomschnitte davon werden dann in wss. Suspension durch Ultraschall dispergiert. Entfernung der Grundsubstanz u. der Salze erfolgt durch Zentrifugieren. Aus dem Bodensatz erhält VI. in bekannter Weise die Präpp. für das Elektronenmikroskop. Außerdem werden noch Rindersehnen mit mechan. oder chem. gehinderter Hitzeschrumpfung untersucht. — Die Verss. zeigen, daß die Hitzeschrumpfung des Kollagens mit der *Zerstörung der Querstruktur* gedeutet werden muß. Die  $\delta$ -Scheiben, die das Molekulargefüge der Fibrille in seiner kristallinen, hohen Ordnung zusammenhalten, sind der wesentlichste Bestandteil der Querstreifung. Sie scheinen wirkliche Scheiben u. keine Ringe zu sein u. durchdringen den Fibrillenquerschnitt gleichmäßig. Die  $\delta$ -Scheiben sind nicht dicker, sondern dichter als die übrigen Teile der Kollagenstruktur. Die besondere D. dieser Struktur verursacht die auffallende Intensität des Schattens der  $\delta$ -Scheiben im elektronenmkr. Bild, die durch Os oder W noch erhöht werden kann. Als Ursache wäre die Anhäufung bestimmter, seltener Aminosäuren des Kollagens oder eine bisher unbekannt gebliebene Substanz, die als Kittsubstanz wirkt, denkbar. Der bemerkenswert hohe Spannungszustand wird von den  $\delta$ -Scheiben fixiert, so daß sich bei Schädigung dieser Scheiben diese Spannung ausgleichen kann. Jedoch lassen sich geschädigte u. zerstörte  $\delta$ -Scheiben nicht wiederherstellen. VI. unterscheidet bei der Hitzeschrumpfung des Kollagens eine *präparative* u. eine *irreversible* Phase. Das Ergebnis der Hitzeschrumpfung ist ein fibrilläres Netzwerk mit regellos verteilten Überresten der  $\delta$ -Strukturen. Zur Herst. von Leim oder Gelatine muß dieses Filzwerk aus geschrumpften Fibrillen durch zusätzliche chem. Maßnahmen in Einzelteile aufgelöst werden. In einer Anmerkung bei der Korrektur wird darauf verwiesen, daß SCHMITT, HALL u. JAKUS (J. cellular. comparat. Physiol. 20, [1942.] 11) jedoch bei Unters. über das gleiche Problem im Gegensatz zu den Befunden des VI. bei der Hitzeschrumpfung keine wesentliche Veränderung der Querstreifung feststellen konnten. (Biochem. Z. 318, 373—83, 1948, Berlin, Siemens u. Halske A. G., Labor. für Übermikroskopie.) 248.400

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

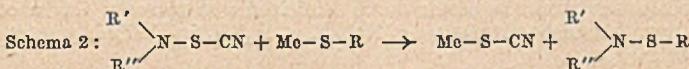
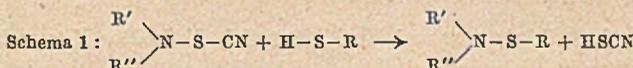
**Hans Feichtinger und Josef Moos, Über die Chlorierung des Dimethylsulfids.** Aus *Dimethylsulfid* (I) entsteht bei der Chlorierung im diffusen Tageslicht *Tetrachlordimethylsulfid* (II) (vgl. auch HALLSTEIN, D. R. P. 418 603, 417 970; C. 1925. II. 1795; 1926. I. 226); dieses liefert bei der Hydrolyse *Trithioformaldehyd* (III):  $C_2H_2Cl_4S + 2H_2O \rightarrow \frac{1}{3}(CH_2S)_3 + CO_2 + 4HCl$ . Die weitere Chlorierung von II unter Bestrahlen mit Hg-Licht oder durch laufendes Einbringen von Spuren von Diazomethan ergab über Hexachlor- u. Pentachlordimethylsulfid, deren Reindarst. an der Bldg. azeotroper Gemische mit  $CCl_4$  u. Zerfall durch Bestrahlung u. Wärme scheiterte, als Zerfallsprodd. *Thiophosgen*, *Chlf.* u.  $CCl_4$ :  $Cl_2 \cdot C \cdot S \cdot CHCl_2 \rightarrow CSCI_2 + CHCl_3$ ;  $Cl_2 \cdot C \cdot S \cdot CCl_2 \rightarrow CSCI_2 + CCl_4$ . Ein Teil des gebildeten  $CSCI_2$  wird im Verlauf der Chlorierung zu *Perchlormethylmercaptan* chloriert, das unter den Chlorierungsbedingungen in  $CCl_4$ ,  $CSCI_2$  u. Schwefelmonochlorid zerfällt bzw. zu  $CCl_4$  u. Schwefeldichlorid weiterchloriert wird.

**Versuche**: II,  $C_2H_2Cl_4S$ , aus I (erhalten aus Dimethylsulfat u.  $K_2S$ ) durch Chlorieren bei 0° unter HCl-Entw., blaßgelbes Öl von campherähnlichem Geruch,  $Kp_{-760}$  180°,  $Kp_{-300}$  158,2°,  $Kp_{-18}$  82°,  $nd^{20} = 1,5426$ ,  $D_4^{20} = 1,6286$ ; Ausbeute 78%. — *symm. Dichlordimethylsulfid*,  $C_2H_4Cl_2S$ , nach BLOCH u. HÖHN (Ber. dtsch. chem. Ges. 55, [1922.] 53) unter Verwendung von Paraformaldehyd,  $Kp_{-760}$  156,5°,  $Kp_{-300}$  127,8°,  $Kp_{-10}$  47°,  $nd^{20} = 1,5313$ ,  $D_4^{20} = 1,4116$ ; liefert analog 83% II. — III,  $C_3H_6S_3$ , aus II in sd. W. unter Luftausschluß als Nd. neben  $CO_2$ . — Durch Einleiten von  $Cl_2$  in II bei 20—25° unter Bestrahlen mit Hg-Licht entsteht ein Prod., das durch Dest. in Fraktion I,  $Kp_{-760}$  72—74°, bestehend aus  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  u.  $CSCI_2$ , Fraktion II,  $Kp_{-760}$  172—193°, bestehend aus  $Cl_2CSCI_2$ ,  $S_2Cl_2$  u. II, u. Fraktion III,  $Kp_{-760}$  196—224°, getrennt werden konnte. Fraktion III, die

nicht ohne Zers. erhalten werden konnte, war durch Zerfall von perchloriertem I entstanden, dessen Existenz im Chlorierungsgemisch nachgewiesen werden konnte, wenn die niedrigst. Reaktionsprodd. vorher unter niedrigem Druck abgosaugt wurden. Der hohe Cl Geh. der Fraktion vom Kp.<sub>0,1</sub> 38° deutete auf ein azeotropes Gemisch von *Hexachlor-dimethylsulfid* u. CCl<sub>4</sub> (1:10). — Die Chlorierung von Cl<sub>2</sub>CSCl, vom Kp.<sub>760</sub> 146—148°, bei 25° unter Bestrahlen mit Hg-Licht liefert CCl<sub>4</sub> u. SCl<sub>2</sub>. (Chem. Ber. 81. 371—75. Okt. 1948. Hannover, Deutsches Inst. für Mineralölforsch.) 179.510

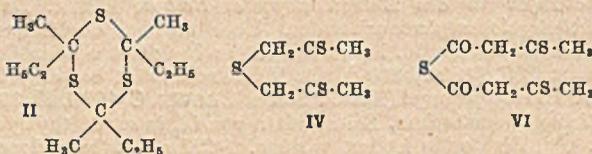
Louis Peyron und Jacqueline Laplaine, *Neue Methode der Synthese von primären Sulfensäureamiden*. Einige bekannte Sulfensäureamide wurden dargestellt in Ae. aus Thio-cyanamiden (I) u. Pb- bzw. Hg-Mercaptiden oder den freien Thiolen. I wurden in der Kälte

in Ae. aus Aminen, die in Rkk. nach Schema 1 zugleich zur Entfernung der HSCN dienten, u. Pb(SCN)<sub>2</sub> in Ggw. von Br<sub>2</sub> erhalten.



Versuche: *tert. Butylsulfensäurepiperidid* (vgl. RHEIN-BOLDT, C. 1939. II. 1858) aus *tert.* (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub>Hg u. Piperidin, (Me =  $\frac{1}{2}$ Pb<sup>··</sup> bzw.  $\frac{1}{2}$ Hg<sup>··</sup>) 69% ig. Ausbeute, Kp.<sub>5</sub> 70°. *tert.* C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SNMe<sub>2</sub>, aus *tert.* (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub>Hg + Me<sub>2</sub>NH, 65% ig. Ausbeute, Kp.<sub>80</sub> 55°. *tert. Butylsulfensäureisopropylamid*, aus *tert.* (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub>Hg + iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, 72% ig. Ausbeute, Kp.<sub>85</sub> 82°. *tert. Butylsulfensäurebenzylamid*, aus *tert.* (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub>Hg + Benzylamin, Kp.<sub>70</sub> 85° (Zers.). *n-Butylsulfensäure-diäthylamid*, aus n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-SH + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, 55% Ausbeute, Kp.<sub>80</sub> 120°. *Thioglykolsäuresulfensäurepiperidid*, aus (HOOCCH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Hg + Piperidin, 15% Ausbeute, Kp.<sub>30</sub> 60°. Bei den Rkk.: HOOCCH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Hg oder (CH<sub>2</sub>O——S)<sub>2</sub>Pb + iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O——SH + Piperidin u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHSH + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH oder Piperidin wurden Disulfide erhalten. Das aus *tert.* (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub>Hg + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> gebildete Öl zers. sich bei 50° unter 0.1 mm. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 132—33. 12/7. 1948.) 341.518

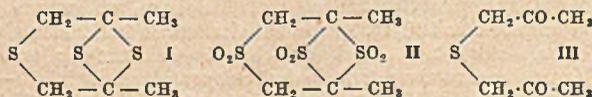
Herbert Brintzinger und Hans-Werner Ziegler, *Notiz über Thioketone*. Durch gleichzeitige Einw. von HCl u. H<sub>2</sub>S auf *Methyläthylketon* (I) entsteht *Thiomethyläthylketon*, das sich unter den Reaktionsbedingungen zu *Tris-[thiomethyläthylketon]* (II) trimerisiert. Analog wird beim *Monochloraceton* (III) nicht nur der Ketosauerstoff durch S ersetzt, sondern durch die weitere Einführung eines 2. S-Atoms *Bis-thioacetonysulfid* (IV) gebildet. *Diketen* (V) liefert unter den gleichen Bedingungen über das mit HCl zunächst entstehende β-Ketobuttersäurechlorid *β-Thio-butanthiolsäureanhydrid* (VI). — II, IV u. VI sind äußerst übelriechende Fll.; VI besitzt einen fäkalartigen Geruch.



Versuche: II. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>S<sub>3</sub>, aus I in konz. HCl durch Einleiten von H<sub>2</sub>S unter starker Kühlung, Kp.<sub>175</sub> 238°, D.<sub>20</sub> = 1,03, zers. sich leicht bei höheren Temp.; ist bei -25° noch flüssig. — IV. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>, aus III durch Einleiten von HCl u. H<sub>2</sub>S, gelbes Öl. Kp.<sub>23</sub> 100—102°, D.<sub>20</sub> = 1,203. — VI. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Eintropfen von V in konz. HCl u. anschließendem Einleiten von H<sub>2</sub>S unter Köhlen mit einer Kältemischung; aus CCl<sub>4</sub> Krystalle, F. 70°. (Chem. Ber. 81. 380—81. Okt. 1948. Jena, Univ., Inst. für techn. Chemie.) 179.603

Horst Böhme und Erich Schneider, *Notiz über Thioketone. Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von H. Brintzinger und H. W. Ziegler*. Das von BRINTZINGER u. ZIEGLER (vgl. vorst. Ref.) beschriebene Einwirkungsprod. von HCl u. H<sub>2</sub>S auf Monochloraceton der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub> ist mit dem in der gleichen Weise von Vff. (vgl. C. 1942. II. 1679) dargestellten 2,6-Dimethyl-[2,6-endo-sulfido]-

äthian-(1,4) (I) identisch. Die Konst. des I konnte durch Permanganatoxydation zu dem Trisulfon II u. durch einen opt. Vgl. mit Diacetonysulfid (III) bestätigt werden. (Chem. Ber. 82. 208—09. Mai 1949. Marburg/Lahn, Univ., Pharmazeut.-Chem. Inst.) 179.603

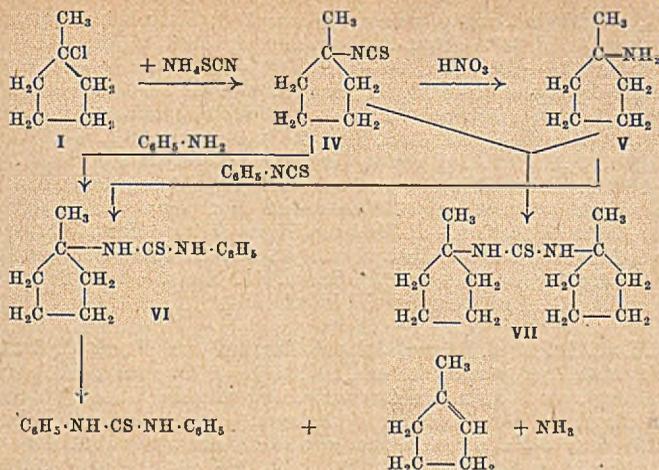


G. F. Hennion und Charles F. Raley, *Die Reaktion von tert.-Butylmagnesiumchlorid mit Äthylloxalat*. Vff. haben erneut (vgl. auch EGOROVA, J. Russ. Physik.-Chem. Soc. 41. [1909.] 1454) die Rk. zwischen *tert. Butyl-MgCl* u. *Äthylloxalat* bei verschiedener Versuchsmethodik untersucht. Die früheren Ergebnisse konnten nicht bestätigt werden; als Reaktionsprodd. wurden gefunden: *tert. Butylglykolsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>5</sub> 118°, F. 85 bis 86°; deren *Äthylester*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (I), Kp.<sub>5</sub> 53°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4210, D.<sup>25</sup> = 0,9661; *Di-tert.-butylglykolsäureäthylester*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>3,5</sub> 70°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4431, D.<sup>25</sup> = 0,9525; *Di-tert.-butylpivaloylcarbinol* (?), C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, F. 113—113,5° u. bei allen Darstellungsarten *Isobutylen*. Aus I u. 2.4-Dinitrophenylhydrazin entstand, wahrscheinlich unter Oxydation am α-C-Atom, ein *Deriv.* vom F. 166°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 865—66. Febr. 1948. Notre Dame, Ind., Univ.) 218.679

Herbert Brintzinger und Karl Pfannstiel, *Notiz über Nitrosoalkylcarbaminsäureester*. Die Darst. einiger neuer Carbaminsäureester u. ihre Überführung in die entsprechende Nitrosocarbaminsäureester durch Einleiten von nitrosen Gasen oder mit HNO<sub>2</sub>, die in Ggw. der Carbaminsäure aus NaNO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Freiheit gesetzt worden war, wird beschrieben.

Versuche: *N-Methylcarbaminsäuremethylester*, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, aus Chlorameisensäuremethylester u. Methylaminchlorhydrat in W. mit 8nNaOH, Kp.<sub>17</sub> 68°. — *Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester*, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Letztgenannten in Ae. durch Einleiten von Stickoxyden, gelbliche Fl., Kp.<sub>15</sub> 60°, D.<sup>20</sup> = 1,2. — *Nitrosomethylcarbaminsäure-β-chloräthylester*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus dem analog bei 0° erhaltenen Ester mit NaNO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0—5°, lachsrotes Öl, Kp.<sub>2</sub> 66°, D.<sup>20</sup> = 1,323. — *N-Äthylcarbaminsäure-β-chloräthylester*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus Chlorameisensäure-β-chloräthylester u. Eis durch Einleiten von Äthylamin, Kp.<sub>2</sub> 83°, D.<sup>20</sup> = 1,20. — *Nitrosoäthylcarbaminsäure-β-chloräthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus dem Letztgenannten in Ae. mit Eis, NaNO<sub>2</sub> u. 4n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lachsrote Fl., Kp.<sub>2</sub> 85°, D.<sup>20</sup> = 1,288. — *N-[β-Chloräthyl]-carbaminsäuremethylester*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl, unter Verwendung von β-Chloräthylaminchlorhydrat in Ggw. von Pyridin, Kp.<sub>5</sub> 85°, D.<sup>20</sup> = 1,233. — *N-[β-Chloräthyl]-nitrosocarbaminsäuremethylester*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, mit NaNO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lachsrotes, obstartig riechendes Öl, Kp.<sub>1,5</sub> 50°, D.<sup>20</sup> = 1,323; beim Behandeln mit Lauge bildet sich offenbar *Chlordiazoäthan*. — *N-[β-Chloräthyl]-carbaminsäure-β-chloräthylester*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, aus PAe. oder CCl<sub>4</sub> Krystalle, F. 36°. — *[β-Chloräthyl]-nitrosocarbaminsäure-β-chloräthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rosafarbenes Öl, Kp.<sub>1</sub> 122°. D.<sup>20</sup> = 1,422; spaltet bei der Dest. leicht NO ab. (Chem. Ber. 81. 378—80. Okt. 1948. Jena, Univ., Inst. für techn. Chemie.) 179.1051

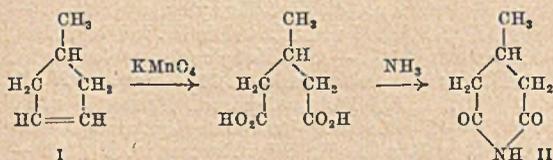
Garson A. Lutz, Arthur E. Bearse, John E. Leonard und Frank C. Croxton, *Untersuchungen in den Methylcyclopentan-Reihen*. I. Mitt. *Darstellung und Reaktionen von Methylcyclopentylmonochloriden*. Über die bei der Chlorierung von *Methylcyclopentan* entstehenden Prodd. ist bereits früher berichtet worden (MARKOWNIKOFF, Liebigs Ann. Chem. 307. [1899.] 360 u. a.). Vff. fanden, daß bei der Chlorierung mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Ggw. von Lauroylperoxyd (KHARASCH u. BROWN, C. 1939. II. 3047) 64% Monochloride u. 27% Dichloride entstehen. Beim Leiten von Cl<sub>2</sub> in sd. Methylcyclopentan konnten 74% Mono- u. 9% Dichloride isoliert werden. *1-Chlor-2-methylcyclopentan* (II) u. *1-Chlor-3-methylcyclopentan* (III) lassen sich aus den entsprechenden Alkoholen mit PCl<sub>5</sub> gewinnen. Durch Anlagerung von HCl an *1-Methylcyclopentan* (s. folgendes Ref.) bilden sich quantitative Mengen von *1-Chlor-1-methylcyclopentan* (*tert.-Methylcyclopentylchlorid*) (I). Bei der alkal. Hydrolyse von I konnten 70—75% Methylcyclopentanol u. geringe Mengen *tert.-Methylcyclopentan*, bei der sauren Hydrolyse 75—78% des Olefins isoliert werden. I gibt bei der Umsetzung mit Thiocyanaten *tert. Methylcyclopentylisothiocyanat* (IV), das mit HNO<sub>2</sub> in *tert.-Methylcyclopentylamin* (V) übergeht. Aus IV u. Anilin sowie aus V u. Phenylisothiocyanat entsteht *N-Phenyl-N'-(tert.-methylcyclopentyl)-thioharnstoff* (VI) u. aus IV u. V *N,N'-Bis-(tert.-methylcyclopentyl)-thioharnstoff* (VII). VI zerfällt beim Erhitzen auf 150° in *N,N'*-Diphenylharnstoff, *1-Methylcyclopentan* u. NH<sub>3</sub>; *sek.-Methylcyclopentylchloride* reagieren mit NaSCN unter Bldg. von *sek.-Methylcyclopentylthiocyanaten* (Ausbeute 55%), die bei der Oxydation in Sulfonsäuren übergehen. Durch Umsetzung von *tert.-Methylcyclopentylchloriden* mit Thioharnstoff wurde *S-tert.-Methylcyclopentylthiuroniumchlorid* in 92% ig. Ausbeute erhalten. Beim Erhitzen von I mit Phenol auf 150° (ohne Katalysator) bildet sich das bereits bekannte *p-(tert.-Methylcyclopentyl)-phenol*; mit Kresolen entstehen *tert.-Methylcyclopentylkresole* in 80—85% ig. Ausbeute. Thiophenol u. I ergeben 68% *tert.-Methylcyclopentylsulfid*. Bzl., Toluol u. Xylol lassen sich mit I in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> alkylieren. Durch Erhitzen der *sek.-Chloride* mit wasserfreiem Na-Acetat konnten *sek.-Methylcyclopentylacetate* (Ausbeute 37%) dargestellt werden, die sich zu *sek. Methylcyclopentanolen* verseifen lassen. (Ausbeute 90%).



Versuche:  $\beta$ -Methyladipinsäure, aus 4-Methylcyclohexanol nach VOGEL (J. chem. Soc. [London] 1931. 907; Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 18); Ausbeute 70–75%. — 3-Methylcyclopentanon, aus vorst. Verb. in Ggw. von  $\text{BaCO}_3$  bei 285°; Ausbeute 70–75%. — 3-Methylcyclopentanol, aus vorst. Verb. bei der Red. mit  $\text{H}_2$  in Ggw. von RANEY-Ni bei 100° unter 119 at. Kp.<sub>760</sub> 149–150°; Ausbeute fast quantitativ. — 1-Chlor-3-methylcyclopentan,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ , aus vorst. Verb. u.  $\text{PCl}_5$  in Ae., Kp.<sub>125</sub> 74–76°,  $D_4^{20} = 0,966$ ,  $n_D^{20} = 1,4489$ ; Ausbeute 60%. — 2-Carbäthoxycyclopentanon, nach Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 19; Ausbeute 80%. — 2-Carbäthoxy-2-methylcyclopentanon, aus der Na-Verb. der vorst. Verb. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in Bzl. (LINSTEAD. J. chem. Soc. [London] 1934. 940), Kp., 97–100°,  $n_D^{20} = 1,4464$ ; Ausbeute 77%. — 2-Methylcyclopentanon, aus vorst. Verb. beim Kochen mit 4n HCl (VAN RYSELBERGE, (Bull. Soc. chim. Belgique 35. [1926.] 311), Kp. 139 bis 142°,  $n_D^{20} = 1,4344$ ; Ausbeute 82%. — 2-Methylcyclopentanol, aus vorst. Verb. bei der Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni, Kp. 147–148°,  $n_D^{20} = 1,4510$ . — 1-Chlor-2-methylcyclopentan, aus vorst. Verb. u.  $\text{PCl}_5$  in Ae., Kp.<sub>125</sub> 70–72°,  $D_4^{20} = 0,966$ ,  $n_D^{20} = 1,4477$ . — Beim Kochen von Methylcyclopentan mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  u. Lauroylperoxyd entstehen 84% Methylcyclopentylmonochloride u. 27% Dichloride. Beim Leiten von  $\text{Cl}_2$  in sd. Methylcyclopentan (12 Stdn. bei 122°) werden 73,7% Methylcyclopentylmonochloride,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ , u. 9% Dichloride gebildet. — 1-Chlor-1-methylcyclopentan (I) beim Sättigen von 1-Methylcyclopentan mit HCl bei 0°, Kp.<sub>125</sub> 67°,  $D_4^{20} = 0,968$ ,  $n_D^{20} = 1,4477$ . — 1-Methylcyclopentan liefert mit konz. HCl 86% tert.-Chloride. — tert.-Methylcyclopentylchlorid (I) wird durch wss. CaO bei 35° hydrolysiert unter Bldg. von 15% 1-Methylcyclopentan (Kp.<sub>760</sub> 75°) u. 75% tert.-Methylcyclopentanol (F. 35–36°, Kp.<sub>760</sub> 132–133°). Durch W. erfolgt Hydrolyse unter Bldg. von 75% tert.-Methylcyclopentan u. 5% tert.-Methylcyclopentanol. — tert.-Methylcyclopentylisothiocyanat (IV),  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}$ , aus I u.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in W. bei 70°, Kp.<sub>30</sub> 99–101°,  $D_4^{20} = 1,005$ ,  $n_D^{20} = 1,5200$ ; Ausbeute 71%. — tert.-Methylcyclopentylamin (V), aus vorst. Verb. bei der Oxidation mit  $\text{HNO}_3$ ; p-Nitrobenzamid, F. 112–113°. — N,N'-Bis[tert.-methylcyclopentyl]-thioharnstoff (VII),  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$ , aus äquimol. Mengen V u. IV beim Erwärmen, Krystalle aus A., F. 120°. — N-Phenyl-N'-[tert.-methylcyclopentyl]-thioharnstoff (VI),  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ , aus äquimol. Mengen IV u. Anilin beim Erwärmen, F. 116°. — Beim Erhitzen von IV mit Anilin auf 150–180° bilden sich tert.-Methylcyclopentenen u. symm. Diphenylthioharnstoff. — sek.-Methylcyclopentylthiocyanat,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}$ , aus sek.-Methylcyclopentylchloriden beim Kochen mit NaSCN in Cellosolve, Kp.<sub>30</sub> 105–130°,  $D_4^{20} = 1,018$ ,  $n_D^{20} = 1,5005$ ; Ausbeute 55%. Liefert bei der Oxidation mit konz.  $\text{HNO}_3$  Sulfonsäuren. — S-tert.-Methylcyclopentylthiuroniumchlorid,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{ClS}$ , aus I u. Thioharnstoff in sd. 95%ig. A., F. 136–137°; Ausbeute 92%. Liefert bei der Hydrolyse mit 6%ig. wss. NaOH tert.-Methylcyclopentylthiol (Kp.<sub>760</sub> 133–135°; 2,4-Dinitrochlorphenylthioether, F. 74°) u. Dicyandiamid,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  (F. 206°). — p-[tert.-Methylcyclopentyl]-phenol, aus I beim Erhitzen mit Phenol auf 130–150°, Krystalle aus PAe., F. 94–95°; Ausbeute fast quantitativ. — p-[tert.-Methylcyclopentyl]-o-kresol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ , aus I u. o-Kresol bei 120°, zähe Fl., Kp.<sub>3,4</sub> 113–115°,  $D_4^{20} = 1,0277$ ,  $n_D^{20} = 1,5445$ . — p-[tert.-Methylcyclopentyl]-m-kresol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ , aus I u. m-Kresol bei 120°, Kp.<sub>1,6</sub> 117–120°,  $D_4^{20} = 1,0230$ ,  $n_D^{20} = 1,5433$ . — p-[tert.-Methylcyclopentyl]-p-kresol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ , aus I u. p-Kresol bei 120°, Krystalle aus PAe., F. 45°, Kp.<sub>1,2</sub> 110°. — tert.-Methylcyclopentylbenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ , aus I u. Bzl. bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  bei 10°, Kp.<sub>10</sub> 94–95°,  $D_4^{20} = 0,9446$ ,  $n_D^{20} = 1,5241$ ;

Ausbeute 37%. — *Bis*-[*tert*-methylcyclopentyl]-benzol, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Krystalle aus A., F. 94°. — *tert*-Methylcyclopentyltoluol, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>, aus I u. Toluol in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> bei 130—135°, Kp.<sub>g</sub> 99—101°, D<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9383, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5219; Ausbeute 71%. — *tert*-Methylcyclopentylxytol, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>, aus I u. m-Xylol bei Ggw. von FeCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>g</sub> 114 bis 117°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5220; Ausbeute 52%. — *tert*-Methylcyclopentylphenylsulfid, beim Erhitzen von I mit Thiophenol auf 130°, Kp.<sub>g</sub> 115°; Ausbeute 86%. — *tert*-Methylcyclopentylphenylsulfon, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Essigsäure, F. 85—86°. — Beim Erhitzen von sek.-Methylcyclopentylchloriden mit wasserfreiem Na-Acetat unter Druck auf 175° entstehen *Methylcyclopentene* (Kp.<sub>755</sub> 65—75°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4270; Ausbeute 55%) u. *sek*-Methylcyclopentylacetate (Kp.<sub>748</sub> 157—173°. D<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,952, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4298), die bei der alkal. Hydrolyse *sek*-Methylcyclopentanole (Kp.<sub>733</sub> 144 bis 147°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4479; Ausbeute 90%) liefern. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4135—38. Dez. 1948. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.) 117.1135

Garson A. Lutz, Arthur E. Bearse, John E. Leonard und Frank C. Croxton, *Untersuchungen in den Methylcyclopentan-Reihen*. II. Mitt. *Dirstellung und Reaktionen von Methylcyclopentenen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Im Zusammenhang mit einer Unters. über Methylcyclopentan wurde die Darst. der isomeren Methylcyclopentene studiert. Dabei wurde gefunden, daß die dem *4*-Methylcyclopenten zugeschriebenen physikal. Konstanten (ZELINSKY, Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 2491; 66. [1933.] 479; MOUSSERON, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. [1946.] 213) unrichtig sind. Die Darst. von *1*-Methylcyclopenten durch Abspaltung von W. aus *1*-Methylcyclopentanol ist bereits ZELINSKY (Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 2683) u. CHAVANNE (Bull. Soc. chim. Belgique 37. [1928.] 141) gelungen. Das in der vorangehenden Mitt. beschriebene, aus Methylcyclopentan erhaltene Monochlorid-Gemisch wurde durch Dehydrochlorierung in ein Gemisch isomerer Methylcyclopentene übergeführt. Nur das *tert*. Olefin reagiert mit HCl, u. die Abtrennung des *tert*. Chlorids von den *sek*. Methylcyclopenten läßt sich leicht durch Dest. bewirken. Aus dem *tert*. Chlorid entsteht durch Dehydrochlorierung nur *1*-Methylcyclopenten. *1*-Methylcyclopentanol gibt beim Erwärmen mit wenig J<sub>2</sub> in 89%ig. Ausbeute *1*-Methylcyclopenten. *2*-Methylcyclopentanol läßt sich durch Dehydratisierung über aktiviertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in *1*-Methylcyclopenten u. *3*-Methylcyclopenten (Mol-Verhältnis ca. 3:1) überführen. Die Abspaltung von W. aus *3*-Methylcyclopentanol ist bereits mehrfach beschrieben worden (ZELINSKY, l. c.; MOUSSERON, l. c.; VOGEL, C. 1939. I. 373). Das von MOUSSERON neben einem bei 65° sd. Methylcyclopenten erhaltene u. von ihm als *4*-Methylcyclopenten angesprochene Deriv. vom Kp. 75° wird auf Grund der Umsetzung mit HCl zu *1*-Chlor-*1*-methylcyclopentan als *1*-Methylcyclopenten erkannt. Die Dehydratisierung von *3*-Methylcyclopentanol mit aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. die Dehydrochlorierung von *3*-Methylcyclopentylchlorid mit Chinolin ergaben ausschließlich das bei 65° sd. Methylcyclopenten, das auf Grund des Übereinstimmens der physikal. Daten mit dem von CRANE, BOORD u. HENNE, C. 1947. 27) beschriebenen *3*-Methylcyclopenten mit diesem ident. zu sein schien. Da aber bei der Oxydation der bei 65° sd. Fraktion mit KMnO<sub>4</sub> *β*-Methylglutarsäure entsteht, die durch Überführung in *β*-Methylglutarimid (II) identifiziert werden konnte, dürfte in ihr *4*-Methylcyclopenten



vorgelegen haben, das in bezug auf seinen Kp., Refraktionsindex u. D. weitgehend dem *3*-Methylcyclopenten ähnelt. Durch Zugabe von Cl<sub>2</sub> u. Br<sub>2</sub> zu einem Gemisch von *3*- u. *4*-Methylcyclopenten erhält man in guter Ausbeute die gesätt. Dihalogenide, während *tert*. Methylcyclopenten mit Cl<sub>2</sub> ein Gemisch von Trichloriden, Dichloriden u. *1*-Chlor-*1*-Methylpentan liefert. Beim Behandeln von *sek*. Methylcyclopenten mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in HCO<sub>2</sub>H wurden in 70%ig. Ausbeute die entsprechenden Glykole gebildet. *tert*-Methylcyclopenten ergab *tert*-Methylcyclopentenglykolmonoformial, das mit wss. NaOH zu 58% in *1*-Methyl-*trans*-cyclopentandiol-(1.2) u. geringe Mengen *2*-Methylcyclopentanon u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 58%ig. Ausbeute in *2*-Methylcyclopentanon überführbar ist. Durch Oxydation von *tert*-Methylcyclopenten mit 35%ig. HNO<sub>3</sub> entsteht Oxalsäure; mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (stärker als 35%) oder mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erfolgt Dimerisation der Methylcyclopentene. Bei niederen Temp. zeigen die Methylcyclopentene in Ggw. von Katalysatoren (AlCl<sub>3</sub> oder BF<sub>3</sub>) wenig Neigung zur Polymerisation. *Tert*. u. *sek*. Methylcyclopentanthiole wurden durch Erhitzen der entsprechenden Methylcyclopentene mit H<sub>2</sub>S in Ggw. von CoS<sub>x</sub> bereitet. Durch Zugabe von Mineralsäuren zu einem Gemisch aus *tert*-Methylcyclopenten u. wss. NH<sub>4</sub>SCN entsteht in 75%ig. Ausbeute *tert*-Methylcyclopentylisothiocyanat. Die *sek*-Methylcyclopentene zeigen keine Neigung zur Umsetzung mit Thioeyansäure.

Versuche: *Methylcyclopentene*, beim Erhitzen des Gemisches von Methylcyclopentylmonochloriden (vgl. vorst. Ref.) in Chinolin auf 160–190°, Kp. 67–75°,  $n_D^{20} = 1,4271$ ; Ausbeute 87,5%. — *tert.-Methylcyclopentylchlorid*, beim Leiten von HCl in vorst. Methylcyclopenten-Gemisch bei 0°, Kp.<sub>125</sub> 67°,  $n_D^{20} = 1,4474$ . — *1-Methylcyclopenten*, aus vorst. Verb. durch Dehydrochlorierung in Chinolin, Kp. 75°,  $n_D^{20} = 1,4325$ ; Ausbeute 93%. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Dehydratisierung von *tert.* Methylcyclopentanol bei Ggw. von wenig J<sub>2</sub> (Ausbeute 89%), beim Erhitzen von 2-Methylcyclopentanol mit aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 280–290° neben 3 *Methylcyclopenten* (Kp.<sub>747</sub> 65°,  $n_D^{20} = 1,4214$ ) oder durch Dehydrochlorierung von 1-Chlor-2-methylcyclopentan in Chinolin bei 185–195°. — 3-*Methylcyclopentanol* liefert beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 180° 3 *Methylcyclopenten* als Hauptprod. u. wenig 1-Methylcyclopentan, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht nur 3-Methylcyclopenten. — Durch Dehydrochlorierung des Gemisches von Methylcyclopentylchloriden mit Super-Filtrol entstehen 40% Methylcyclopentene (Kp.<sub>750</sub> 65–75°) u. 29% 1-Chlor-1-methylcyclopentan (Kp.<sub>125</sub> 67°). — 3-*Methylcyclopenten*, Kp.<sub>747</sub> 64,5–64,8°,  $D_4^{20} = 0,7616$ ,  $n_D^{20} = 1,4213$ . — 4-*Methylcyclopentan* (I) (Kp. 65°,  $n_D^{20} = 1,4207$ ) gibt bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in W. bei 0°  $\beta$ -Methylglutarsäure, Kp.<sub>2-3</sub> 165–167°. —  $\beta$ -Methylglutarimid. Krystalle aus Ac. + Aceton. F. 143 bis 144°. — Bei der Chlorierung eines Gemisches von 3- u. 4-Methylcyclopenten in CCl<sub>4</sub> bei 0–10° entsteht ein Gemisch von Dichloriden vom Kp.<sub>15</sub> 57–63°,  $D_4^{20} = 1,154$ ,  $n_D^{20} = 1,4723$ ; Ausbeute 71%. — 1-Methylcyclopenten gibt unter denselben Bedingungen ein Gemisch von Chloriden, das hauptsächlich aus 1-Chlor-1-methylcyclopentan besteht. — Ein Gemisch von sek.-Methylcyclopenten (Kp.<sub>744</sub> 64–65°) lieferte mit Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> bei 0° ein Gemisch von *Dibromiden*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>4</sub> 70–72°,  $D_4^{20} = 1,717$ ,  $n_D^{20} = 1,5315$ ; Ausbeute 82%. — Bei der Oxydation von sek.-Methylcyclopenten mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. 90% ig. HCO<sub>2</sub>H bei 25° wurde ein Gemisch von sek.-Methylcyclopentenglykolen (Kp.<sub>11</sub> 121–123°,  $D_4^{20} = 1,065$ ,  $n_D^{20} = 1,4732$ ; Ausbeute 70%) gebildet, daß in seinen Eigg. sehr dem von GODCHOT (C. 1935, II. 1163) beschriebenen 1-Methylcyclopentandiol-(2.3)-Gemisch ähnelt. — *tert.-Methylcyclopentenglykolmonoformiat*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus *tert.*-Methylcyclopenten u. 30% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 90% ig. HCO<sub>2</sub>H bei 0–40°, Kp.<sub>1</sub> 71–78°,  $n_D^{20} = 1,4505$ . — 1-*Methyltrans-cyclopentandiol*-(1.2), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. u. 2,5n NaOH bei 25°, wachsartige M., F. 64–65°. Kp.<sub>20</sub> 120–121°; Ausbeute 58%. Liefert beim Erwärmen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2-*Methylcyclopentanon*. Letztgenannte Verb. erhält man auch beim Erhitzen von *tert.*-Methylcyclopentenglykolmonoformiat mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100°, Kp.<sub>754</sub> 137,5–138°,  $n_D^{20} = 1,4350$ ; Ausbeute 58%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 153–154°. — *tert.-Methylcyclopentanthiol*, *tert.-Methylcyclopentylmercaptan*, aus *tert.*-Methylcyclopenten beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>S bei Ggw. von CoS<sub>x</sub> im Autoklaven auf 200°, Kp.<sub>747</sub> 133–135°,  $D_4^{20} = 0,937$ ,  $n_D^{20} = 1,4763$ . [2,4-Dinitrophenyl]-[*tert.*-methylcyclopentyl]-sulfid, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 74°. — *sek.-Methylcyclopentanthiole*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>S, aus *sek.*-Methylcyclopenten analog vorst. Rk., Kp.<sub>745</sub> 130–145°,  $D_4^{20} = 0,934$ ,  $n_D^{20} = 1,4780$ ; Ausbeute 53%. — 1-Methoxy-1-methylcyclopentan, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O, aus *tert.*-Methylcyclopenten, Methanol u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zimmer-temp., Kp.<sub>125</sub> 67–68°,  $D_4^{20} = 0,859$ ,  $n_D^{20} = 1,4263$ ; Ausbeute 75%. — *tert.-Methylcyclopentylisothiocyanat*, aus *tert.*-Methylcyclopenten u. NH<sub>4</sub>SCN in sd. HCl, Kp.<sub>20</sub> 99–101°; Ausbeute 75%. — *tert.*-Methylcyclopenten liefert bei der Oxydation mit 35% ig. HNO<sub>3</sub> bei 70–105° Bernsteinsäure, mit 50% ig. HNO<sub>3</sub> Oxalsäure, bei der Oxydation nach MAAN (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48. [1927.] 342) *tert.-Methylcyclopentenoxyd* (Kp.<sub>740</sub> 109°,  $D_4^{20} = 0,926$ ,  $n_D^{20} = 1,4297$ ; Ausbeute 75%). — *Dimerisationsprod. von sek.-Methylcyclopenten*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>, beim Erhitzen eines Gemisches von *sek.*-Methylcyclopenten (Kp.<sub>747</sub> 65°) mit 65% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 70–105°. Kp.<sub>50</sub> 122–124°,  $D_4^{20} = 0,906$ ,  $n_D^{20} = 1,4940$ ; Ausbeute 71%. — *Dimerisationsprod. von tert.-Methylcyclopenten*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>, aus *tert.*-Methylcyclopenten u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 5°, Kp.<sub>50</sub> 126–128°,  $D_4^{20} = 0,915$ ,  $n_D^{20} = 1,4962$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 4139–42. Dez. 1948.) 117.1135

Roger Pajeau, *Aluminiumchlorid bei der Kondensation von Alkoholen mit verschiedenen aromatischen Verbindungen*. VI. studiert die Alkylierung von KW-stoffen, Halogenderiv. u. Phenoläthern nach FRIEDEL-CRAFTS; arom. KW-stoffe u. Alkohole bilden in 40–50% ig. Ausbeute Monoalkylverb., Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol-1 u. -3 reagieren nicht mit Benzol. *Tert.*-Butylalkohol bildet *tert.*-Butylbenzol. *Sek.* Alkohole treten leicht in Reaktion. Cyclohexanol bildet Cyclohexylbenzol neben *p*-Dicyclohexylbenzol. Mit Toluol erhält man *m*- u. *p*-Derivate. Das *m*-Deriv. bildet sich nicht ausschließlich wie in der Literatur beschrieben. Zur Analyse der Umsetzungsprod. von Toluol mit Isopropanol wurden die 3 Cymole aus den entsprechenden Toluindinen hergestellt u. ihre RAMAN-Frequenzen verglichen. Mit AlCl<sub>3</sub> bildet sich hauptsächlich *m*- neben wenig *p*-Cymol. Das *o*-Isomere tritt nicht auf. Das gleiche Ergebnis zeigt die Kondensation von Isopropyljodid u. -chlorid. Die Umsetzung von Toluol u. Isopropanol in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> gibt die besten Ausbeuten. Es bilden sich die 3 Isomeren. Hauptmenge *p*-Cymol, *o*-u.

m-Verb. in ungefähr gleicher Menge. Mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gleiches Ergebnis wie mit FeCl<sub>3</sub>. Es wurde nun die Wrkg. von AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf p-Cymol studiert u. die RAMAN-Spektren analysiert. Mit AlCl<sub>3</sub> (bei 106°) bildet sich Toluol u. ein Gemisch, das dem Kondensationsprod. aus Toluol u. Isopropanol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> entspricht. AlCl<sub>3</sub> bewirkt eine Verschiebung des Isopropylradikals. FeCl<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> haben keinen Einfluß. Läßt man AlCl<sub>3</sub> auf das Reaktionsgemisch von Toluol u. Isopropanol (Kondensationsmittel FeCl<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) einwirken, so verschwindet ebenfalls die o-Komponente. Halogen-KW-Stoffe, wie Chlorbenzol, bilden bei erhöhter Temp. mit prim. Alkoholen, wie Cyclohexanol, höhere Kondensationsprodukte. In der Kälte tritt wenig p-Chlorcyclohexylbenzol (Kp. 272°, nicht 242°, wie fälschlich Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. [1943.] 198 angegeben) auf. Im Vgl. mit früher hergestellten Prodd. (l. c.) scheint hauptsächlich p-Substitution stattzufinden. Bei der Umsetzung mit Phenoläthern (Anisol, Phenetol) lassen sich Polyalkylprodd. vermeiden, wenn man einen Überschuß anwendet. AlCl<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefern die gleichen p-substituierten Reaktionsprodukte. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 59—61. Jan./Febr. 1948. Poitiers, Phys. chem. Labor.)

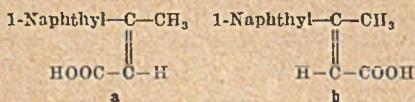
409.1262

M. S. Kharasch und W. H. Urry, *Faktoren, die Verlauf und Mechanismus von Grignard-Reaktionen beeinflussen*. XIX. Mitt. *Die Darstellung von substituierten Dibenzylen aus Grignard-Reagenzien, Alkylhalogeniden und Alkylbenzolen in Gegenwart und Abwesenheit von Kobaltchlorid*. (XVIII. vgl. J. org. Chemistry 10. [1945.] 298) Rkk. von GRIGNARD-Reagenzien mit Alkylhalogeniden wurden in Ggw. von Alkylbenzolen u. von CoCl<sub>2</sub> durchgeführt. Die Menge des entstandenen Dibenzyls sowie Menge u. Zus. des sich entwickelnden Gases wurden bestimmt (vgl. KHARASCH, LEWIS u. REYNOLDS, C. 1945. II. 774). Bei der Rk. von CH<sub>3</sub>MgBr u. CH<sub>3</sub>Br in Ggw. von Isopropylbenzol + CoCl<sub>2</sub> wurde die beste Ausbeute (23%) (bezogen auf die Menge des zur Rk. gebrachten CH<sub>3</sub>Br, die über eine Halogenbenz. ermittelt wurde) an 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (I), umkryst. aus 95% ig. A., F. 118 bis 119°, u. zugleich die größte Menge an CH<sub>4</sub> erhalten, wenn der Ae. der GRIGNARD-Lsg. weitgehend abdest. war u. die Reaktionstemp. bei 100° lag. n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr u. n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br (+ Isopropylbenzol + CoCl<sub>2</sub>) gaben nach Entfernung des Ae. bei 35° 25% u. bei 100° 36% von I neben Propan u. Propylen im Verhältnis 65:35. CH<sub>3</sub>MgBr u. CH<sub>3</sub>Br lieferten in Ggw. von Diphenylmethan (+ CoCl<sub>2</sub>) wenig *symm.* Tetraphenyläthan u. in Ggw. von p-Methoxy-n-propylbenzol (+ CoCl<sub>2</sub>) in 13% ig. Ausbeute eine äquimol. Mischung von mesoide u. rac. Hexöstroldimethyläther. Bei Rkk. ohne CoCl<sub>2</sub> wurden im wesentlichen die gleichen Prodd. bei 100° (in etwas geringerer Ausbeute an I) erhalten wie bei CoCl<sub>2</sub>-katalysierten Rkk. bei niedrigerer Temperatur. Nur CH<sub>3</sub>MgBr u. ein Alkylhalogenid u. Isopropylbenzol gaben I nicht bei 100° in Abwesenheit von CoCl<sub>2</sub>, oder ähnlicher Katalysatoren. — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. Cyclohexylbromid reagierten unter Bldg. von Cyclohexan, Cyclohexen, Äthern u. Äthylen (vgl. URION, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. [1934.] 1244 u. KHARASCH u. FUCHS, J. org. Chemistry 10. [1945.] 292). In einer ausführlichen Diskussion zeigen Vff. an Hand einzelner Beobachtungen, daß der Mechanismus der Rkk. mittels einer Reihe von Reaktionsketten gedeutet werden kann, in denen freie Alkylradikale beteiligt sind. (J. org. Chemistry 13. 101—09. Jan. 1948. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.)

341.2402

Germaine Cauquil und Héribert Barrera, *Über die stereoisomeren β-(1-Naphthyl)-crotonsäuren C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>*. Die Rk. von RÉFORMATZKY liefert durch Kondensation des Methyl-(1-naphthyl)-ketons (I) u. Äthylbromacetats in Ggw. von Mg in nahezu äquivalenten Mengen die beiden stereoisomeren β-(1-Naphthyl)-crotonsäuren a u. b. Nach STOEHR u. Mitarbeitern (Ber. dtsh. chem. Ges. 50. [1917.] 959) fällt die *allo*-Form stets in sehr geringen Mengen an. Systemat. Unters.

zeigten, daß die Schwierigkeiten auf I u. seinen Reinheitsgrad zurückzuführen sind. Läßt man 1-Cyannaphthalin auf Methylmagnesiumjodid einwirken, so sind die Ergebnisse wesentlich bemerkenswerter. Jedoch lassen sich das überschüssige Keton u. Nitril durch Dest. nicht abtrennen. Die Überführung in das Pikrat ist mit großen Verlusten verbunden. Vorziehen ist Erhitzung des Gemisches in Ggw. alkoh. KOH, wodurch Abtrennung des reinen Ketons ermöglicht wird, oder die Zers. des organ. Mg-Komplexes bei tiefer Temp. u. in verd. Säure, wobei das *Iminjodhydrat* als feste, gelbe Substanz (F. 170°), in W. u. Ae. unlöslich, gewonnen wird. Saure oder alkal. Hydrolyse führt quantitativ zum Keton. Die Ausbeuten sind in bezug auf 1-Cyannaphthalin 75% ig. Diese sorgfältig dest. Verb. reagiert in Bzl. in Ggw. von Mg mit Äthylbromacetat. Nach Dest. unter vermindertem Druck u. Behandlung mit alkoh. KOH erhält man eine große Menge unveränderten Ketons u. 25% saurer Prodd., die mittels Fraktionierung in PAe. zu zwei Säuren getrennt werden. Die eine Säure ist leicht lösl. u. besitzt einen F. von 85°, die andere ist viel weniger lösl. u. schm. bei 189°. Die Untersuchungsbefunde sprechen dafür,



daß es sich um die stereoisomeren  $\beta$ -(1-Naphthyl)-crotonsäuren handelt, deren Mol.-Gew. sich acidimetr. zu 210 u. 212 (berechnet 212) ergibt. Die Amide, F. 89° bzw. 145°, haben einen N.-Geh. von 6,67 u. 6,68% (berechnet 6,64%). Behandlung mit Na-Amalgam liefert  $\beta$ -(1-Naphthyl)-buttersäure (F. 108°). UV-Bestrahlung wandelt die bei 85° schm., leicht lösl. Säure in Bzl. binnen 24 Stdn. in die bei 189° schm. um. Sie entspricht der instabilen Form. Auch das Amid von F. 89° erfährt durch UV-Bestrahlung Umwandlung in ein Prod. mit F. 197°, ebenso das Amid mit dem F. 145°. Diese partielle Isomerisierung ist neu, steht aber im Einklang mit Beobachtungen von BLAISE (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 142. [1906.] 1087), wonach in der ungesätt. aliphat. Reihe die Hydrochloride den Übergang der labilen in die stabile Form katalysieren. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1282—83. 19/4. 1948.) 339.2710

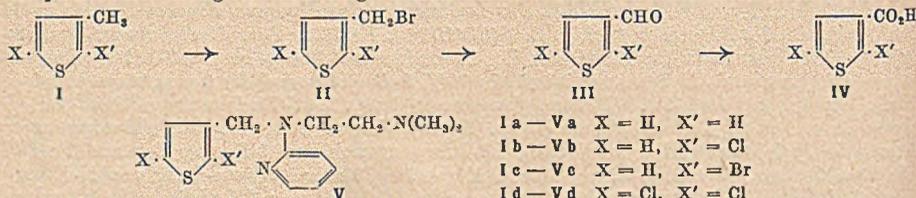
Georg Wittig und Federico Vidal, Zur Bromierung des Fluorens. Fluoren (I), das nach den Angaben der Literatur (vgl. z. B. SCHMIDT u. BAUER, Ber. dtsh. chem. Ges. 38. [1905.] 3764) durch direkte Einw. von Br<sub>2</sub> in Chlf. nur 2-Brom- bzw. 2,7-Dibromfluoren liefern soll, kann mit N-Bromsuccinimid in 70% 9-Bromfluoren (II) übergeführt werden. Noch leichter reagiert 2,4,6-Tribromphenolbrom bzw. 2,4,6-Trichlorphenolbrom mit I unter Bldg. von 87% II u. Tribrom- bzw. Trichlorphenol. Unter ähnlichen Bedingungen kann aus Cyclohexan (III) neben wenig 1,2-Dibromcyclohexan 1-Bromcyclohexen-(2) (IV) erhalten werden, allerdings in geringeren Ausbeuten, als bei Verwendung von N-Bromsuccinimid. Im Gegensatz hierzu wird Phenylschwefelchlorid vom III addiert. Noch bessere Ausbeuten an II werden erhalten, wenn I in CCl<sub>4</sub> in Ggw. von Tribromphenol mit Br<sub>2</sub> behandelt wird. In sd. CCl<sub>4</sub> (I) oder Cyclohexan entstand II aus I auch ohne Ggw. eines Überträgers; in sd. Bzl. in Ggw. von Jod entstand nur 2,7-Dibromfluoren (vgl. THURSTON u. SHRINER, C. 1936. I. 2544). Ebenso kann aus I oder II in CCl<sub>4</sub> mit Br<sub>2</sub> 9,9-Dibromfluoren (V) gewonnen werden. Während durch Bromieren von I in Chlf. im Dunkeln 2-Bromfluoren entsteht, bildet sich im Sonnenlicht entgegen den Angaben von SCHMIDT u. BAUER (vgl. l. c.) II.

Versuche: II, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br, aus I u. 2,4,6-Tribrom- oder 2,4,6-Trichlorphenolbrom in sd. CCl<sub>4</sub>, aus Bzn. Nadeln, F. 102,5—103°, Ausbeute 50%, neben Tribromphenol, aus A., F. 92—93°. II aus I in sd. CCl<sub>4</sub> mit Br<sub>2</sub> (5—6 Stdn.), aus Cyclohexan, F. 103—104°; im direkten Sonnenlicht ist die Rk. in 15 Min. beendet; Ausbeute 70%. — Fluorenol-(9), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O, aus II mit Na-Acetat in sd. 21% ig. Essigsäure, aus dem in Ae. lösl. Anteil, aus Cyclohexan, F. 153,5—154°, neben Bis-[fluorenyl-(9)]-äther, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O, aus Bzl., F. 235 bis 236,5°. — V, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>, aus II in sd. CCl<sub>4</sub> mit Br<sub>2</sub>, aus Cyclohexan, F. 119—119,5°; ruft unter Umständen Hautjucken u. Schwellungen des Gesichts hervor. — Fluorenol, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O, aus V mit Na-Acetat in sd. 60% ig. Essigsäure, aus Cyclohexan, F. 82,5—83,5°; Ausbeute 90%. — IV, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Br, aus gereinigtem III vom Kp. 82° mit Tribromphenolbrom in sd. CCl<sub>4</sub>, Kp.<sub>18</sub> 60—65°, neben 1,2-Dibromcyclohexan, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>18</sub> 101—105°, — 1-Chlor-2-thiophencyclohexan, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClS, aus III u. Phenylschwefelchlorid vom Kp.<sub>18</sub> 84 bis 86° in exothermer Rk. auf dem Wasserbad, Kp.<sub>1,5</sub> 140—143°, neben einem Vorlauf vom Kp.<sub>1,5</sub> 100—140°. (Chem. Ber. 81. 368—71. Okt. 1948. Freiburg i. Br. u. Tübingen, Univ., Chem. Inst.) 179.2765

E. Campaigne und William M. Le Suer, 3-Substituierte Thiophene. II. Mitt. Dialkylaminoalkylester der 3-Thenoensäure. (I. vgl. C. 1949. II. 205.) In Fortsetzung der begonnenen Unterss. werden Dialkylaminoalkylester der 3-Thenoensäure dargestellt u. als Lokal-anästhetica gegen die entsprechenden Abkömmlinge der 2-Thenoensäure geprüft. Die genannten Verbb. zeigen schwache lokalanästhet. Wrkg. u. sind gütiger als Procain. Diese Ergebnisse sind insofern interessant, als nach GILMAN u. PICKENS (J. Amer. chem. Soc. 47. [1925.] 252) der 2-Thenoensäure- $\beta$ -diäthylaminoäthylester  $\frac{1}{6}$  der Procainwirksamkeit besitzen soll. 3-Thenoensäure-( $\gamma$ -di-n-butylamino)-propylester (I) ist wenig geringer wirksam als der entsprechende 2-Thenoensäureester. — 91% 3-Thenoensäure- $\beta$ -dimethylaminoäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS, aus Thionylchlorid (vgl. I. Mitt., l. c.) u. dem entsprechenden Aminoalkohol, Kp.<sub>1</sub> 106—108°,  $n_D^{20}$  = 1,5200; Chlorhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NSCl, F. 193 bis 195°. 80% 3-Thenoensäure- $\beta$ -diäthylaminoäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS, Kp.<sub>1</sub> 113—114°,  $n_D^{20}$  = 1,5131; Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NSCl, F. 100—101°. 86% 3-Thenoensäure- $\beta$ -di-n-butylaminoäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NS, Kp.<sub>1</sub> 137—139°,  $n_D^{20}$  = 1,4981; Chlorhydrat, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>NSCl, F. 74—76°. I, C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>NS, Kp.<sub>1</sub> 152—153°,  $n_D^{20}$  = 1,4965; Chlorhydrat, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>NSCl, F. 109—111°. 77% 3-Thenoensäure- $\beta$ -morpholinoäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS, Kp.<sub>1</sub> 140 bis 142°, F. 44°,  $n_D^{20}$  = 1,5380; Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NSCl, F. 210°. 74% 2-Thenoensäure- $\gamma$ -di-n-butylaminopropylester, C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>NS, Kp.<sub>1</sub> 151—152°,  $n_D^{20}$  = 1,4946; Chlorhydrat, C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>NSCl, F. 83—87°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3498—99. Okt. 1948. Bloomington, Ind., Univ., Chem. Lab.) 179.2912

E. Campaigne und William M. Le Suer, 3-Substituierte Thiophene. III. Mitt. Antihistamine der N-[3-Thenyl]-äthylendiamin-Reihen. (II. vgl. vorst. Ref.) Da frühere Unterss.

(Literatur s. Original) ergeben hatten, daß die Einführung eines Thiophen-Kernes u. bes. eines Halogen enthaltenden Thiophen-Ringes in Antihistaminverb. deren thorapeut. Wrkg. steigert, wurden 4 N-substituierte Dimethylaminoäthylaminopyridine mit Thyenyl-(3)- u. halogensubstituierten Thyenyl-(3)-Kernen synthetisiert durch Umsetzung der *N*-Verb. von 2-Dimethylaminoäthylaminopyridin mit Thyenyl-(3)-bromiden (aus geeigneten 3-Methylthiophenen u. N-Brombernsteinsäureimid). Wie erwartet wurde bestätigt, daß die Blockierung der akt. 2-Stellung durch Halogen die Ausbeute bei der Seitenkettenbromierung mit N-Bromsuccinimid stark verbessert. Die erhaltenen Thyenylbromide wurden in ihre Hexamethylentetraminsalze übergeführt, die Salze mit Wasserdampf dest. u. die so gewonnenen Aldehyde mit Ag<sub>2</sub>O zu den entsprechenden Säuren oxydiert. Über die pharmakol. Wrkg. der neu dargestellten Verb. wird an anderer Stelle berichtet.



Versuche: 2-Chlorthienyl-(3)-bromid (IIb), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>ClBrS, beim Kochen von 2-Chlor-3-methylthiophen (Ib) mit N-Bromsuccinimid u. Benzoylperoxyd in CCl<sub>4</sub>, stark zu Tränen reizendes Öl, Kp.<sub>1</sub> 88°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6119; Ausbeute 75%; Hexamethylentetraminsalz, (IIIb), C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>ClBrS, Nadeln aus A., F. 165°; Ausbeute 84%. — 2-Chlorthiophenacetaldehyd-(3) (IIIb), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OClS, durch Wasserdampfdest. von vorst. Salz, Krystalle, F. 25°, Kp.<sub>1-2</sub> 100—102°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5008; Ausbeute 25%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClS, orangefarbene Nadeln aus Chlf., F. 214°. — 2-Chlorthiophencarbonsäure-(2) (IVb), C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClS, bei der Oxydation von vorst. Aldehyd mit Ag<sub>2</sub>O in verd. A., Krystalle aus W., F. 163°; Ausbeute 75%. — 2-Bromthienyl-(3)-bromid (IIc), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>S, beim Kochen von 2-Brom-3-methylthiophen (Ic) (Kp.<sub>3</sub> 52°) mit N-Bromsuccinimid u. Benzoylperoxyd in CCl<sub>4</sub>, Kp.<sub>7</sub> 113°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6241; Ausbeute 65%; Hexamethylentetraminsalz, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>S, Krystalle aus A., F. 171—172°. — 2-Bromthiophenacetaldehyd, (IIIc), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OBrS, aus vorst. Salz durch Wasserdampfdest., Nadeln aus Ligroin, F. 34°; Ausbeute 15%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BrS, orangefarbene Nadeln aus Chlf., F. 230,5°. — 2-Bromthiophencarbonsäure-(3) (IVc), C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BrS, aus vorst. Aldehyd bei der Oxydation mit Ag<sub>2</sub>O in verd. A. Nadeln aus verd. A., F. 178—179°; Ausbeute 78%. — 2,5-Dichlor-3-methylthiophen (Id), C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S, beim Kochen von 3-Methylthiophen mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 44°, Kp.<sub>11</sub> 65°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5560; Ausbeute 63%. — 2,5-Dichlorthienyl-(3)-bromid (IIId), C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>BrS, analog IIb, Kp.<sub>4</sub> 104,5—106°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6177; Ausbeute 69%; Hexamethylentetraminsalz, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>BrS, Krystalle aus Methanol, F. 178—180° (Zers.); Ausbeute 90%. — 2,5-Dichlorthiophencarbonsäure-(3), aus vorst. Salz durch Wasserdampfdest. u. Oxydation des nach Mandeln riechenden Aldehyds mit Ag<sub>2</sub>O, Krystalle aus verd. A., F. 146,5—147,5°. — Die nachstehend beschriebenen Dimethylaminoäthylaminopyridin-Verb. wurden erhalten durch Kochen der *N*-Verb. des 2-β-Dimethylaminoäthylaminopyridins mit dem entsprechenden Thyenyl-(3)-bromid in Toluol. *N,N*-Dimethyl-*N'*-pyridyl-(2)-*N'*-thienyl-(3)-äthylendiamin (Va), C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S, Kp.<sub>1</sub> 169—172°. n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5915; Ausbeute 31,4%; C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S HCl, F. 169,5 bis 170°; Ausbeute 86%. — *N,N*-Dimethyl-*N'*-pyridyl-(2)-*N'*-[2-chlorthienyl-(3)]-äthylendiamin (Vb), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>ClS, Kp.<sub>1</sub> 156—158°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5950; Ausbeute 23%. — *N,N*-Dimethyl-*N'*-pyridyl-(2)-*N'*-[2-bromthienyl-(3)]-äthylendiamin (Vc), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>BrS, Kp.<sub>1</sub> 177 bis 179°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6590; Ausbeute 20%. — *N,N*-Dimethyl-*N'*-pyridyl-(2)-*N'*-[2,5-dichlorthienyl-(3)]-äthylendiamin (Vd), C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S, Kp.<sub>1</sub> 179—181°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5968; Ausbeute 38%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 333—35. Jan. 1949.)

117.2919

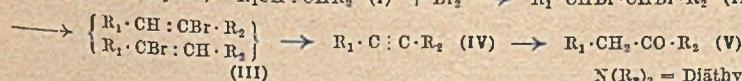
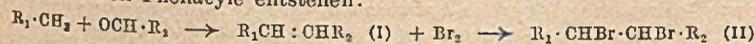
H. Suter, Über Lyspamin und einige weitere neue Abkömmlinge der Nicotinsäure. Es wurde eine Reihe von Amidan aus Nicotinsäure (I) u. Aminen hergestellt, um sie auf ihre pharmakol. Eiggg. zu untersuchen. Sie entstanden entweder durch Verschmelzen von I mit dem entsprechenden Amin (Meth. A), durch Umsetzung von I-Chlorid mit der Base in Bzl. bei Zusatz von Halogenwasserstoff absplattendem Mittel (B) oder durch Umsatz von I mit dem Amin in Xylol, Cumol in einer Veresterungsapp. (C). Mit Ausnahme des Nicotinysemicarbazids sind die Verb. schwer lösl. in W., besser lösl. in organ. Lösungsmitteln.

Versuche: Nicotinylamino-1,2-diphenyläthan, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>, (A); aus A., F. 158°; Ausbeute 60%. Die Verb. besitzt gute spasmolyt. Eigenschaften. — Nicotinylamino-1,1-diphenylmethan, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, (B); aus A., F. 181—181,5°; Ausbeute 43,2%. — Nico-

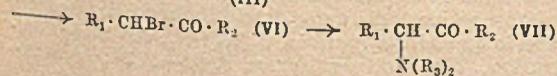
*vinylamino-2.2-diphenyläthan*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>, (B); aus A., F. 144—145°; Ausbeute 52%. — *Nicotinylaminophenylmethan*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, (C); aus A., F. 73°; Ausbeute 77%. — *Nicotinylsemicarbazid*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, (B); aus A., F. 185,5—186°. — *Nicotinylamino-1.2-diphenyl-2-oxyläthan*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, (B); aus A., F. 225—226°; Ausbeute 53%. (Schweiz. med. Wschr. 78. 853—55. 4/9. 1948. Schaffhausen, Cilag A.-G.) 159.3344

David Craig, Laura Schaeffen und Willard P. Tyler, *N-Phenyl-3.5-diäthyl-2-propyl-1.4-dihydropyridin*. Vff. erhielten durch 30 Min. Rühren von 1 Mol Anilin (I) mit einer Mischung von 4 Mol Butyraldehyd (II), CH<sub>3</sub>COOH (8,7 g) u. 8 Mol W. bei 10°, 5std. Kochen, Abdest. von II u. 2-Äthylhexenal mit Wasserdampf in 55%ig. Ausbeute ein hellbraunes Öl, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N, Kp<sub>0,5</sub> 125°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5740, das sie als *N-Phenyl-3.5-diäthyl-2-propyl-1.4-dihydropyridin* (III) identifizierten. Der Strukturbeweis gründet sich auf folgende Tatsachen: III wurde mit CoCl<sub>2</sub> unter Rühren bei ca. 275—310° pyrolysiert, wobei 16% *1.3.5-Triäthylbenzol*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>, nachgewiesen als *1.3.5-Triäthyl-2.4.6-trinitrobenzol*, F. 111°, sowie 25% I, nachgewiesen als *Acetylderiv.*, u. ein Öl, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N, Kp<sub>17</sub> 184 bis 186°, gebildet wurde. Durch 3std. Schütteln von III mit H<sub>2</sub> von 3 at in Ggw. von RANEY-Ni u. A. nach Absorption von 1,05 Mol H<sub>2</sub> auf 1 Mol III entstanden 92% *N-Phenyl-3.5-diäthyl-2-propyl-1.4.5.6-tetrahydropyridin* (IV), C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N, Kp<sub>0,2</sub> 115—120°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5518. Behandlung von III wie vorst. bei 70 at u. 50° gab nach 10 Stdn. 93% *N-Phenyl-3.5-diäthyl-2-propylpiperidin*, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N, Kp<sub>0,2</sub> 112—120°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5320; Behandlung von III wie vorst. bei 100 at u. 150° gab nach 20 Stdn. 45% *N-Cyclohexyl-3.5-diäthyl-2-propylpiperidin*, C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N, Kp<sub>0,1</sub> 103—110°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4868. Eine verührte Mischung von I mit A., CH<sub>3</sub>COOH u. 25%ig. KJ-Lsg. ergab, mit 1 n KJO<sub>3</sub> bzw. alkoh. J<sub>2</sub>-Lsg. versetzt, bei vermindertem Druck abgedampft, 48%ig. NaOH hinzugefügt, nach mehreren Stdn. mit Butanol u. Ae. versetzt, 75% *N-Phenyl-3.5-diäthyl-2-propylpyridiniumjodid*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NJ, hellgelbe Platten aus A.+Ae., F. 107—108°. Einw. von S in CH<sub>3</sub>COOH auf III u. Versetzen mit NaJ bzw. KJ gab ebenfalls V. Dieses bildete mit CCl<sub>4</sub> eine feste Additionsverbindung. Die FRENNTSche Rk. von V mit CH<sub>3</sub>MgJ in Ae. gab 82% *N-Phenyl-3.5-diäthyl-6 oder 4-methyl-2-propyl-1.4-dihydropyridin*, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N, Kp<sub>0,2</sub> 105—106°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5510. 24std. Erhitzen von III mit S gab das V entsprechende Sulfat C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NSO<sub>4</sub>, F. 156 bis 157°, das auch aus V durch Versetzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Abdest. von H<sub>2</sub>O oder durch Schütteln von III in CH<sub>3</sub>COOH mit red. Pt-Oxyd u. Versetzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstand. Extraktion des Salzes mit Aceton u. Füllen mit Ae. gab *N-Phenyl-3.5-diäthyl-2-propyl-6-thiopyridon*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NS, hellgelbe Krystalle, F. 132°, entstanden durch Oxydation einer Pseudoform des Pyridiniumhydrosulfids. 20 Min. Schütteln von III mit 36,5%ig. HCl bei 20° löste dies allmählich, wie es für ein Vinylamin erwartet wurde; 2std. Kochen bei 116° gab nach Neutralisieren mit Soda u. Zusatz von Hexan IV, hellgelbes Öl, Kp<sub>0,7</sub> 120 bis 125°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5523. Im Rückstand fand sich nach Zusatz von KJ V, F. 105—107°. — 10 Min. Rühren von Maleinsäureanhydrid mit III bei 50° gab 78% der Verb. C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, aus Aceton oder A., F. 119—120°, u. gelegentlich das *Hydrat der vorigen Verb.*, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N, aus A., F. 153° (Zers.). — Die UV-Spektren der meisten Verbb. wurden unter sich u. mit bekannten Verbb. verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1624—29. April 1948. Akron, O., B. F. Goodrich Comp., Res. Div.) 374.3358

James M. Smith jr., Hugh W. Stewart, Barbara Roth und Elmore H. Northey, *α-Aminophenacylpyridine und Chinoline*. Im Verlaufe einer Unters. über neue Analgetica wurde eine Anzahl von *α-Aminophenacylpyridinen* u. -chinolinen durch Umsetzung von *α-Bromphenacylheterocyclen* mit sek. Aminen dargestellt. Die für die Synth. benötigten Styrylpyridine u. -chinoline (I) lassen sich nach SHAW u. WAGSTAFF (J. chem. Soc. [London] 1933. 77) durch Erhitzen von Methylheterocyclen mit Benzaldehyden in überschüssigem Acetanhydrid oder nach AINLEY u. KING (vgl. C. 1938. I. 4052) durch Kondensation bei höherer Temp. in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> gewinnen. Die Verbb. vom Typ I liefern bei der Bromierung *α,β-Dibromphenäthylheterocyclen* (II). In einigen Fällen wurde die Bldg. mehr oder weniger stabiler N-Perbromide beobachtet, während in 3 Serien die Hydrobromide der *α* (oder *β*)-Bromstyrylheteroverbb. (III) isolierbar sind. Letztere lassen sich mit alkoh. KOH in Phenäthylheterocyclen vom Typ IV überführen, woraus beim Kochen mit 65%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vgl. SCHEUING u. WINTERHALDER, D. R. P. 594 849; C. 1934. I. 3655) die gewünschten Phenacyle entstehen:



(III)

N(R<sub>2</sub>) = Diäthylamino, Piperidino oder MorpholinoR<sub>1</sub> = Pyridyl oder ChinolylR<sub>2</sub> = Phenyl oder Chlorphenyl

Die  $\alpha$ -Aminophenacylheterocyclen sind in Form ihrer freien Basen ziemlich unbeständig; die Hydrochloride sind relativ beständig, zers. sich aber beim Aufbewahren, bes. in wss. Lösung. Bei tagelangem Aufbewahren von 4-[ $\alpha$ -Piperidinophenacyl]-pyridindihydrochlorid in W. erfolgt langsame Hydrolyse u. Bldg. von Benzoesäure. Vorläufige Unters. ergaben, daß einige der dargestellten  $\alpha$ -Aminophenacylverb. analget. Wrkg. von der Größenordnung des Codeins haben. Am wirksamsten sind 4-[ $\alpha$ -Piperidinophenacyl]-pyridindihydrochlorid u. 2-[ $\alpha$ -Piperidino-4'-chlorphenacyl]-pyridindihydrochlorid. Über das Ergebnis der pharmakol. Unters. wird an anderer Stelle berichtet.

Versuche: Für die Darst. von Styrylheterocyclen (I) ist die Meth. von SHAW u. WAGSTAFF (l. c.) zwecks Erzielung besserer Ausbeuten geeigneter als die Kondensationsmeth. mit  $ZnCl_2$ . 4-Styrylpyridin, Krystalle aus verd. A., F. 130—130,5°, Kp.<sub>3</sub> 208—210°; Ausbeute 65,7%.  $C_{13}H_{11}N \cdot HCl \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , Krystalle aus W., sintert bei 170° u. schm. bei 229,5—231,5°. Löslichkeit in W. ca. 5,9 g/100 ml bei 28°; p<sub>H</sub> einer 1%ig. wss. Lsg. bei 28° 3,6. Folgende Styrylverb. wurden in analoger Weise dargestellt: 2-[4'-Chlorstyryl]-pyridin, F. 83—84°, Kp.<sub>5-7</sub> 173—180°.  $C_{13}H_{10}NCl \cdot HCl \cdot H_2O$ , F. 193—195°; Ausbeute 55%. — 4-[4'-Chlorstyryl]-pyridin, F. 110°; Ausbeute 63%.  $C_{13}H_{10}NCl \cdot HCl$ , F. 248 bis 250°. — 2-[4'-Chlorstyryl]-chinolin,  $C_{17}H_{12}NCl$ , F. 142,8—143,2°; Ausbeute 65,4%; Hydrochlorid, F. 234—236°. — 4-[4'-Chlorstyryl]-chinolin,  $C_{17}H_{12}NCl$ , F. 127—128,1°; Ausbeute 45%. — Bei der Bromierung vorst. Styrylverb. entstehen vermutlich Perbromide, die sich beim Kochen mit Chlf. oder  $CCl_4$  in  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromphenäthylheterocyclen (II) umlagern. 4-Styrylpyridinperbromid,  $C_{13}H_{11}NBr_2$ , aus äquimol. Mengen der Komponenten in Chlf. bei 5° (Ausbeute 93,5%), sintert bei 92° u. schm. bei 117° unter Bldg. von 4-[ $\alpha$ -(oder  $\beta$ )-Bromstyrylpyridin]-hydrobromid (s. u.). Das Perbromid liefert beim Kochen mit alkoh. KOH 4-Styrylpyridin in 96%ig. Ausbeute zurück u. zers. sich beim Aufbewahren im Dunkeln unter Bldg. von Benzaldehyd. — 4-[ $\alpha$ -(oder  $\beta$ )-Bromstyrylpyridin]-hydrobromid,  $C_{13}H_{10}NBr \cdot HBr$ , aus 4-Styrylpyridin u. Brom in Essigsäure bei 25—30° u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 119°, Krystalle aus Essigsäure, schm. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 247—255°; Ausbeute 82,4%. Löslichkeit in W. ca. 2,6 g/100 ml bei 25°. — 2-[ $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-4'-chlorphenäthyl]-pyridin,  $C_{13}H_{10}NClBr_2$ , HCl, F. 183—184°; Ausbeute 84%. — 4-[ $\alpha$ - $\beta$ -Dibromphenäthyl]-chinolin,  $C_{17}H_{13}NBr_2 \cdot HCl$ , F. 189—190°; Ausbeute 82,5%. — 4-[ $\alpha$ -(oder  $\beta$ )-Brom-4-chlorstyryl]-pyridinhydrobromid,  $C_{13}H_9NClBr \cdot HBr$ , F. 275—280°; Ausbeute 95%. — 2-[ $\alpha$ -(oder  $\beta$ )-Brom-4'-chlorstyryl]-chinolinhydrobromid,  $C_{17}H_{11}NClBr \cdot HBr$ , F. 199—199,9°; Ausbeute 69%. — Aus vorst.  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromphenäthyl (II)-u.  $\alpha$ -(oder  $\beta$ )-Bromstyrylverb. (III) konnten folgende Phenäthylheterocyclen (IV) durch Kochen mit alkoh. KOH gewonnen werden: 4-Phenäthylpyridin,  $C_{13}H_9N$ , Flocken aus 55%ig. A., F. 95—95,5°, Kp.<sub>0,5</sub> 109—110° (Zers.); Ausbeute 98,9%. — 4-Phenäthylchinolin,  $C_{17}H_{11}N$ , Kp.<sub>3</sub> 205—210°; Ausbeute 86,5%. — 2-[4'-Chlorphenäthyl]-pyridin,  $C_{13}H_8NCl$ , F. 99—100,5°; Ausbeute 52,5%; Hydrochlorid, F. 138—141°. — 4-[4'-Chlorphenäthyl]-pyridin,  $C_{17}H_8NCl$ , F. 119,5—122°; Ausbeute 69%. — 2-[4'-Chlorphenäthyl]-chinolin,  $C_{17}H_{10}NCl$ , F. 135,4—135,9°; Ausbeute 78%. — 4-Phenacylpyridin,  $C_{13}H_{11}ON$ , aus 4-Phenäthylpyridin beim Erhitzen mit 65%ig.  $H_2SO_4$  auf 120—143° (SCHEUING u. WINTERHALDER, l. c.) oder in geringer Ausbeute nach TSCHITSCHIBABIN (C. 1938. II. 1774) unter Verwendung von  $C_6H_5Li$  als Kondensationsmittel, Krystalle aus Bzl., F. 113—115°; ist unter vermindertem Druck sublimierbar; Ausbeute 78,4%.  $C_{13}H_{11}ON \cdot HCl$ , Krystalle aus absol. A., F. 207—209,5°, nach Sinterung bei 175°. Löslichkeit in W. ca. 69 g/100 ml bei 27°; p<sub>H</sub> einer 1%ig. wss. Lsg. bei 27° 3,2.  $C_{13}H_{11}ON \cdot H_2SO_4$ , Krystalle aus Essigsäure, F. 203,5—204,5°; Ausbeute 80,1%. — 4-Phenacylchinolin,  $C_{17}H_{13}ON$ , F. 113,4—117,3°; Ausbeute 95%. — 2-[4'-Chlorphenacyl]-pyridin, F. 86—87°.  $C_{13}H_{10}ONCl \cdot HCl \cdot H_2O$ , F. 176,6—180°; Ausbeute 95%. — 4-[4'-Chlorphenacyl]-pyridin,  $C_{13}H_{10}ONCl$ , F. 94,5—96°; Ausbeute 81%. — 2-[4'-Chlorphenacyl]-chinolin,  $C_{17}H_{12}ONCl$ , F. 145,2—146°; Ausbeute 81%. — 2-Phenacyl-5-äthylpyridin,  $C_{15}H_{15}ON$ , F. 68—69,4°. — 2-[ $\alpha$ -Bromphenacyl]-pyridin,  $C_{13}H_{10}ONBr$ , aus 2-Phenacylpyridin u.  $Br_2$  in Essigsäure bei Zimmertemp., F. 94°. — 4-[ $\alpha$ -Bromphenacyl]-pyridinhydrobromid,  $C_{13}H_{10}ONBr \cdot HBr$ , Krystalle aus Essigsäure, F. 223—224° (Zers.); ist in verschlossener Flasche haltbar; zers. sich an feuchter Luft oder in Ggw. von W. unter Braunfärbung. — 4-[ $\alpha$ -Bromphenacyl]-chinolin,  $C_{17}H_{13}ONBr$ , F. 116—121°; Ausbeute 36%. — 2-[ $\alpha$ -Brom-4'-chlorphenacyl]-pyridinhydrobromid,  $C_{13}H_9ONClBr \cdot HBr$ , F. 172 bis 175°; Ausbeute 95%. — 4-[ $\alpha$ -Brom-4'-chlorphenacyl]-pyridinhydrobromid,  $C_{13}H_9ONClBr \cdot HBr$ , F. 223—228°; Ausbeute 100%. — Die nachst. beschriebenen  $\alpha$ -Aminophenacylheterocyclen lassen sich durch Umsetzung obiger  $\alpha$ -Bromketone oder deren Hydrobromide mit sek. Aminen in Bzl. oder Ae. gewinnen. Die rohen Basen wurden aus A. oder Hexan umkryst. oder in die Hydrochloride übergeführt, die dann durch Umkrystallisieren aus A. + Ae. gereinigt wurden. 2-[ $\alpha$ -Piperidinophenacyl]-pyridin,  $C_{18}H_{20}ON_2$ , aus 2-[ $\alpha$ -Bromphenacyl]-pyridin u. Piperidin in sd. Bzl., Krystalle aus Hexan, F. 66—67,5°; Ausbeute

quantitativ.  $C_{18}H_{20}ON_2 \cdot HCl$ , Krystalle aus A. + Ae. oder A. + Essigsäureisopropylester, F. 200—220°. — 2-[ $\alpha$ -Piperidinophenacyl]-chinolin,  $C_{22}H_{22}ON_2$ , aus 2-Phenacylchinolin u. Brom bei Ggw. von  $CaCO_3$  in absol. Ae., bei 25° u. Umsetzung des entstandenen Bromphenacylchinolins mit Piperidin bei Zimmertemp., Öl,  $C_{22}H_{22}ON_2 \cdot HCl$ , Krystalle aus A. + Ae., F. 223—223,5°. — 2-[ $\alpha$ -Morpholinophenacyl]-pyridin,  $C_{17}H_{18}O_2N_2$ , F. 110—111°; Ausbeute 50%. — 2-[ $\alpha$ -Diäthylaminophenacyl]-pyridin, F. 65,8—66,9°; Hydrochlorid,  $C_{17}H_{20}ON_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ , F. 161—165°; Ausbeute 47,5%. — 4-[ $\alpha$ -Piperidinophenacyl]-pyridindihydrochlorid,  $C_{18}H_{20}ON_2 \cdot 2HCl \cdot 0,5 H_2O$ , F. 170—180° (Zers.); Ausbeute 93%. — 4-[ $\alpha$ -Morpholinophenacyl]-pyridindihydrochlorid,  $C_{17}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot 0,5 H_2O$ , F. 110—118° (Zers.); Ausbeute 69,5%. — 2-[ $\alpha$ -Piperidino-4'-chlorphenacyl]-pyridinhydrochlorid, F. 104 bis 106,8°.  $C_{18}H_{19}ON_2Cl \cdot HCl$ , F. 195—205°; Ausbeute 87%. — 4-[ $\alpha$ -Piperidino-4'-chlorphenacyl]-pyridinhydrochlorid  $C_{18}H_{19}ON_2Cl \cdot HCl$ , F. 199—203°; Ausbeute 70%. — 4-[ $\alpha$ -Piperidinophenacyl]-chinolinhydrochlorid  $C_{22}H_{22}ON_2 \cdot HCl$ , F. 219—219,5°; Ausbeute 11%. — 2-[ $\alpha$ -Piperidino-4'-chlorphenacyl]-chinolin,  $C_{22}H_{21}ON_2Cl$ , F. 135—136,6°; Ausbeute 29%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3997—4000. Dez. 1948. Bound Brook, N. J., American Cyanamid Comp., Calco Chem. Div., Res. Dep.) 117.3389

Edgar A. Steck, Louis L. Hallock, Arnold J. Holland und Lynn T. Fletcher, *Chinoline*. V. Mitt. Einige polysubstituierte 4-(4'-Diäthylamino-1'-methylbutylamino)-chinoline. (IV. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1241.) In Abwandlung des Chlorochins 4-[4'-Diäthylamino-1'-methylbutylamino]-chinolin) wurden nach den früher beschriebenen Methoden alle am Benzolring fluorierten 4-(4'-Diäthylamino-1'-methylbutylamino)-3-methylchinoline dargestellt. Die Konst. des 6- u. des 8-Fluorderiv. ergab sich dabei aus der Konst. des als Ausgangsmaterial verwendeten p- bzw. o-Fluoranilins. Da sich keines der beiden aus m-Fluoranilin erhaltenen Prodd. durch oxydativen Abbau mit  $KMnO_4$  identifizieren ließ, wurde die Verbindungsreihe, die das höherschm. 4-Chlorderiv. (I) enthielt, in Analogie zu den früher dargestellten Halogen-3-methylchinolinen als 7-Fluorreihe angesprochen. Aus dem gleichen Grunde — nämlich Fehlen definierter Oxydationsprodd. — war es unmöglich, eindeutig zwischen 3.5.6- u. 3.6.7-Trimethyl-4-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino)-chinolin zu entscheiden. Auch hier wurde die Reihe mit der höherschm. 4-Chlorverb. (II) als in Stellung 7 substituiert angesehen. 3-Propylderiv. des Chlorochins wurden erhalten, wenn die Synth. mit Äthoxalylvaleriansäureester, statt wie in den beiden vorst. Beispielen mit Äthoxalylpropionsäureester, durchgeführt wurde. Jedoch war in diesem Fall die Darst. schwierig, weil die Ausbeute bei der Bldg. des Ketosäureesters geringer u. die Trennung der 5- u. 7-Isomeren durch fraktionierte Krystallisation mühsam war. Während in allen obigen Fällen die Umsetzung der  $\alpha$ -Ketosäureester mit m-substituierten Anilinderiv. immer gleichzeitig zu 5- u. 7-substituierten Chinolinabkömmlingen führte, ergab Acetessigester mit m-Chloranilin nur das 7-Chlorchinalinderiv. III bzw. dessen Vorstufe, wie durch oxydativen Abbau zu 4-Chloranthranilsäure bewiesen wurde. — Die Wirksamkeit als Malariaabkämpfungsmittel war bei all diesen neuen 4-(4'-Diäthylamino-1'-methylbutylamino)-chinolinen geringer als beim Chlorochin. Verb. IV war wegen ihrer Giftigkeit ungeeignet.

Versuche (alle FF. kor.) : x-Fluor-3-methylchinolinderiv. : 5-Fluor-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure,  $C_{11}H_8O_3NF$ , aus A. Nadeln, F. 240° (Zers.); Äthylester,  $C_{13}H_{12}O_3NF$ , aus A. gelbliche Nadeln, F. 198—199°. 6-Fluor-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure, aus Propylenglykol gelblichweiße Mikrokrystalle, F. 255—265° (Zers.); Äthylester, aus wss. Aceton Tafelchen, F. 233,5—234°. 7-Fluor-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure, aus A. Nadeln, F. 246° (Zers.); Äthylester, aus A. Nadeln, F. 224,5—225°. 8-Fluor-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure, aus A. cremefarbene Nadeln, F. 222 bis 223° (Zers.); Äthylester, aus wss. A. cremefarbene Nadeln, F. 133—135°. — 5-Fluor-3-methyl-4-oxychinolin,  $C_{10}H_8ONF$ , aus Isopropylalkohol Nadeln, F. >275°. — 6-Fluor-3-methyl-4-oxychinolin, aus A. prismat. Nadeln, F. 281—282°. 7-Fluor-3-methyl-4-oxychinolin, aus A. Prismen, F. 288°. 8-Fluor-3-methyl-4-oxychinolin, aus W. Tafelchen, F. 216—217°. — 5-Fluor-3-methyl-4-chlorchinolin,  $C_{10}H_7NFCl$ , aus wss. Methanol Blättchen, F. 70—71°. 6-Fluor-3-methyl-4-chlorchinolin, aus Skellysolve A Nadeln, F. 57,5 bis 58°. 7-Fluor-3-methyl-4-chlorchinolin (I), aus wss. Methanol Nadeln, F. 88,5—89°. 8-Fluor-3-methyl-4-chlorchinolin, aus Skellysolve A Nadeln, F. 101—102°. — 5-Fluor-3-methyl-4-(1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino)-chinolin,  $C_{19}H_{23}N_3F$ , hellgelbes Öl, Kp.<sub>0,6</sub> 185—186°; Salz der Methan-bis-1.1'-(2-oxo-3-naphthoesäure),  $C_{19}H_{23}N_3F \cdot C_{20}H_{16}O_6 \cdot 2 H_2O$ , gelbes Pulver, F. >300°. 6-Fluor-3-methyl-4-(1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino)-chinolin, goldgelbes Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 160—162°. 7-Fluor-3-methyl-4-(1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino)-chinolin, hellgelbes Öl, Kp.<sub>1</sub> 205—210°; Salz der Methan-bis-1.1'-(2-oxo-3-naphthoesäure), gelbliches Pulver, F. >300°. 8-Fluor-3-methyl-4-(1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino)-chinolin, citronengelbes Öl, Kp.<sub>0,2</sub> 162—164°. — Trimethylchinolinderiv. : 3.5.6-Trimethyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure,  $C_{13}H_{15}O_3N$ , aus Propylenglykol

gelbliche Mikrokrystalle, F. 250—251° (Zers.); *Äthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus wss. A. gelbliche Prismen, F. 183—184°. 3.6.7-*Trimethyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure*, aus Propylenglykol Nadeln, F. 263—264° (Zers.); *Äthylester*, aus wss. A. Nadeln, F. 224—225°. — 3.5.6-*Trimethyl-4-oxychinolin*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON, aus A. weißliche Nadeln, F. 267—268°. 3.6.7-*Trimethyl-4-oxychinolin*, aus wss. A. blaßgelbe Nadeln, F. >280°. — 3.5.6-*Trimethyl-4-chlorchinolin*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>NCl, aus Skellysolve A Nadeln, F. 67—68°. 3.6.7-*Trimethyl-4-chlorchinolin* (II), aus wss. A. cremefarbene Täfelchen, F. 106—107°. — 3.5.6-*Trimethyl-4-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino)-chinolin*, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>, gelbes Öl, Kp.<sub>0,6</sub> 186—190°; *Salz der Di-(2-oxy-3-naphthoesäure)*, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O, aus A. + Isopropylalkohol blaßgelbe Nadeln, F. 182—182,5°. 3.6.7-*Trimethyl-4-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino)-chinolin*, aus Skellysolve A Nadeln, F. 79,5—80°; *Salz der Methan-bis-1.1'-(2-oxy-3-naphthoesäure)*, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>·3,5 H<sub>2</sub>O, gelbe Mikrokrystalle, F. 300°. — 3-n-Propylchinolinderiv.: 5-*Chlor-4-oxy-3-n-propylchinolin-2-carbonsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl, aus Aceton gelbe Nadeln, F. 185—185,5° (Zers.); *Äthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl, aus wss. A. weißliche Nadeln, F. 170,5 bis 171°. 7-*Chlor-4-oxy-3-n-propylchinolin-2-carbonsäure*, aus wss. A. cremeweisse Nadeln, F. 205° (Zers.); *Äthylester*, aus wss. A. Prismen, F. 218—218,5°. — 3-n-Propyl-5-chlor-4-oxychinolin, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ONCl, aus wss. A. Täfelchen. 3-n-Propyl-7-chlor-4-oxychinolin, aus A. prismat. Nadeln, F. 276—276,5°. — 3-n-Propyl-4.5-dichlorchinolin, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, Fl., Kp.<sub>0,4</sub> 116—117°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,6122; *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 213,5 bis 214°. 3-n-Propyl-4.7-dichlorchinolin, aus Skellysolve A Nadeln, F. 52—52,5°; *Pikrat*, aus A. gelbe Nadeln, F. 218,5—219°. — 3-n-Propyl-5-chlor-4-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino)-chinolin, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Cl, goldgelbes Öl, Kp.<sub>0,2</sub> 173—175°; *Pikrat*, aus wss. A. hellgelbe Nadeln, F. 219—220°. — 3-n-Propyl-7-chlor-4-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino)-chinolin, orangefelbes Öl, Kp.<sub>0,4</sub> 200—202°; *Pikrat*, aus A. citronengelbe Nadeln, F. 218 bis 219°. — Chinalinderiv.: 2-*Methyl-7-chlor-4-oxychinolin* (III), C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ONCl, aus wss. A. cremefarbene Nadeln, F. 315—316°. — 2-*Methyl-4.7-dichlorchinolin*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NCl<sub>2</sub>, aus Skellysolve A Prismen, F. 103,5—104°. — 2-*Methyl-7-chlor-4-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino)-chinolin* (IV), C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>Cl, hellgelbes Öl, Kp.<sub>0,8</sub> 206—210°; *Sulfat*, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>Cl·2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, aus wss. A. + Isopropylalkohol Nadeln, F. 147,5—149°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1012—15. März 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.)

198.3395

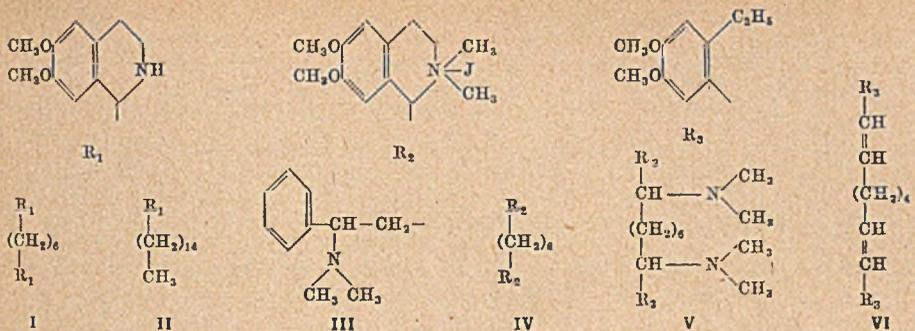
**Ng. Ph. Buu-Hoi und René Royer, Die Anwendung von Pfitzinger-Reaktionen für die Synthese von Chinolinderivaten: Ein neuer Weg zu 4-Oxychinolinen.** Die von PFITZINGER (J. prakt. Chem. 56. [1897.] 283) beschriebene Bldg. von 2.3-Dimethylcinchoninsäure aus Isatin u. Methyläthylketon wird bestätigt u. im Anschluß an frühere Mitteilungen (BUU-HOI, J. chem. Soc. [London] 1946. 795; BUU-HOI u. CAGNIANT, C. 1947. 836) über die ster. Hinderung bei PFITZINGER-Rkk. bewiesen, daß die mit einer CH<sub>3</sub>-Gruppe verbundene CH<sub>2</sub>-Gruppe reaktionsfähiger als die CH<sub>3</sub>-Gruppe ist. Bei den Umsetzungen von Isatin mit Methylalkylketonen, die 2 oder mehrere CH<sub>3</sub>-Gruppen enthalten, ist dagegen die erste CH<sub>2</sub>-Gruppe weniger reaktionsfähig als die CH<sub>3</sub>-Gruppe. Daher entsteht aus Isatin u. Methylpropylketon als Hauptprod. 2-Propylcinchoninsäure neben einer höherschm. isomeren Säure u. mit Methylisobutylketon 2-Isobutylcinchoninsäure. Mit Methyl-n-hexylketon u. Methyl-n-nonylketon wurden auf analoge Weise 2-n-Hexyl- u. 2-n-Nonylcinchoninsäure erhalten. Denselben Verlauf nehmen die Umsetzungen von 5-Methyl-, 5-Brom- u. 5.7-Dichlorisatin mit Methylalkylketonen. Infolge ster. Hinderung lieferten dagegen Isatin u. 5-Bromisatin mit Pinakolin nur geringe Mengen Reaktionsprodukte. Mit symm. Dialkylketonen, z. B. Dipropylketon u. Palmiton [(C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>CO)] konnten 3-Äthyl-2-propylcinchoninsäure u. 3-n-Tetradecyl-2-n-pentadecylcinchoninsäure dargestellt werden, während Diisobutylketon mit Isatin oder 5-Bromisatin infolge ster. Hinderung nur geringe Mengen von Kondensationsprod. ergab. — Durch trockne Dest. der substituierten Cinchoninsäuren konnten bei der Pyrolyse nicht nur Homologe u. Halogenderiv. von Chinolinen, sondern in einigen Fällen die entsprechenden 4-Oxychinoline infolge CO-Abspaltung gewonnen werden.

**Versuche:** 2.3-Dimethylcinchoninsäure, aus Isatin u. Methyläthylketon in wss. KOH, schm. oberhalb 300°. Liefert beim Erhitzen im Vakuum 4-Oxy-2.3-dimethylchinolin (Nadeln aus Toluol, F. 310°) u. 2.3-Dimethylchinolin (*Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 227°). — 6-Brom-2.3-dimethylcinchoninsäure, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 5-Bromisatin analog vorst. Verb., Nadeln aus A., F. 290—291°. Liefert bei der trocknen Dest. im Vakuum 6-Brom-2.3-dimethylchinolin (Nadeln aus PAe., F. 82°; *Pikrat* C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NBr·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, hellgelbe Nadeln aus Toluol, beginnt bei 225° sich zu zers. u. schm. bei 225°). — 6.8-Dichlor-2.3-dimethylcinchoninsäure, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, aus 5.7-Dichlorisatin analog vorst. Verb., fast farblose Nadeln aus verd. A., zers. sich beim Erhitzen auf 305° ohne zu schmelzen. — 2-Methylcinchoninsäure liefert bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck Chinaldin (Kp. 245—246°;

*Pikrat*, F. 194°) u. *4-Oxychinaldin*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON (Blättchen aus A., F. 242°). — *6-Brom-2-methylcinchoninsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 5-Bromisatin u. Aceton in sd. KOH, schwach gelbliche Prismen aus 50%ig. A., beginnt oberhalb 255° sich zu zers. u. schm. bei 269°. — *6-Brom-4-oxychinaldin*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ONBr, aus vorst. Verb. durch Pyrolyse, schwach gelbliche Nadeln aus A., sublimiert oberhalb 230° u. schm. bei 269°. — *6-Bromchinaldin*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NBr, als Nebenprod. bei vorst. Pyrolyse, Nadeln aus PAe., F. 100°; *Pikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NBr·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus Toluol, sintert oberhalb 190° u. schm. bei 205°. — *2-Propylcinchoninsäure*, aus Isatin u. Methylpropylketon in sd. wss.-alkoh. KOH, Blättchen aus W., F. 156°. — *2-Propylcholinol*, aus vorst. Verb. durch Pyrolyse, Kp.<sub>70</sub> 205°, n<sup>17.1</sup> = 1,5900; *Pikrat*, F. 159—160°. — *6-Brom-2-propylcinchoninsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 5-Bromisatin u. Methylpropylketon in wss.-alkoh. KOH, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 212°. — *6-Brom-4-oxy-2-propylcholinol*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ONBr, aus vorst. Säure durch Pyrolyse unter 1 mm Druck, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 214°. — *2-Isobutylcinchoninsäure*, aus Isatin u. Methylisobutylketon in sd. wss.-alkoh. KOH, Nadeln aus verd. A., F. 192°. — *4-Oxy-2-isobutylcholinol*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ON, aus vorst. Säure durch Pyrolyse, Nadeln aus verd. A., F. 189°; sehr leicht lösl. in Äthylalkohol. — *2-Isobutylcholinol*, als Nebenprod. bei vorst. Pyrolyse, Kp. 268—270°; *Pikrat*, goldgelbe Nadeln aus A., F. 164°. — *6-Methyl-2-isobutylcinchoninsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus 5-Methylisatin u. Methylisobutylketon in wss.-alkoh. KOH, Nadeln aus Methanol, F. 192°. — *6-Methyl-2-isobutylcholinol*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N, aus vorst. Verb. durch Pyrolyse, gelbliche Fl. von angenehm arom. Duft, Kp.<sub>20</sub> 180°, n<sup>16</sup> = 1,5766; *Pikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A. + Bzl., F. 156°. — *6-Brom-2-isobutylcinchoninsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 5-Bromisatin u. Methylisobutylketon in wss.-alkoh. KOH, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 189°. — *6-Brom-4-oxy-2-isobutylcholinol*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ONBr, Prismen aus A. + Bzl., F. 191—192°; lösl. in Alkalilauge. — *6-Brom-2-isobutylcholinol*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NBr, Prismen aus PAe., F. 46°, Kp.<sub>14</sub> 215°; *Pikrat*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NBr·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. — *6,8-Dichlor-2-isobutylcinchoninsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, aus 5,7-Dichlorisatin u. Methylisobutylketon in wss.-alkoh. KOH, gelbliche Nadeln aus A., F. 186°. — *6,8-Dichlor-4-oxy-2-isobutylcholinol*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ONCl<sub>2</sub>, Prismen aus Methanol, F. 186°. — *2-n-Hexylcinchoninsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus Isatin u. Octanon-(2) in wss.-alkoh. KOH, Prismen aus Methanol, F. 139—140°. Die alkal. Lsgg. geben beim Schütteln einen beständigen Schaum. — *2-n-Hexylcholinol*, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N, gelbes bewegliches Öl von angenehmem Duft, Kp. 298 bis 300°, n<sup>18</sup> = 1,5620; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 112°. Liefert beim Kochen mit CrO<sub>3</sub> u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *n-Valeriansäure*. — *6-Brom-2-n-hexylcinchoninsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 5-Bromisatin u. Octanon-(2) in wss.-alkoh. KOH, schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 152—153°. — *6-Brom-2-n-hexylcholinol*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>NBr, zähes gelbes Öl, Kp.<sub>25</sub> 238—240°, n<sup>18.1</sup> = 1,5910; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>NBr·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus A. + Bzl., F. 154°. — *6,8-Dichlor-2-n-hexylcinchoninsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, aus 5,7-Dichlorisatin u. Octanon-(2) in wss.-alkoh. KOH, fast farblose Nadeln aus A., F. 145°. — *6,8-Dichlor-4-oxy-2-n-hexylcholinol*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ONCl<sub>2</sub>, Prismen aus verd. Methanol, F. 128°; sehr leicht lösl. in heißem A.; *Pikrat* des *6,8-Dichlor-2-n-hexylcholinols*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus A., F. 141°. — *6-Methyl-2-n-hexylcinchoninsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus 5-Methylisatin u. Octanon-(2), gelbliche Nadeln aus A., F. 159°. — *6-Methyl-2-n-hexylcholinol*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N, gelbliches Öl, Kp.<sub>60</sub> 218—220°; *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus A., F. 114°. — *2-n-Nonylcinchoninsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, aus Isatin, Undecanon-(2) u. KOH, Nadeln aus A., F. 145°. Die alkal. Lsgg. geben beim Schütteln einen beständigen Schaum. — *2-n-Nonylcholinol*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N, gelbliches Öl, Kp.<sub>25</sub> 230—232°, n<sup>16.5</sup> = 1,5470. Liefert bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *n-Octansäure*; *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, hellgelbe Prismen aus A., F. 96°. — *6-Methyl-2-n-nonylcinchoninsäure*, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N, aus 5-Methylisatin u. Undecanon-(2) in wss.-alkoh. KOH, fast farblose Nadeln aus A., F. 152—153°. — *4-Oxy-6-methyl-2-n-nonylcholinol*, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>ON, mikrokrystallines gelbes Pulver, F. 154°. — *6-Brom-2-n-nonylcinchoninsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 5-Bromisatin u. Undecanon-(2), cremefarbene Nadeln aus A., F. 150°. — *6-Brom-4-oxy-2-n-nonylcholinol*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ONBr, cremefarbene Prismen aus Äthylalkohol. Die alkal. Lsgg. geben beim Schütteln einen beständigen Schaum. — *Pikrat* des *6-Brom-2-n-nonylcholinols*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>NBr·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, hellgelbe Prismen aus A., F. 137°. — *3-Äthyl-2-propylcinchoninsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus Dipropylketon u. Isatin in wss.-alkoh. KOH, fast farblose Prismen aus 50%ig. A., F. 214°. — *3-n-Tetradecyl-2-n-pentadecylcinchoninsäure*, C<sub>29</sub>H<sub>65</sub>O<sub>2</sub>N, aus Palmiton u. Isatin in sd. alkoh. KOH, Nadeln aus A., F. 101°; sehr leicht lösl. in Benzol. (J. chem. Soc. [London] 1948. 106—10. Febr. Paris, Univ.) 117.3397

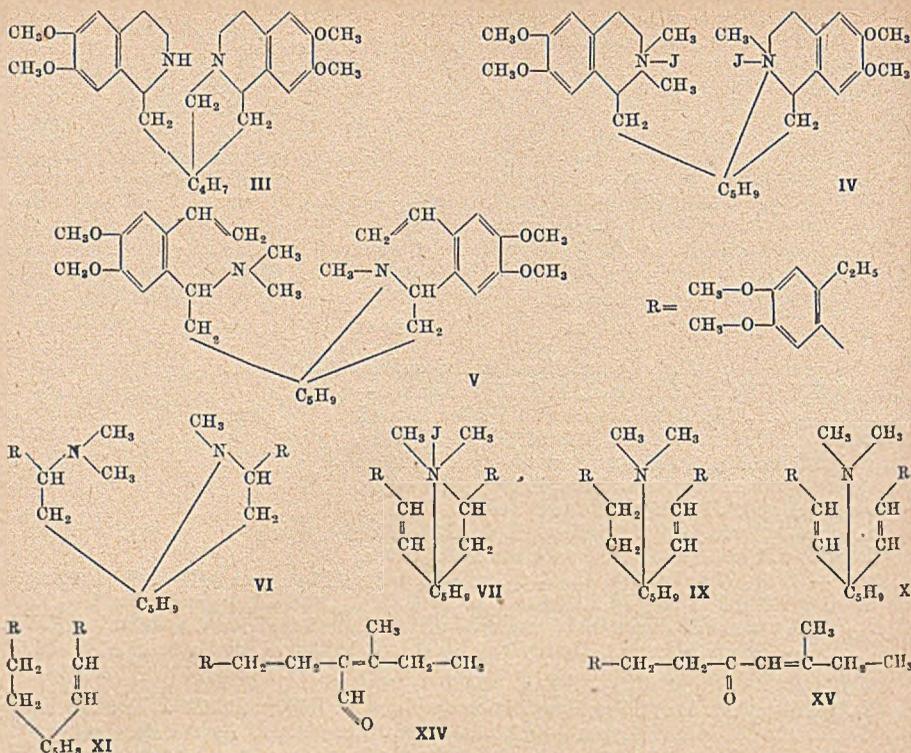
Emil Lorz und Richard Baltzy, *Die Reaktion von Halogen-Mg-dialkylamiden mit Nitrilen. Herstellung von N,N-disubstituierten Amidinen*. 4-Acylcholine sollten durch Kondensation von 4-Cyanochinolin (I) mit Nitrilen in Ggw. von Li- oder Halogen-Mg-dialkylamiden als Kondensationsmitteln u. Hydrolyse der zunächst entstehenden Imido-





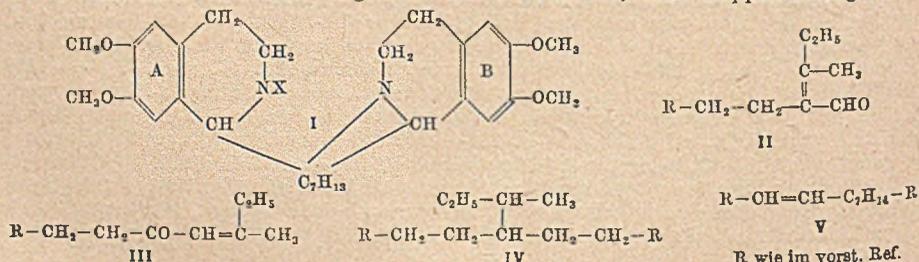
Versuche: *N,N*-Dimethylisocholinoliniumjodid  $C_{32}H_{50}O_4N_2J_2$  (IV), aus Methanol, F. 221° (Vakuum). — Verb.  $C_{32}H_{52}O_4N_2$  (V), beim Abbau von I über IV nach HOFMANN u. Hydrierung mit Pd in 50%ig. Essigsäure, rein durch Dest., Kp.<sub>0,3</sub> 205—210° (Badtemp.). Umlösen aus einem Gemisch von Ae. u. PAe., F. (65)—(75)—94°. — Verb.  $C_{28}H_{38}O_4$  (VI), beim Erhitzen von V mit  $CH_3J$  in Methanol 12 Stdn. auf 100°, Dest., Kp.<sub>0,1</sub> 210—230° (Badtemp.) u. Umlösen aus Methanol, weiße Plättchen, F. 82°. — *N,N*-Dimethylverb.  $C_{28}H_{51}O_2N$  (VII), beim Abbau von VIII nach HOFMANN, Hydrierung mit Pd in 50%ig. Essigsäure u. Dest., Kp.<sub>0,3</sub> 185—200° (Badtemp.). — Verb.  $C_{24}H_{44}O_2$  (IX), aus VII durch Erhitzen mit  $CH_3J$  u. Methanol im Wasserbad u. Dest., Kp.<sub>0,4</sub> 150—175° (Badtemp.), Umkrystallisieren aus Methanol, weiße Nadeln, F. 46,5° (Mh. Chem. 79. 135—41. Juni 1948. Wien, Univ., II. Chem. Labor.) 430.3418

E. Späth und M. Pailer, *Zur Konstitution des Emetins*. I. Mitt. SPÄTH u. LEITHE haben auf Grund einer Reihe früherer Arbeiten für das Emetin die Formel III aufgestellt. Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit dem zwischen den beiden Isochinolinringen liegenden Teil dieser Formel u. seiner Aufklärung durch HOFMANN'Schen Abbau. Emetinbase wird mit  $CH_3J$  u.  $NaOCH_3$  in das schon bekannte N-Methylemetindijodmethylat (IV) übergeführt, aus dem mit  $Ag_2O$  die diquartäre Base u. daraus durch Aufspaltung bei Wasserbadtemp. die Methinbase V entsteht. Die Base V läßt sich mit Pd in 50%ig. Essigsäure zu der Verb. VI hydrieren, die mit  $CH_3J$  in Methanol das schön kryst. Jodmethylat VII ergibt. Es tritt hier also Eliminierung eines N-Atoms in Form von Trimethylaminjodhydrat schon vor der zweiten Stufe des HOFMANN'Schen Abbaus ein (vgl. vorst. Ref.). Die durch Schütteln mit  $AgCl$  in das Chloromethylat verwandelte Verb. VII läßt sich mit Pd in Eisessig zu dem gesätt. Chloromethylat VIII hydrieren, das bei der Behandlung mit  $Ag_2O$  eine quartäre Base liefert, die beim Erhitzen auf dem Wasserbad sich aufspaltet u. die einfach ungesätt. Base IX ergibt. Wird die Verb. VII ohne vorherige Hydrierung abgebaut, so entsteht die zweifach ungesätt. Base X. Die Base IX gibt mit  $CH_3J$  im Einschlußrohr das Jodmethylat, dessen mit  $Ag_2O$  gewonnene quartäre Base bei der Dest. im Hochvakuum den KW-stoff XI ergibt. Aus dem Ablauf dieser Rk. bestätigt sich, daß das ursprünglich sek. N-Atom des Emetins an der Bldg. nur eines Ringes beteiligt ist, während das ursprünglich tert. N-Atom nach diesen Rkk. z w e i Ringen zugehört. Der KW-stoff XI wird in üblicher Weise ozonisiert; das Ozonid liefert bei der Spaltung im soda- bzw. natronalkal. Auszug 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoesäure u. 1-Oxy-3,4-dimethoxy-6-äthylbenzol, das in Form seines Benzoats identifiziert wird. Über diese Bldg. eines Phenols an Stelle des erwartenden Aldehyds haben Vff. bereits berichtet (C. 1940. I. 2462). Als weitere Spaltstücke werden bei der Dest. des neutralen Teils gefunden: 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzaldehyd, nachgewiesen durch sein Semicarbazon, u. eine einfach ungesätt. Verb. mit 2 Methoxygruppen vom Kp.<sub>0,01</sub> 120—140°, die ein Semicarbazon  $C_{19}H_{29}O_3N_3$  vom F. 156—157° (XVIII) ergibt. Die bei der Aufspaltung dieses Semicarbazons entstehende ölige Oxoverb. ist gut mit Pd in Methanol hydrierbar, das aus dem Hydrierungsprod. gewonnene Semicarbazon  $C_{19}H_{31}O_3N_3$  zeigt ebenfalls F. 156—157°. Die ölige Oxoverb. ergibt 1. bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton 3,4-Dimethoxy-6-äthylhydrozimtsäure, 2. bei der üblichen Ozonisierung u. Spaltung des Ozonids mit kochendem W. Methyläthylketon, das in Form seines Semicarbazons nachgewiesen wird. Aus diesen beiden Spaltstücken ergeben sich beim Zusammenbau für die Verb. XVIII die Formeln XIV u. XV, über die noch zu entscheiden ist.



Versuche: Jodmethylat VII,  $C_{31}H_{40}O_4NJ$ , durch 6std. Kochen von VI mit  $CH_3OH + CH_3J$ , aus  $CH_3OH$ , F. 232—234°. — Ungesätt. Base IX,  $C_{31}H_{47}O_4N$ , aus dem hydrierten Chlormethylat VIII durch Schütteln mit  $Ag_2O$  in 50% ig.  $CH_3OH$ , Einengen im Vakuum, Erhitzen auf dem Wasserbad u. Ausäthern, Kp.<sub>0,005</sub> 190—200° (Luftbadtemp.). — *KW-stoff XI*,  $C_{29}H_{40}O_4$ , durch Behandeln von IX mit Jodmethyl im Einschlußrohr, 12 Stdn. bei 100°, Schütteln mit  $Ag_2O$ , Einengen der Lsg. u. Dest., Kp.<sub>0,01</sub> 200—220° (Luftbadtemp.). Destillat mit Ac. ausziehen u. Lösungsm. vertreiben, aus Ae. u. PAe. gelbe Krystalle, F. 70—72°. — 3,4-Dimethoxy-6-äthylhydrozimtsäure, aus der entsprechenden Zimtsäure in Eisessig mit 6% Pd-Mohr, Eisessig im Vakuum abtreiben, Rückstand aus Ae. u. PAe. umkrystallisieren, F. 64—65°. (Mh. Chem. 78. 348—61. Mai 1948. Wien, Univ., II. Chem. Labor.) 430.3700

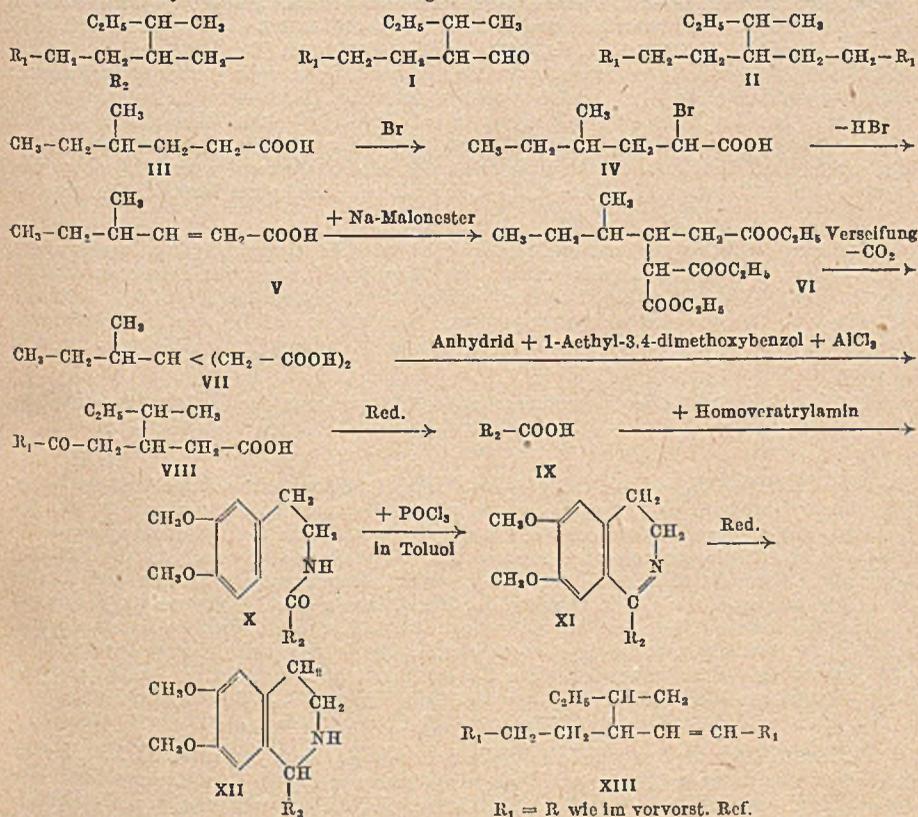
M. Pailer, Zur Konstitution des Emetins. II. Mift. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Konst. der vorst. beschriebenen, beim Abbau von Emetin (I, X=H) erhaltenen ungesätt. Carbonylverb., für die die beiden Formeln II u. III in Betracht kamen, wurde als der Formel II entsprechend bestimmt u. damit auch für die N-freie Verb., die beim HOFMANNschen Abbau des Emetins nach Entfernung der beiden N-Atome u. nachfolgender Hydrierung erhalten wird (vgl. vorst. Ref.), die Formel IV festgelegt. Vff. gingen bei der Beweisführung von N-Acetylemetin (I, X =  $COCH_3$ ) aus, bei dem durch HOFMANNschen Abbau zuerst das tert. N-Atom u. sodann nach Hydrierung u. Abspaltung der Acetylgruppe der zweite Tetrahydroisochinolinring bis zur Entfernung des zweiten N-Atoms abgebaut wurde, wobei schließlich die N-freie, ungesätt. Verb. V resultierte, deren Doppelbindung durch



R wie im vorst. Ref.

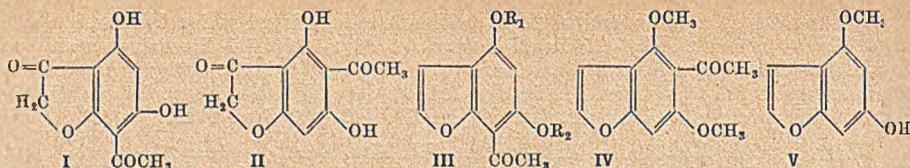
Aufspaltung des Isochinolinrings A (I, X = H) entstanden ist. Bei der Ozonisation entsteht hieraus neben 2-Äthyl-4,5-dimethoxybenzoesäure, 2-Äthyl-4,5-dimethoxybenzaldehyd u. 2-Äthyl-4,5-dimethoxyphenol eine Carbonylverb., deren bei 156–158° schmelzendes Semicarbazon C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> mit dem in der I. Mitt. beschriebenen ident. ist, womit die Formel IV als richtig erwiesen ist. (Mh. Chem. 79. 127–34. Juni 1948.) 430.3700

M. Pailer, Zur Konstitution des Emetins. III. Mitt. Synthese einer Abbaubindung. (II. vgl. vorst. Ref.) Die vorst. beschriebene, durch Abbau des Emetins auf 2 verschiedene. Wegen gewonnene Carbonylverb. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (I), die die Aufstellung einer eindeutigen Formel für das N-freie Kohlenstoffskelett (II) des Naturstoffes ermöglicht, wurde ausgehend von γ-Methyl-n-capronsäure (III) synthetisiert (vgl. Formelreihe). Die im Verlauf der Synth. erhaltene Tetrahydroisochinolinverb. XII gab beim Hofmannschen Abbau die Verb. XIII,



die auch beim Abbau des Naturstoffes erhalten wird, u. deren weiterer Abbau durch Ozonisation zu dem Aldehyd (I) bzw. seinem Semicarbazon vom F. 156–158° führt. (Mh. Chem. 79. 331–37. Okt. 1948.) 430.3700

W. Gruber und F. E. Hoyes, Resynthese des Visnagins und Synthese des Isovisnagins. Vorläufige Mitt. Aus Visnagin wird nach der früher (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. [1938.] 106) beschriebenen Meth. 3-Acetylvisnagin u. hieraus durch Abspaltung der Acetylgruppe mit Na-Äthylat in A. Visnagin gewonnen. Ausbeute 28%. Verss. werden angestellt, das Visnagin, als Ausgangssubstanz der Resynthese, aus einem der bei der Einw. von Chloracetonitril auf Phloracetophenon (Mh. Chem. 77. [1947.] 414) entstehenden Cumaranose I u. II zu synthetisieren. Die bei der Acetylierung von I mit Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid entstehende Triacetylverb. spaltet nach der Hydrierung der Doppelbindung bei der Dest. im Hochvakuum Essigsäure ab u. geht in das 4,6-Diacetoxy-7-acetylcumaron (III, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = COCH<sub>3</sub>) über, aus dem bei der Verseifung u. Methylierung mit Diazomethan ein Monomethyläther u. bei der Weitermethylierung mit CH<sub>3</sub>J der Dimethyläther (III, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>) entsteht. Er ist nicht ident. mit dem Visnaginonmethyläther, für den nach früheren Ergebnissen die Formel IV feststeht. Verss., ausgehend von Phloroglucinmonomethyläther in derselben Reaktionsfolge über das 4-Methoxy-6-oxycumaron (V)



zum Visnaginon zu kommen, führen zu einem mit diesem nicht ident. Isovisnaginon (III,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ). Genauere Angaben folgen in der demnächst erscheinenden Hauptveröffentlichung. (Mh. Chem. 78. 417—19. Mai 1948.) 430.4050

**K. Kratzl und I. Khautz, Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfonsäuren. I. Mitt. Hydrolyseversuche an Modellsubstanzen.** Die nach LEGER u. H. HIBBERT (C. 1938. II. 75) u. K. FREUDENBERG, M. ULRICHS u. E. FLICKINGER (Ber. dtsch. chem. Ges. 70. [1937.] 500) für den Bau der Seitenketten der Ligninsulfonsäuren in Betracht zu ziehenden Formeltypen (Aldoltypus u. Acylointypus) werden an Hand einer Reihe von Modellsubstanzen auf ihr Verh. bei der reinen alkal. Hydrolyse krit. betrachtet. Während Ligninsulfonsäure sowohl bei der alkal. Druckoxydation als auch bei der reinen alkal. Hydrolyse Vanillin liefert, erweisen sich von den Modellsubstanzen nur diejenigen vom (reversiblen) Aldoltypus  $\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  als zu Aldehyden bzw. Carbonylverb.



bei der alkal. Hydrolyse spaltbar. Untersucht werden Zimtaldehydhydrosulfonsäure, Zimtaldehyd, Flavanon, Vanillalacetone, die Bisulfidverb. des vanillalacetone- $\alpha$ -sulfonsäuren Na,  $\beta$ -Vanilloyl-3,4-dimethoxy-phenyläthyl- $\alpha$ -sulfonsäure, 3,4,5-Trimethoxyzimtaldehyd, propioveratron- $\beta$ -sulfonsäures Na. Die Modelle vom Acylointypus  $\text{R}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  liefern bei der alkal. Hydrolyse in keinem Falle Aldehyde. Befindet

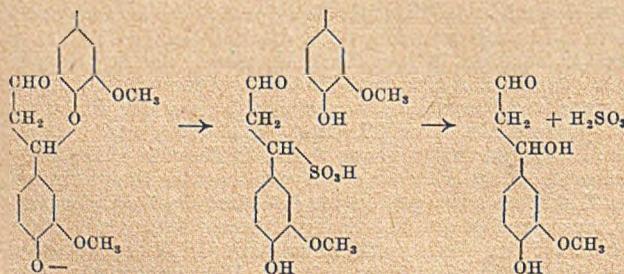


sich bei den Acyloinen oder den entsprechenden Sulfonsäuren das Carbonyl in  $\alpha$ -Stellung zum Phenylkern, so tritt eine Säurespaltung ein nach:  $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow$



$\text{R}-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{R}-\text{COOH} + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$ . Untersucht werden in dieser Reihe: Phenylacetylcarbinol, phenylacetone- $\alpha$ -sulfonsäures Na, propiophenon- $\alpha$ -sulfonsäures Na, Benzoin, guajacylacetone- $\alpha$ -sulfonsäures Na,  $\alpha$ -Oxypropiovanillon, propioguajacon- $\alpha$ -sulfonsäures Na, propioveratron- $\alpha$ -sulfonsäures Na. — Aldoltypen, die nach Art der PERKINschen Rk. entstanden sind, sowie einfache Doppelbindungen werden bei der alkal. Hydrolyse nicht aufgespalten. Die Ergebnisse der Verss. lassen den Aldoltypus für denjenigen Teil der Ligninsulfonsäure, der bei der reinen alkal. Hydrolyse Vanillin liefert, als sehr wahrscheinlich erscheinen. Die Hydrolyse wird in allen Fällen einheitlich so durchgeführt, daß jeweils 3 g der zu untersuchenden Substanz mit 100 cm<sup>3</sup> 24%ig. NaOH 19 Std. im N<sub>2</sub>-Strom am Rückfluß gekocht werden. (Mh. Chem. 78. 376—91. Mai 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor., Organ. Abt. u. Abt. für Chem. des Holzes.) 430.4050

**K. Kratzl, Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfonsäuren. II. Mitt. Hydrolyseversuche an Ligninsulfonsäuren, Ligninpräparaten und Lignin.** (I. vgl. vorst. Ref.) Verschied. Ligninsorten (Fichtenholzmehl, Salzsäurelignin, Thioglykolsäurelignin, Alkalilignin, „Keebra“lignin) werden der Alkalihydrolyse unter Normbedingungen (vgl. vorst. Ref.) unterworfen. In keinem Falle wird in nennenswerten Mengen Vanillin gefunden, eine Bestätigung früherer Angaben u. dafür, daß im nativen Lignin eine Gruppierung vom reversiblen Aldoltypus (vgl. vorst. Ref.) oder seiner Vorstufe, die durch alkal. Hydrolyse Vanillin zu liefern vermag, nicht vorliegt.

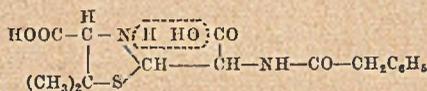


Erst durch die Sulfittierung wird eine solche Gruppierung geschaffen. Die FREUDENBERGschen sechs Ligninschemata werden auf ihr Verh. bei der Sulfittierung, die demnach bei der Hydrolyse zu einer Verb. vom Aldoltypus führen muß, überprüft u. festgestellt, daß nur das Nebenstehende

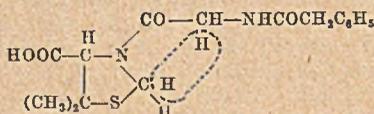
diesen Anforderungen entspricht. Die übrigen Schemata werden eingehend besprochen. (Mh. Chem. 78. 392—405. Mai 1948.) 430.4050

K. Kratzl und I. Khautz, *Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfonsäuren*. III. Mitt. *Über den Anteil der hydrolysierbaren Ligninsulfonsäure in der Sulfitablaue*. (II. vgl. vorst. Ref.) Durch vergleichende Hydrolyse u. Oxydation an einem u. demselben Ligninsulfonsäurepräp. wird der Anteil der „hydrolysierbaren“ Ligninsulfonsäure in den Gesamtligninsulfonsäuren der Sulfitablaue festgestellt. Bei verschied. Ligninsulfonsäurepräp. werden bei der Hydrolyse (unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Vanillins) 25—50% des durch Oxydation gewinnbaren Vanillins erhalten. Durch aufeinanderfolgende Hydrolyse u. Oxydation wird die Anwesenheit von nicht sulfonierten Anteilen, die als solche bereits vorhanden waren oder durch die Entschwefelung der Ligninsulfonsäure gebildet wurden, festgestellt. Die Frage, ob in der Ligninsulfonsäure zwei verschied. Anteile vorkommen, von denen der eine nur bei der Hydrolyse, der andere nur bei der Oxydation Vanillin ergibt, ist jedoch noch nicht entschieden. (Mh. Chem. 78. 406—10. Mai 1948.) 430.4050

Oskar Süs, *Synthetische Versuche in der Penicillinreihe*. II. Mitt. *Versuche zum synthetischen Aufbau des Penicillin-Gerüsts*. Die früher (C. 1948. II. 1061) beschriebene Synth. von *dl*- $\beta$ - $\beta$ -Dimethylcystein (*dl*-Penicillamin) (I) wurde verbessert durch Aufspaltung des 2.5.5-Trimethylthiazolin-4-carbonsäureäthylesters mittels 32%ig. HCl statt HBr bzw. durch Red. des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ - $\beta$ -dimethylacrylsäureesters mit Zn/Eisessig/Essigsäureanhydrid über die  $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ - $\beta$ -dimethylacrylsäure (aus W. farblose Krystalle, F. 203°). — Der Aufbau des Penicillin-Gerüsts wurde auf 3 Wegen angegangen: A. Kondensation von I mit  $\alpha$ -Formylphenacetursäure (II) bzw. Derivv. hiervon zu *Penicilloinsäure* (derivv.) u. anschließende  $\beta$ -Lactamblg., deren Verwirklichung noch aussteht:

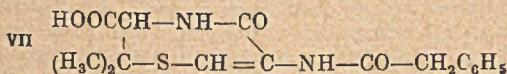


— B. Kondensation von I mit  $\text{CH}_2\text{O}$  zu 5.5-Dimethylthiazolidin-4-carbonsäure (III) Acylierung mit Phenacetursäure u. Dehydrierung:



Da die Darst. von Phenacetylchlorid nicht gelang, wurde versucht, obige Acylierung stufenweise zu erreichen über die Umsetzung von Chloracetyl-III mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. Phenylacetylierung des hierbei gebildeten *Diketopiperazins* IV. Alkal. Verseifung führte jedoch nur zur Wiederabsplattung des Phenacetylrestes statt zur Ringöffnung. — C. Ring-schluß von Phenacetyl-I über eine Formylgruppe am SH-Rest oder an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe oder Kondensation mit einem  $\text{CH}_4$ -Deriv. mit 3 beweglichen Atomgruppen:  $\text{HOOCCH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>2</sub>C-SH  
di-N-Phenacetyl-I wird erhalten durch Chloracetylierung von S-Benzyl-I, Umsetzung mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Phenacetylierung u. reduktive Absplattung des Benzylrestes mit Na in  $\text{NH}_3$ . Ob Formylierung mit Paraformaldehyd zum Thiazolidinderiv. oder unter Rk. mit 2. Moll. zu einem substituierten Methylensulfid führt, ist unentschieden. Das Prod. V gibt keine SH- u.  $\text{FeCl}_2$ -Rk. mehr. Rk. mit Essigsäureanhydrid ergibt unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust vermutlich ein  $\beta$ -Thiolacton (VI). Umsetzung mit Orthoameisensäureester führt zu einer dem Penicillin isomeren Verb. VII der folgenden vermuteten Konstitution:



Diese Verb. ist gelb gefärbt, ohne SH-Rk. u. nicht bakterio-stat. wirksam. — Bei Verwendung von  $\alpha$ -Brompropionsäurechlorid bzw.  $\alpha$ -Methoxybrompropionsäurechlorid an Stelle des Chloracetylchlorids werden auf analoge Weise wie oben die substituierten N-Phenacetyl-I erhalten.

Versuche:  $\alpha$ -Formylphenylacetursäureäthylester, aus Na u. Ameisensäureäthylester in absol. Bzl. (unter Ausschluß von A.!) u. Zugabe von Phenacetursäureäthylester in absol. Bzl., dickfl., gelbbraunes Öl, mit  $\text{FeCl}_2$  in A. Blauviolett-färbung; 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_5$ , aus A. gelbbraune Nadeln, F. 188° (Zers.). —  $\alpha$ -Formyl-

*phenacetursäurenitril*, wie vorher, aber mit Phenacetursäurenitril, unbeständiges, braunes Öl; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{17}H_{13}O_5N_6$ , aus Pyridin braunrote Krystalle, F. 174°. — *dl-Penicilloinsäuremonoäthylester*,  $C_{16}H_{21}O_5N_2S$ , aus dem II-Ester mit I-HCl u. Piperidin, nach Umfällen fast farbloses pulverisierbares Harz, F. 60—68°, bei 100° (Zers.); *Nitril*,  $C_{16}H_{19}O_4N_2S \cdot 3H_2O$ , aus dem II-Nitril wie vorher nach Umfällen grauweißes Pulver, F. 115—118° (Zers.) nach Sintern bei 82°. —  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -*Tetramethylcystin* (*Penicillamin-disulfid*), aus I-HCl mit  $O_2$  in alkal. Lsg., F. 218°; Kondensation mit dem II-Nitril führt zur SCHIFFSchen Base,  $C_{32}H_{38}O_6N_8S_2$ , nach Umfällen gelbgefärbtes Prod., F. 149—152° (Zers.) nach Sintern bei 55°. — III,  $C_6H_{11}O_2NS$ , aus I-HCl mit  $CH_2O$ ; nach Zugabe von Pyridin wird die freie Base erhalten, aus W. weiße Krystalle, F. 211°; *Methylesterhydrochlorid*, aus vorigem mit  $CH_3OH/HCl$ , aus  $CH_3OH/Ae.$ , F. 165° (Zers.); *Chloraceturyl-deriv.* des Esters,  $C_9H_{14}O_2NSCl$ , aus vorigem mit  $ClCH_2COCl$  in Bzl., aus  $CH_3OH/W.$  Krystalle, F. 83°. — *Diketopiperazin IV*,  $C_8H_{12}O_2N_2S$ , aus vorigem mit 24%ig.  $NH_4OH$ , aus W. prismat. Nadeln, F. 167°; *Phenace y de iv.*,  $C_{16}H_{18}O_3N_2S$ , aus  $CH_3OH$  Krystalle, F. 143°; nach Verseifung mit  $nNaOH$  entsteht IV zurück. — *N-Chloracetyl-S-benzyl-deriv.* von I,  $C_{14}H_{18}O_2NSCl$ , aus S-Benzyl-I nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus Eisessig/W. Krystalle, F. 134°. — *N-Aminoacetyl-S-benzyl-deriv.* von I, *Ammoniumsalz*, aus vorigem unter Druck mit 24%ig.  $NH_4OH$  bei 100°, Krystalle, F. 218° (Zers.). — *N-Phenacetyl-S-benzyl-deriv.* von I, *Ammoniumsalz*,  $C_{22}H_{29}O_4N_3S$ , aus vorigem mit Phenacetylchlorid, aus heißem W. Krystalle, F. 185° (Zers.); *Methylester*, nach Überführen des vorigen als freie Säure in Ae. u. Verestern mit  $CH_2N_2$ , aus A./W. Krystalle, F. 104°. — *N-Phenacetyl-deriv.* von I,  $C_{16}H_{20}O_4N_2S$ , aus dem vorigen  $NH_4$ -Salz mit Na in fl.  $NH_3$ , aus  $CH_3OH/W.$  Krystalle, F. 145°; *Disulfidverb.* (*Diphenacetylurlycystin*),  $C_{30}H_{38}O_6N_4S_2$ , mit  $O_2$  in alkal. Lsg., nach Umfällen aus W., F. 128° (Zers.) nach Sintern ab 80°; Umsetzung von N-Phenacetyl-I mit Paraformaldehyd u.  $H_3PO_4$  ergibt nach dem Umfällen aus W. noch unscharf bei 118—120° (Zers.) schm. V.  $C_{16}H_{20}O_4N_2S$  oder  $C_{31}H_{40}O_8N_4S_2$ . — *S-Acetyl-N-phenacetyl-deriv.* von I,  $C_{17}H_{22}O_5N_2S$ , nach Umfällen F. 136° unscharf; 8%ig.  $NaOH$  spaltet die Acetylgruppe wieder ab. —  $\beta$ -*Thiolacton* (?) (VI),  $C_{15}H_{18}O_3N_2S$ , aus N-Phenacetyl-I u. Essigsäureanhydrid ( $\frac{1}{2}$  Min. Sieden), aus A. Nadeln, F. 143°. — *Kondensationsprod.* VII,  $C_{16}H_{18}O_4N_2S$ , mit Orthoameisensäuretriäthylester unter  $N_2$  bei 85—90°, nach Umfällen citronengelbe Krystalle, F. 118°, Zers. bei 130—132°, Sintern ab 74°; Erwärmen mit 30%ig.  $HCl$  führt unter Abspaltung von Phenyllessigsäure zur *freien Base*, F. 98° (Zers.). — *N-( $\alpha$ -Brompropionyl)-S-benzyl-deriv.* von I,  $C_{15}H_{20}O_2NBrS$ , Darst. analog der Chloracetylverb., aus Eisessig/W., F. 132° (Zers.). — *N-( $\alpha$ -Aminopropionyl)-S-benzyl-deriv.* von I,  $C_{15}H_{22}O_3N_2S$ , aus vorigem mit  $NH_4OH$  unter Druck, Krystalle, F. 118°. — *N-( $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxypropionyl)-S-benzyl-deriv.* von I,  $C_{17}H_{22}O_4NSBr$ , wie vorher, aber mit  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxypropionylchlorid (dieses aus Acrylsäuremethylester nach SCHRAUTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 55. [1922.] 1783; Kp.<sub>15</sub> 68—71°), aus  $CH_3OH/W.$  Krystalle, F. 108°. — *N-( $\alpha$ -Phenacetyl-amino- $\beta$ -methoxypropionyl)-S-benzyl-deriv.* von I, aus vorigem über die Aminoverb. nach Phenacetylierung, aus W., F. 165° (Liebigs Ann. Chem. 561. 31—47. 8/11. 1948. Kalle Co., A.-G.) 107.4080

Homer Adkins, Fred J. Brutschy und Margaret McWhirter, *Desthiobenzylpenicillin*. *Desthiobenzylpenicillin*,  $C_{16}H_{20}O_4N_2$ , wurde aus *Benzylpenicillin* durch Behandeln mit W-6 RANEY-Ni (vgl. ADKINS u. BILLICA, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 695) in 96%ig. A. bei 32 at  $H_2$ -Druck u. 10—20° in 2 Stdn. erhalten. Nach Krystallisation aus A. haben verschied. Proben F. 106—108°, 108—110°, 108,5—110,5° u. 110—113°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2610. Juli 1948. Madison, Wisc., Univ., Labor. of organ. Chem.) 278.4080

Edmund C. Kornfeld, Reuben G. Jones und Thomas V. Parke, *Die Struktur und Chemie von Actidion, einem Antibioticum aus Streptomyces Griseus*. Kürzlich berichteten FORD u. LEACH (C. 1949. II. 995) über die Isolierung einer neuen antibiot. Substanz aus *Streptomyces Griseus*, der sie den Namen „*Actidion*“ (I) gaben. Dieselbe ist stark akt. gegen die meisten Hefen, aber relativ inakt. gegen andere Mikroorganismen. Die empir. Formel wurde zu  $C_{15}H_{23}O_4N$  bestimmt. Es wurde gefunden, daß der gesamte N des Actidions beim Kochen mit  $NaOH$  als  $NH_3$  in Freiheit gesetzt wird, so daß zu vermuten ist, daß in der Verb. eine Amid- oder Imid-Gruppe enthalten ist. Ferner wurden 2 vollständige  $CH_3$ -Gruppen bestimmt. Die Verb. liefert leicht ein *p*-Nitrobenzoat u. ein Acetat ( $C_{17}H_{25}O_2N$ ), gibt nach der Meth. von FEARON u. MITCHELL (Analyst. 57<sub>1</sub> [1932.] 372) qualitativen Test für prim. oder sek. alkoh. OH-Gruppen, bildet ein Monoxim u. ein Semicarbazon u. läßt sich unter Aufnahme von einem Mol.  $H_2$  unter Bldg. von *Dihydroactidion* (II) reduzieren. Letztgenannte Verb. ließ sich in ein *Diacetat* ( $C_{19}H_{29}O_6N$ ) überführen. Da Actidionacetat bei der katalyt. Red. ein Dihydroderiv. ( $C_{17}H_{27}O_5N$ ) liefert, das im UV. Licht nur Endabsorption zeigt, wird vermutet, daß eine Carbonylgruppe zu einer Hydroxylgruppe red. worden ist. Weitere Bestätigung der funktionellen Gruppen ließ sich durch

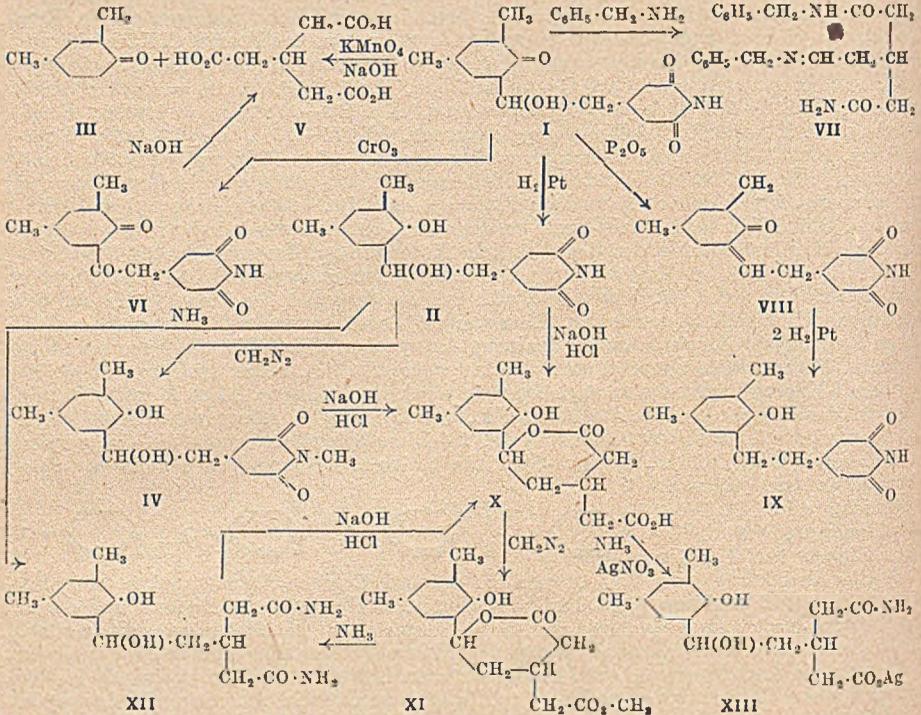
Aufnahme der UV- u. Infrarot-Spektren erbringen, deren zufolge Actidion 3 CO-Gruppen enthalten muß. Zusammengefaßt ist anzunehmen, daß die neue Verb. 2 endständige CH<sub>2</sub>-Gruppen, 1 OH-Gruppe (prim. oder sek.), 1 CO-Gruppe u. 1 NH<sub>2</sub>-Gruppe oder NH-Bindung enthält. Durch Spaltungs-Rkk. mit Alkalilauge gelang die Abtrennung einer mit Wasserdampf flüchtigen, rechtsdrehenden Fl., deren empir. Formel zu C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O (III) bestimmt wurde. Durch Darst. eines Oxims, Semicarbazons u. verschied. Nitrophenylhydrazone u. Aufnahme des UV-Spektr. wurde in derselben eine CO-Gruppe nachgewiesen; sie nimmt bei der katalyt. Red. 1 Mol. H<sub>2</sub> auf, gibt aber keine für Aldehydgruppen typ. Rk., so daß in der fraglichen Verb. ein cycl. Keton vorliegen dürfte. Eine Literaturdurchsicht ergab, daß wenigstens drei cycl. Ketone der Formel C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O bekannt sind, die sich auf Grund ihrer physikal. Eigg. nur schwer von dem natürlichen Spaltungsprod. unterscheiden lassen: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O aus Actidion, Kp. 175—176°, n<sub>D</sub> = 1,4435; *Semicarbazon*, F. 212—216°; *Isopropylcyclopentanon*, Kp. 173—174°, n<sub>D</sub> = 1,4395; *Semicarbazon*, F. 201—202°. *2.4-Dimethylcyclohexanon*, F. 175—176°, n<sub>D</sub> = 1,4430; *Semicarbazon*, F. 200—202° u. *2.5-Dimethylcyclohexanon*, Kp. 174—176°, n<sub>D</sub> = 1,4406; *Semicarbazon*, F. 155—157°. Die FF. der Semicarbazone sind in bezug auf die Identifizierung von geringem Wert, da das natürliche Prod. opt.-akt. ist, während die synthet. Verbb. rac. sind. Durch Vgl. der Infrarot-Spektren der vier Ketone konnte dagegen in überzeugender Weise bewiesen werden, daß das natürliche Keton ein opt. Isomeres des 2.4-Dimethylcyclohexanons (III) ist. Die Spektren des natürlichen u. synthet. 2.4-Dimethylcyclohexanons sind in jeder Hinsicht ident., während die Spektren der isomeren Ketone beträchtliche Unterschiede aufweisen. Eine weitere Bestätigung der Struktur des natürlichen Spaltungsprod. wurde durch Spaltung des synthet. dl-2.4-Dimethylcyclohexanons erbracht. Es wurde festgestellt, daß das am wenigsten lösl. *l*-Menthylidrazon ident. ist mit dem *l*-Menthylidrazon des natürlichen rechtsdrehenden Ketons. Diese Identität wurde erbracht durch Vgl. der FF., der Misch-FF., opt. Drehung u. Röntgenstrahlenbeugung. Von den vier möglichen opt. Isomeren des 2.4-Dimethylcyclohexanons (A—D) müssen A u. B sowie C u. D ident. Infrarot-Spektren besitzen. Die Spektren der cis- u. trans-

Formen müssen indessen verschieden sein. Mit der Identifizierung des C<sub>8</sub>-Ketons blieben im Actidion



noch die Anordnung von 7 C-Atomen zu klären. Gewisse Anhaltspunkte deuteten darauf hin, daß Actidion ein Deriv. des Glutarimids sein muß. Erstens war durch das Infrarot-Spektr. das Vorliegen von 3 CO-Gruppen wahrscheinlich gemacht worden. Da die eine als einfache Ketonbindung identifiziert worden war, konnten die anderen beiden für die Ausbildung der cycl. Imidstruktur in Betracht kommen. Weiterhin ist der schwach saure Charakter des Actidions (pK<sub>a</sub> 11,2) in Übereinstimmung mit einer cycl. Imidformulierung. Außerdem war noch zu klären, wie die Verknüpfung des Glutarimid-Ringes mit dem übrigen Teil des Actidion-Mol. erfolgt sein mag. Durch Synth. von *α*-Äthylglutarimid u. *β*-Äthylglutarimid u. Vgl. ihrer Infrarot-Spektren mit dem von I wurde auf Grund der Ähnlichkeit des Spektrums von I mit dem des *β*-Imids angenommen, daß I ein *β*-substituiertes Glutarimid ist. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Struktur wurde wie folgt erbracht: Durch Einw. von Diazomethan auf *Dihydroactidion* (II) gelingt es, in einer für ein Glutarimid typ. Rk. das N-Methylderiv. IV zu erhalten. Wenn I mit Alkalilauge behandelt wird, so bleibt nach Abtrennung von NH<sub>3</sub> u. 2.4-Dimethylcyclohexanon ein sieben C-Atome enthaltendes Skelett, wahrscheinlich *Propionaldehyddiessigsäure*-(2.2) übrig, die zwar nicht in reinem Zustand abgetrennt werden konnte, die sich aber durch Oxydation in *Methantriessigsäure* (V) überführen ließ. In einem anderen Experiment wurde Actidion zuerst mit CrO<sub>3</sub> zu *Dehydroactidion* (VI) oxydiert, das durch sein UV-Spektr. u. Bldg. eines Cu-Komplexes als 1.3-Diketon charakterisiert werden konnte. VI liefert mit Alkalilauge III, NH<sub>3</sub> u. V. Auf Grund der bisher gewonnenen Erkenntnis kann für Actidion Struktur I angenommen werden. Die hydrolyt. Spaltung könnte als eine unter Öffnung des Glutarimid-Ringes sich vollziehende umgekehrte Aldol-Rk. angesehen werden. Bei der Einw. von Benzylamin auf I wird der Glutarimid-Ring ebenfalls gesprengt, begleitet von einer umgekehrten Aldolspaltung des Mol. u. nachfolgender Kondensation des entstandenen Aldehyds mit Benzylamin unter Bldg. von VII. Daß die Verknüpfung des die sieben C-Atome des Actidion-Mol. enthaltenden Bruchstücks mit dem 2.4-Dimethylcyclohexanon in 6- (u. nicht in 2-) Stellung bestand, ließ sich durch Einw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beweisen, da dabei *Anhydroactidion* (VIII) erhalten wrd. Dieses sich auf Grund seines Absorptionsspektr. als typ. *α*-*β*-ungesätt. Keton erweisende Prod. hätte nicht entstehen können, wenn die Verknüpfung in 2-Stellung erfolgt war. Durch katalyt. Red. von VIII entsteht *Tetrahydroanhydroactidion* (IX). II gibt beim Erhitzen mit 20%ig. NaOH zum Sieden u. nachfolgendem Versetzen mit

konz. HCl *Dihydroactidionsäure* (X). Der Monomethylester von X (XI) liefert mit alkoh. NH<sub>3</sub> das *Diamid* XII, das auch aus II bei der Einw. von NH<sub>3</sub> erhältlich ist u. durch alkal. Hydrolyse in X zurückgeführt werden kann. Beim Behandeln von X mit NH<sub>3</sub> wird der Lacton-Ring wiederum geöffnet unter Übergang in das NH<sub>4</sub>-Salz einer Monoaminosäure, die als Silbersalz XIII isoliert werden konnte. Mit 2 Äquivalenten Alkali u. 2 Mol *p*-Bromphenacylbromid reagiert die Lactonsäure X unter Bldg. eines *Di-p*-bromphenacylestere. Graph. Darst. der UV- u. Infrarot-Absorptionsspektren von Actidion u. den erwähnten Spaltungsprodd. vgl. Original.



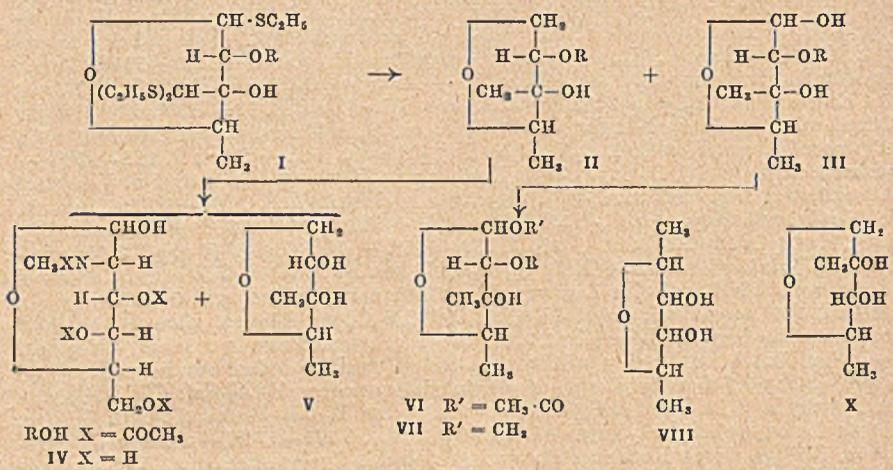
Versuche: *Actidion*, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N (I), Krystalle aus W. + wenig Methanol, F. 119,5 bis 121°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -3,38° (A.; c = 9,47). Liefert NH<sub>3</sub> beim Kochen mit 12n NaOH; *p*-Nitrobenzolat, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad, Krystalle aus wss. Dioxan, F. 215—220° Zers.; *Acetat*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N, Krystalle aus verd. A., F. 150—152; *Semicarbazol*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, F. 187—188°. — *Dihydroactidionmonoacetat*, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N, aus Actidionacetat bei der Red. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von PtO<sub>2</sub> in Eisessig, Nadeln aus verd. A., F. 169—171°. — *Dihydroactidion* (II), C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N, bei der Red. von I mit H<sub>2</sub> bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> in Eisessig, Krystalle aus acetonhaltigem W., F. 137—139°; wird von wss. Perjodsäure bei Zimmertemp. nicht verändert; *Diacetat*, C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>N, aus II u. Acetanhydrid in Pyridin bei Zimmertemp., Krystalle aus verd. Methanol, F. 72—75°. — *d*-2,4-Dimethylcyclohexanon (III), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O, beim Erhitzen von I mit 20%ig. NaOH, Kp. 175—176°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4435, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +11,52° (A.; c = 5,417); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. Dioxan, F. 169—172°; *p*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, mattgoldene Nadeln aus verd. A., F. 152—153°; *Oxim*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 48 bis 51°; Reinigung durch Sublimation; *Semicarbazol*, C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 212—214°; *l*-Menthylhydrazon, C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 164—165°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -58,7° (A.; c = 1,524). Wurde auch durch Spaltung des synthet. *d*-2,4-Dimethylcyclohexanons mit *l*-Menthylhydrazid bei Ggw. von Na-Acetat in sd. A. + Eisessig erhalten. Die gefundenen Werte der Röntgenstrahlenbeugung der natürlichen u. synthet. *l*-Menthylhydrazone erwiesen sich als identisch. — *N*-Methyl*d*ihydroactidion (IV), C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N, aus II u. Diazomethan in Ac., Krystalle aus wss. Aceton, F. 129—132°; liefert beim Kochen mit wss. KOH Methylamin u. *Dihydroactidionsäure* (X) (s. unten). — *Methantrissäure* (V), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus I beim Erhitzen mit wss. NaOH u. nachfolgender Oxidation mit KMnO<sub>4</sub>, Reinigung über das Pb-Salz, Krystalle, F. 117—119°; *Tri-p*-bromphenacyl ester, C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>, Krystalle aus wss. Aceton, F. 115—116°. — β-[β'-Benzyliminoäthyl]-glutarsäure-

amidbenzylamid (VII), C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus I beim Erwärmen mit Benzylamin auf dem Wasserbad, Krystalle aus Methanol, F. 180—182°. — *Dehydroactidion* (VI), C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, beim Eintragen einer Lsg. von I in Eisessig in eine Lsg. von CrO<sub>3</sub> in W. u. Aufbewahren des Gemisches bei Zimmertemp., Krystalle aus verd. A., F. 177—180°; Vers., VI durch katalyt. Red. in Eisessig bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> in II zurückzuführen, ergaben keine reinen Prodd.; *Cu-Komplexverb.*, C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cu, olivgrüne Krystalle, F. 228—230°, Zers.; liefert beim Kochen mit wss. NaOH III u. V. — *Anhydroactidion* (VIII), C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, aus I beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Bzl., Krystalle aus Bzl. + Ac., F. 134—135°; liefert beim Erwärmen mit Alkalilauge III; gibt bei der Red. mit H<sub>2</sub> in Essigsäure bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> *Tetrahydroanhydroactidion* (IX), C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, Krystalle aus Bzl. + PAc., F. 125—127°. — *Dihydroactidionsäure* (X), C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, beim Kochen von IV mit 20%ig. NaOH u. Versetzen der abgekühlten Lsg. mit konz. HCl, Krystalle aus verd. A., F. 180—183°; Ausbeute 85%; *Di-p-bromphenacyl-ester*, C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>, aus A. + W., F. 130—135°; *Methylester* (XI), C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, Krystalle aus Methanol + Ac., F. 130—141°. — β-[β'-Oxy-β'-(2-oxy-3.5-dimethylphenyl)-äthyl]-glutarsäurediamid (XII), C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus XI u. methylalkoh. NH<sub>3</sub> oder bei der Einw. von fl. NH<sub>3</sub> auf eine Lsg. von II in Methanol, Krystalle mit 0,5 H<sub>2</sub>O aus W., wird bei ca. 100° wasserfrei; Krystalle mit 1 Mol C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> aus Dioxan, schm. bei ca. 100° unter Abgabe des Krystall-Lösungsm., erstarrt bei höherem Erhitzen u. schm. erneut bei 174—177°; liefert beim Kochen mit wss. NaOH u. nachfolgendem Ansäuern X. — β-[β'-Oxy-β'-(2-oxy-3.5-dimethylphenyl)-äthyl]-glutarsäuremonoamid, *Ag-Salz* (XIII), C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>Ag, entsteht beim mehrtägigen Aufbewahren von X mit Methanol u. fl. NH<sub>3</sub> u. Umsetzen des amorphen NH<sub>4</sub>-Salzes mit AgNO<sub>3</sub> in W., F. 171—174°. — *2-Isopropylcyclopentanon*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O, durch Kondensation von Aceton mit Cyclopentanon u. Red. des entstandenen *Isopropylidencyclopentanons* (Kp.<sub>32</sub> 94—97°; Ausbeute 20%) mit H<sub>2</sub> bei Ggw. von 5%ig. Pd-Kohle in Eisessig, Kp. 173—173,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4395; Ausbeute 88%; *Semicarbazon*, F. 201—202°. — *2.4-Dimethylcyclohexanol*, bei der Hydrierung von 4-Oxy-1.3-dimethylbenzol in Eisessig bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> in der Stahlbombe unter 4000 lbs. Druck bei Zimmertemp., Kp. 175—179°; Ausbeute 60%. — *dl-2.4-Dimethylcyclohexanon*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 42—48°, Kp. 175 bis 176°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4430; Ausbeute 70%; *Semicarbazon*, F. 198—200°. — *2.5-Dimethylcyclohexanon*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O, bei der Red. von 3-Oxy-1.4-dimethylbenzol bei Ggw. von RANEY-Ni in A. bei 150—165° unter Druck u. nachfolgender Oxydation mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fl., Kp. 175—176°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4406; *Semicarbazon*, F. 155—157°. — *Methantriessigsäure*, aus Glutaconsäureester nach der Meth. von KOHLER u. REID (J. Amer. chem. Soc. 47. [1925.] 2808), F. 119—121°; *Tri-p-bromphenacyl-ester*, C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>Br<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. Aceton, F. 115—116°; *Benzylisothiuroniumsalz*, C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub>, aus verd. A., F. 139 bis 140°. — *Glutarimid*, Krystalle aus Aceton, F. 163—165°. — *α-Äthylglutarimid*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus der Na-Verb. des Äthylmalonsäurediäthylesters u. β-Brompropionsäureäthylester in sd. alkoh. NaOH, nachfolgendem Kochen des entstandenen *α-Äthyl-α-carbäthoxyglutarsäurediäthylesters* (Kp.<sub>13</sub> 177—182°; Ausbeute 61%) mit HCl, Kochen der *α-Äthylglutarsäure* mit Acetylchlorid u. Einleiten von NH<sub>3</sub> in das entstandene *α-Äthylglutarsäureanhydrid* (Kp.<sub>13</sub> 163—165°; Ausbeute 51%), Krystalle aus Aceton + Ac., F. 107—108°. — *β-Äthylglutarimid*, Bldg. analog dem *α-Imid* aus *β-Äthylglutarsäure*, F. 88—89°. — Die UV-Spektren wurden in 95%ig. A. mit Hilfe eines BECKMANN-Modell-DU-Spektrophotometers, die Infrarot-Spektren mit einem BAIRD-Infrarot-Spektrophotometer aufgenommen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 150—59. Jan. 1949. Indianapolis, Ind., Lilly Res. Labor.)

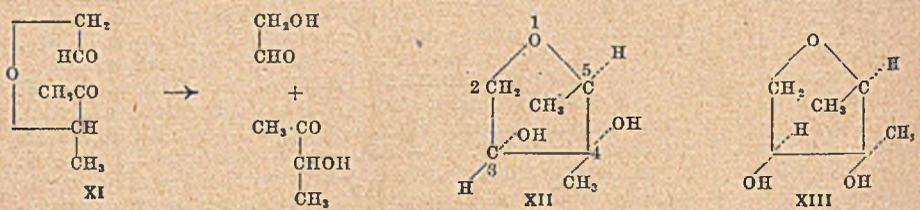
117.4080

Norman G. Brink, Frederick A. Kuehl jr., Edwin H. Flynn und Karl Folkers, *Streptomyces-Antibiotica*. XVI. Mitt. Die Strukturen der Bis-desoxystreptose, der Dihydrodesoxystreptose und des Tetraacetyl-bis-desoxystreptobiosamins. (XIV. vgl. C. 1948. I. 472.) Bei der Red. von Äthyltetraacetylthiostreptobiosaminiddiäthylmercaptal (I) mit RANEY-Ni zerfällt es in Tetraacetyl-bis-desoxystreptobiosamin (II) u. Tetraacetyl-desoxystreptobiosamin (III). Die saure Hydrolyse von II gab *N-Methyl-l-glucosamin* (IV) u. *Bis-desoxystreptose*, ein 3.4-Dioxy-2.3-dimethyltetrahydrofuran (V). III gibt bei der Acetylierung *Pentaacetyl-desoxystreptobiosamin* (VI), während II unangegriffen bleibt. VI ist wesentlich leichter lösl. als II u. III (wichtig für die Trennung u. Reinigung der beiden Bruchstücke). Das O-Atom, das III mehr enthält als II, liegt demnach als OH-Gruppe vor, die während der Hydrierung von I durch Hydrolyse entstanden sein muß. Daher entsteht III nur bei Verwendung von altem, aber nur in ganz untergeordneter Menge bei Anwendung von frisch bereitetem RANEY-Ni. Die zusätzliche OH-Gruppe in III ist glykosid. Natur, denn III liefert mit CH<sub>3</sub>OH + HCl ein *Methyltetraacetyl-desoxystreptobiosamid* (VII). Sie markiert die Stellung der thio glykosid. Äthylmercaptal-Gruppe von I. Bei der Verseifung mit CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub> gab III *N-Acetyl-desoxystreptobiosamin* (IX). III u. IX enthalten nach der KUHN-ROTHE-Best. 3 C-gebundene Methylgruppen, von denen die eine

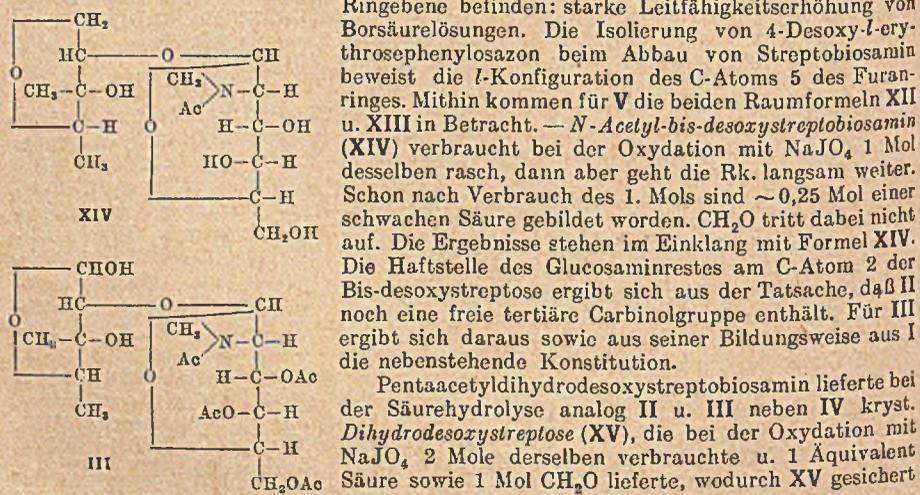
als  $\text{NCOCH}_3$ -Gruppe vorliegt, die 2. bereits in I vorhanden ist, während die 3. erst bei der hydrierenden Spaltung von I entstanden sein muß. Das Infrarot-Spektr. von II in Acetylentetrachlorid (50%ig. Lsg.) zeigt ein gut definiertes Absorptionsband bei  $2,85 \mu$



Nachweis einer freien OH-Gruppe). Zu demselben Ergebnis führte die ZEREWITINOFF-Bestimmung. Da II gegen  $\text{CrO}_3$  in 90%ig. Essigsäure beständig u. nicht weiter acetylierbar ist, muß die OH-Gruppe in Form einer tert. Carbinolgruppe vorliegen. V enthält keine CO-Gruppe, 2OH-Gruppen (Darst. eines Di-p-nitrobenzoats) u. 2 C-Methylgruppen. Die beiden OH-Gruppen von V stehen an benachbarten C-Atomen (Spaltung durch  $\text{HJO}_4$ ). Bei der Spaltung mit  $\text{HJO}_4$  entsteht eine Dicarbonyl-Verb. XI (Bis-p-nitrophenyl-



hydrazon), die bei saurer Hydrolyse Glykonaldehyd u. Acetoin liefert, nachgewiesen als Phenylsazone. Damit scheiden die für Bis-desoxystreptose noch möglichen Formeln VIII u. X aus. — Die beiden OH-Gruppen von V müssen sich in cis-Stellung in bezug auf die

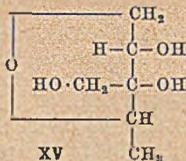


Ringebene befinden: starke Leitfähigkeitserhöhung von Borsäurelösungen. Die Isolierung von 4-Desoxy-l-erythrophenylsazon beim Abbau von Streptobiosamin beweist die l-Konfiguration des C-Atoms 5 des Furanringes. Mithin kommen für V die beiden Raumformeln XII u. XIII in Betracht. — N-Acetyl-bis-desoxystreptobiosamin (XIV) verbraucht bei der Oxydation mit  $\text{NaJO}_4$  1 Mol desselben rasch, dann aber geht die Rk. langsam weiter. Schon nach Verbrauch des 1. Mols sind  $\sim 0,25$  Mol einer schwachen Säure gebildet worden.  $\text{CH}_2\text{O}$  tritt dabei nicht auf. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit Formel XIV. Die Haftstelle des Glucosaminrestes am C-Atom 2 der Bis-desoxystreptose ergibt sich aus der Tatsache, daß II noch eine freie tertiäre Carbinolgruppe enthält. Für III ergibt sich daraus sowie aus seiner Bildungsweise aus I die nebenstehende Konstitution.

Pentaacetyldihydrodesoxystreptobiosamin lieferte bei der Säurehydrolyse analog II u. III neben IV krist. Dihydrodesoxystreptose (XV), die bei der Oxydation mit  $\text{NaJO}_4$  2 Mole derselben verbrauchte u. 1 Äquivalent Säure sowie 1 Mol  $\text{CH}_2\text{O}$  lieferte, wodurch XV gesichert

ist. Die an der tert. Carbinolgruppe stehende CH<sub>3</sub>-Gruppe von II u. III ist also bei der Hydrierung von I aus der Aldehydgruppe hervorgegangen, die die Bindung des Streptidins an das Streptobiosamin vermittelt.

**Versuche:** Darst. von II u. III aus I durch 1½std. Kochen von I in 70%ig. A. mit ~30fachem Gewicht an gealtertem RANEY-Ni. Trennung von II u. III chromatograph. an säurebehandeltem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus einem Gemisch von 78% Bzl. + 22% Petroläther. Elution mit Bzl. u. Bzl. + Chlf.-Gemischen, Chlf. u. Chlf. + Aceton (1:1). Die Bzl. + Chlf.-Eluate enthielten fast reines II, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N(CO·CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, nach weiterer Reinigung durch Acetylierung u. Krystallisation aus Chlf. + Ae. F. 159–160°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –85° (Chlf.; c = 1,0). Das Infrarot-Spektr. in Acetylentetrachlorid zeigte die Maxima bei λ = 6,12 μ (disubstituierte Amidgruppe), λ = 5,75 μ (Estergruppe) u. λ = 2,85 μ (OH-Gruppe). — Das letzte Eluat (mit Chlf. + Acetongemisch) lieferte reines III, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N·(COCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, aus Ae. + wenig Chlf. Krystalle, F. 166–167°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = –81° (Chlf.; c = 1,04). Nachw. einer freien CO-Gruppe in III durch acidimet. Titration mit NH<sub>2</sub>OH·HCl in Ggw. von Pyridin u. Bromphenolblau als Indicator nach BRYANT u. SMITH (C. 1935. II. 2558). — II + III geben keine F.-Erniedrigung. — IX, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N(COCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, aus III mit methanol. NH<sub>3</sub>, 2 Stdn. bei ~20°, aus Chlf. + Methanol Krystalle, F. 224–225°. — VI, aus III mit Acetanhydrid in Pyridin, aus Ae. Krystalle, F. 111–112°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –132° (Chlf.; c = 0,62). — VII, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N(COCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, aus III mit 1%ig. absol. methanol. HCl 20 Stdn. bei ~20° u. Nachacetylierung des Reaktionsprod., aus Methanol Krystalle, F. 179–180,5°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –129° (Chlf.; c = 0,925). — V, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus II durch 6std. Kochen mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6std. kontinuierliche Extraktion mit Chlf. u. Sublimation bei 50–60°/10<sup>–4</sup> mm, aus Ae. + PAe., dann aus Ae. Nadelchen, F. 90–91°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +32° (Chlf.; c = 0,975); = +21° (W.; c = 1,02). Das Infrarot-Spektr. in Acetylentetrachlorid zeigt nur ein Absorptionsmaximum bei λ = 3 μ (OH-Gruppe); red. TOLLENS Reagens in der Kälte nicht, auch nicht sd. FEELING'sche Lösung. — *Bis-p-nitrobenzoesäure* von V, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Methanol, F. 141–142°. — *Bis-p-nitrophenylhydrazon des Glykolaldehydhäthers des Acetoin's* (XI), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, aus V durch Oxydation mit HJO<sub>4</sub> in Dioxan u. Umsetzung von XI mit p-Nitrophenylhydrazin, aus A. orangefarbene Nadeln, F. 204–206° (Zers.). XI gab nach 10 Min. langem Erhitzen mit 50%ig. Essigsäure auf 100° *Acetoin*, nachgewiesen als *Diacetylbisphenylhydrazon (Acetoinphenylosazon)*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, F. 247–249°. Daraus mit CrO<sub>3</sub> in 20%ig. Essigsäure *5.6-Dimethyl-2.3-diphenylosotetrazin*, F. 153–155° (Zers.). *Acetoin-p-bromphenylosazon*, F. 210–215° (Zers.). *Acetoin-p-nitrophenylosazon*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, aus Pyridin, F. 312–316° (Zers.). — XV, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus Chlf., Krystalle vom F. 78–79° (J. Amer. chem. Soc. 70. 2085–91. Juni 1948.)



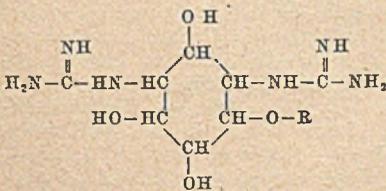
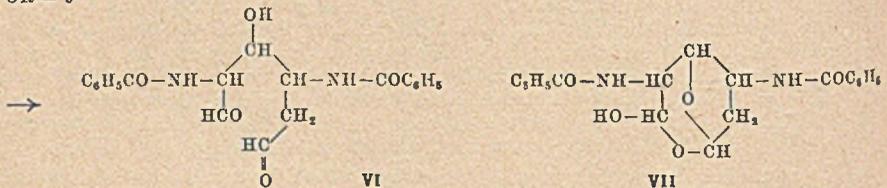
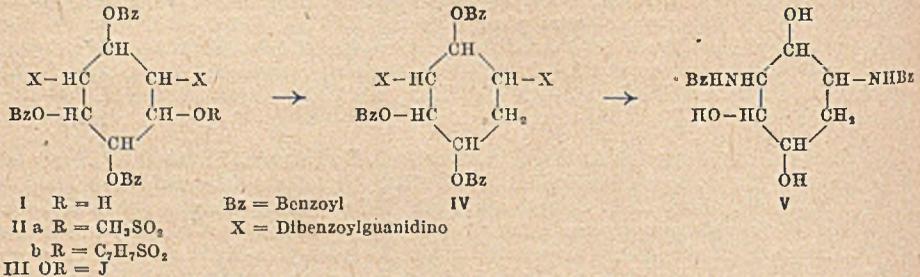
1874080

Robert L. Peck, Frederick A. Kuehl jr., Charles E. Hoffhine jr., Elizabeth W. Peel und Karl Folkers, *Streptomyces-Antibiotica*. XVII. Mitt. *Heptabenzoylstreptidin aus Streptomycin*. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Streptomycin gibt bei der Benzoylierung neben anderen Prodd. *Undekabenzoylstreptomycin*. Durch alkal. Hydrolyse konnte daraus *Mallot* gewonnen werden, was die Anwesenheit des unversehrten Streptomycin-Kohlenstoffgerüsts im Benzoylierungsprod. beweist. Saure Hydrolyse mit HBr gab unter Spaltung der glykosid. Bindung *Heptabenzoylstreptidin* (I), das mit NaOCH<sub>3</sub> in Pyridin + Methanol zu *Mono-benzoylstreptidin* u. *Streptidin* verseift werden konnte. Oxydation von I mit Chromsäure gab in hoher Ausbeute *Dibenzoylguanidin*, ein Anzeichen dafür, daß die Bindung von Streptidin zu Streptobiosamin wahrscheinlich nicht durch ein N-Atom vermittelt wird. Auch Vgl. der UV-Absorptionsspektren sprechen für diese Annahme. *Dihydrostreptomycin* wurde zur Dodekabenzoylverb. benzoyliert, welche mit HBr ebenfalls I liefert.

**Versuche:** Benzoylierung von Streptomycin als Trihydrochlorid-Calciumchlorid-Doppelsalz mit Benzoylchlorid in sd. Pyridin gibt Gemische, die in Bzl. chromatographiert werden. Aus den ersten Eluat (mit Aceton + Bzl. 1:1) unreines *Undekabenzoylstreptomycin*, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>12</sub>N<sub>7</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>11</sub>, amorphes Pulver, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +59°, UV- u. Infrarot-Absorptionsmessungen s. Original. — *Mallot*, aus vorst. durch Hydrolyse mit methanol. NaOH-Lsg., Krystalle aus Chlf. + Ae., F. u. Misch-F. 159–160°. — *Heptabenzoylstreptidin* (I), C<sub>57</sub>H<sub>86</sub>O<sub>11</sub>N<sub>6</sub>, aus vorst. durch Hydrolyse mit HBr in Chlf. + Eisessig, Krystalle aus Bzl. + Methanol, F. 256–258°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +58° (c = 1,24; Chlf.); kryst. aus Bzl. + Aceton mit 1 Mol Krystallbenzol. — *Acetylheptabenzoylstreptidin*, C<sub>59</sub>H<sub>88</sub>O<sub>12</sub>N<sub>6</sub>·2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, aus I mit Acetanhydrid, Krystalle aus Bzl. + Methanol, F. 156–160°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +3° (c = 2,98; Chlf.). — *Anisoylheptabenzoylstreptomycin*, C<sub>68</sub>H<sub>82</sub>O<sub>13</sub>N<sub>6</sub>, aus I mit Anisoylchlorid in Pyridin, nach Chromatographieren aus Benzollsg. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle aus Aceton + Methanol, F. 213–216°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –12° (c = 2,29; Chlf.). — *Oktabenzoylstreptidin* (II), C<sub>64</sub>H<sub>80</sub>O<sub>12</sub>N<sub>6</sub>, a) aus I, b) aus Streptidindihydrochlorid mit Benzoylchlorid

in Pyridin, nach Chromatographieren aus Bzl. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle aus Bzl. + Methanol, F. 263—264°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 0°; wird durch Kochen mit HBr in Chlf. + Eisessig nicht verändert. — *Hexabenzoylstreptidin* (1.3-Benzoylguanidino-2.4.5.6-tetrabenzoyloxycyclohexan), C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>6</sub>, durch Chloroformextraktion des Chromatogrammes von Vorst., Krystalle aus Aceton + Bzl., F. 220—225°, erweicht bei 165—175°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 0° (c = 2,0; Aceton). — *Oktaacetylstreptidin* (III) u. HBr in Eisessig, Krystalle aus Methanol + Ac., F. 183—190° bzw. 180—195°. — *Streptidincarboxylat*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, aus II mit NH<sub>3</sub> in wasserfreiem Methanol, nach Reinigung über das *Pikrat* (F. 281—283°) Krystalle aus W. + Methanol, Zers. über 240°. — *Monobenzoylstreptidin*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>1</sub>, aus II oder I mit NaOCH<sub>3</sub> in wasserfreiem Pyridin + Methanol, Krystalle aus Methanol, F. 232—235°; gibt bei Hydrolyse mit 6n HCl *Streptidindihydrochlorid*; *Sulfat*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>CO) · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, Krystalle aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigem Aceton, Zers. über 245°. — *Dibenzoylguanidin*, CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>, aus I mit 10%ig. Chromsäure in Eisessig, Nadeln aus Bzl., F. 165—166°. — *Guanidinpicrat*, CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. nach Hydrolyse mit konz. HCl mit Pikrinsäure, Krystalle aus W., F. u. Misch.-F. 335—336°. — *Dodekabenzoyldihydrostreptomycin*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>N<sub>7</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>12</sub>, aus *Dihydrostreptomycintrihydrochlorid* mit Benzoylchlorid in Pyridin, nach Chromatographieren amorphes Pulver, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +51° (c = 1,78; Chlf.); gibt bei der Hydrolyse mit HBr in Chlf. + Eisessig I. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2321—25. Juli 1948. Rahway, N. J.) 278.4080

Frederick A. Kuehl jr., Robert L. Peek, Charles E. Hoffhine jr. und Karl Folkers, *Streptomycines-Antibiotica*. XVIII. Mitt. *Die Struktur von Streptomycin*. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Heptabenzoylstreptidin (I) reagiert mit Methan- bzw. p-Toluolsulfochlorid unter Bldg. von *Mesyl-* bzw. *Tosylheptabenzoylstreptidin* (IIa, b). Beide Verb. gehen beim Behandeln mit NaJ in Aceton in *Jodheptabenzoylstreptidin* (III) über, das sich mit RANEY-Ni zu *Heptabenzoyldesoxyestreptidin* (IV) hydrieren läßt. Stufenweise Hydrolyse führt über *Pentabenzoyldesoxyestreptamin* zu *N,N'-Dibenzoyldesoxyestreptamin* (V). Bei der Perjodat-oxidation entsteht daraus *α,γ-Dibenzamido-β-oxyalipinaldehyd* (VI), dem auf Grund des Infrarot-Absorptionsspektr. die cycl. Struktur VII zugeschrieben wird. Die Abbauprodukte zeigen ebenso wie ster. Überlegungen, daß Streptobiosamin glykosid. in 4-Stellung an Streptidin gebunden ist. *Streptomycin* kommt demnach die Struktur VIII zu.

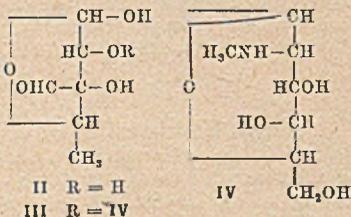


Versuche: *Mesylheptabenzoylstreptidin* (IIa), C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>O<sub>13</sub>N<sub>6</sub>S, aus *Heptabenzoylstreptidin* (I) in Pyridin mit Methansulfochlorid, Krystalle aus Chlf. + Methanol, F. 241,5 bis 242°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +18° (c = 0,8; Chlf.). — *Jodheptabenzoylstreptidin* (III), C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>J, aus vorst. oder nachst. mit NaJ in Aceton, 2 Stdn. 100°, Krystalle aus Chlf. + Methanol, F. 153—154°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +23° (c = 0,08; Chlf.). — *Tosylheptabenzoylstreptidin* (IIb) C<sub>64</sub>H<sub>62</sub>O<sub>13</sub>N<sub>6</sub>S, aus I mit Tosylchlorid in Pyridin, Krystalle aus Bzl. + Methanol, F. 200 bis 203°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +33° (c = 3,43; Chlf.). — *Heptabenzoyldesoxyestreptidin* (IV), C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>

O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>, aus vorverst. in Dioxan mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub>, Krystalle aus Chlf. + Methanol oder Äthylacetat + Methanol, F. 198—199°. — *Pentabenzoyldesoxystreptamin*, C<sub>41</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit Ba(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in wasserfreiem Methanol, 12 Std., 20°, dann mit Ba(OH)<sub>2</sub>, 23 Std., 100°, u. Benzoylierung des so erhaltenen rohen *Desoxystreptamins*, Krystalle aus Chlf. + Ae., F. 298—299°. — *N,N'-Dibenzoyldesoxystreptamin* (V), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit Ba(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in absol. Methanol, 10 Min., 20°, 14 Std., 5°, Krystalle aus Aceton + W., F. 287—289°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -4° (c = 1,1; 50% ig. Eisessig). — *α,γ-Dibenzamido-β-oxyadipinaldehyd* (VI), C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in W., 14 Std., Krystalle aus W., F. 148 bis 149°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +12° (Anfangsdringung, c = 1,0; Methanol). — *α,γ-Dibenzamido-β-oxyadipinaldehydethylmercaptal*, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus vorst. u. Äthylmercaptan in Ggw. von HCl, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 146—146,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2325—33. Juli 1948.) 278.4080

Frederick A. Kuehl jr., Mary Neale Bishop, Edwin H. Flynn und Karl Folkers, *Streptomyces Antibiotica*. XIX. Mitt. *Dihydrostreptosonsäurelacton und die Konfiguration von Streptose und Streptobiosamin*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.)

Aus 2-Methylpentaacetyl-dihydrostreptobiosaminid wurde durch schrittweises Behandeln mit Äthylmercaptan + HCl, Essigsäureanhydrid u. HgCl<sub>2</sub> amorphes *Pentaacetyl-dihydrostreptobiosamin* gewonnen, das weiter zu *Hexaacetyl-dihydrostreptobiosamin* acetyliert wurde. Oxydation dieser Verb. mit Brom u. anschließende Hydrolyse mit HCl gibt *N-Methyl-l-glucosamin* neben *Dihydrostreptosonsäurelacton* F. 143—144°, [α]<sub>D</sub> = -32° (c = 0,40; W.). Mit Hydrazin entsteht daraus *Dihydrostreptosonsäurehydrazid* (I) F. 137—139°, [α]<sub>D</sub> = +23° (c = 0,9, W.). Aus den Drehungen von *Streptosonsäurediamid* u. I folgt für *l-Streptose* die Konfiguration II u. für *Streptobiosamin* III. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2613. Juli 1948.) 278.4080



W. W. Korschak und Ss. R. Rafikow, *Synthese und Untersuchung hochmolekularer Verbindungen*. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1949. (448 S.) Rbl. 24,— [in russ. Sprache].

G. W. Tschellinzew, *Abrisse zur Theorie der organischen Chemie*. M.-L. Goschimisdat. 1949. (120 S.) Rbl. 10,— [in russ. Sprache].

—, *Technique of organic chemistry*. Vol. II. Catalytic reactions, photochemical reactions and electrolytic reactions. New York, London: Interscience Publishers Inc. 1948. (IX + 219 S. m. Abb.) \$ 5,—.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

M. K. Subramaniam und B. Ranganathan, *Beschaffenheit der Chromosomen und Kennzeichen von Riesenkolonien von Hefe*. Untersucht werden Mutationen von Bierhefe, welche unter dem Einfl. von *Acenaphthen* u. niedrigen Temp. entstanden sind. Dabei bewirken die Änderungen in den Chromosomen Änderungen im Aussehen der Riesenkolonien, die so groß sind, daß man hierdurch verschied. Stämme identifizieren kann. (Proc. nat. Inst. Sci. India 14. 279—83. Juli 1948. Bangalore, Indian Inst. of Sci.) 256.4101

J. Barnóthy und M. Forró, *Tödliche Wirkung kosmischer Kaskadenschauer auf die Nachkommen von Tieren*. Vff. züchteten Angorakaninchen u. weiße Mäuse unter einer für die Auslösung von kosm. Kaskadenschauern bes. günstigen, 16 mm dicken Bleischicht u. erhielten einen Überschuß an Totgeburten u. Verlusten innerhalb der 1. Woche von 49±11% gegenüber den unter sonst gleichen Bedingungen gehaltenen Kontrolltieren. Eine dauernde Schädigung der Muttertiere u. eine sterilisierende Wrkg. konnten nicht beobachtet werden. (Experientia [Basel] 4. 31—33. 15/1. 1948. Budapest, Univ., Inst. für Exp. Phys.) 401.4110

H. Weil-Malherbe und R. Schade, *Untersuchungen über die Leberkatalase von normalen und von carcinomatösen Ratten*. (Vgl. C. 1949. I. 76.) Die Menge von *Leberkatalase* (I) wurde bestimmt in n. Ratten u. in solchen, welche ein transplantiertes JENSEN-Rattensarkom trugen. Die Ratten wurden bei einer der folgenden Diätsätze gehalten: a) Standarddiät mit 20% Protein; b) sehr eiweißreiche Diät mit 45% Casein; c) eiweißarme Diät mit 8% Casein. — Zusätzliche Verss. wurden gemacht bei täglicher intraperitonealer Injektion von Schafer Serum oder von 10% ig. Lsg. von Pepton während mehrerer Wochen. — Die Diät b verursachte rascheres Wachstum der Tumoren u. geringeren Verlust an Körpergewicht bei den Ratten mit Tumoren als die Diät mit weniger Protein. Der Proteingeh. der Leber war bei n. Ratten bei Diät c etwas erniedrigt; er war bedeutend erniedrigt bei allen carcinomatösen Ratten, unabhängig von der Diät. — Der Geh. an Katalase wurde (bezogen auf gleichen Proteingeh. bei n. Ratten) weder durch verschied. Proteindiät noch

durch Injektionen von Pepton geändert; Injektionen von Schafserum erhöhten ihn. In Bestätigung der Befunde von GREENSTEIN (Biochemistry of Cancer, New York 1947) wurde gefunden, daß das Wachstum transplantiert Tumoren zu einer Abnahme der I führt, in extremen Fällen auf 5% des Normalwertes. Allerdings ist die Streuung der Ergebnisse zwischen den einzelnen Individuen bei etwa ähnlichem Stadium des Tumors erheblich. — Trägt man die Konz. an I gegen das Verhältnis Körpergewicht/Tumorgewicht auf, so erhält man eine Exponentialkurve. — Der Proteingeh. der Diät ist ohne wesentlichen Einfl. auf den Tumorprozeß, auch in den Anfangsstadien. Seruminjektionen beförderten das Zurückgehen des Tumors, wenn die 4—5 Tage nach der Transplantation gegeben wurden; Verabreichung nach 11 Tagen war dagegen wirkungslos. (Biochemie. J. 43. 118—25. 1948. Newcastle upon Tyne, Univ. of Durham.) 256.4160

Gerhard Liebegott, *Mammacarcinom beim Mann nach Follikelhormonbehandlung*. VI. stellte fest, daß sich im Verlaufe der Follikelhormonbehandlung eines inoperablen Prostatacarcinoms der klin. u. objektive Befund der Grundkrankheit zwar erheblich besserte, daß aber in der linken Brustdrüse eine *Mastopathia chronica cystica* u. ein *Mammacarcinom* mit lymphogenen u. vielleicht schon hämatogenen Metastasen sich entwickelte. (Klin. Wschr. 26. 599—600. 1/10. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Pathol. Inst., Ludwig-Aschoff-Haus.) 160.4180

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

Pamela Holton und H. Blaschko, *Die enzymatische Hydrolyse von Triacetin (Glycerintriacetat)*. Triacetin wird von Cholinesterase (I) folgender Herkunft hydrolysiert: 1. Gift der Kobra; 2. Nucleus caudatus des Hundehirns; 3. Pferdeserum. Bei 1 u. 2 beruht die Wrkg. auf der I selbst. Bei 3 ist anscheinend ein besonderes Enzym vorhanden. (Biochemie. J. 43. Proc. XIII. 1948. Oxford, Dep. of Pharmacol.) 256.4210

A. W. Rodwell, *Aminosäuredecarboxylasen der Lactobacillen*. Aus dem Inhalt von Pferdewägen wurde eine Anzahl von Stämmen der Art *Lactobacillus* isoliert, welche in der Kultur große Mengen von Histamin bilden. Gewaschene Suspensionen decarboxylieren Histidin, Lysin u. Ornithin. Die Histidin-Decarboxylase wird aus mit Aceton getrockneten Bakterien durch Autolyse bei  $p_H = 5$  erhalten. Pyridoxin ist ein wesentlicher Wachstumsfaktor für diese Bakterien. Bei seinem Fehlen verschwinden die Decarboxylasen für Lysin u. Ornithin, wogegen die Histidindecarboxylase etwas erhöht wird. Die für maximale Bldg. von Lysin- u. Ornithin-Decarboxylase erforderliche Menge an Pyridoxin ist 1000 mal größer als die für optimales Wachstum benötigte Menge. (Biochemie. J. 43. Proc. XXXIX. 1948. Cambridge, Univ., Unit. for Chem. Microbiol.) 256.4210

K. Burton, *Dehydrase für höhere Fettsäuren in Säugetierleber*. Die Reinigung der von LANG u. MAYER (C. 1940. I. 1850) bzw. ANNAU (C. 1943. I. 848) beschriebenen Dehydrase (I) für höhere Fettsäuren wurde ohne Erfolg versucht. Dabei wurden folgende Beobachtungen über dieses Enzym gemacht. Ein gutes Ausgangsmaterial ist mit Aceton getrocknete Leber. — Zusatz von Diaphorase ist bei der Unters. nicht erforderlich. — Hypoxanthin aktiviert stärker als die äquivalente Menge von Adenylsäure, von Adenosindi- oder -triphosphat oder von Xanthin. — Die Wirkungen von Adenylsäure u. Hypoxanthin sind nicht additiv. —  $p_H$ -Optimum: 7,0—7,7. — Durch  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol NaCN wird I zu 40% gehemmt. Vollständige Hemmung wird bewirkt durch:  $3 \cdot 10^{-4}$  Mol Ammoniumvanadat oder  $3 \cdot 10^{-6}$  Mol Chloracetophenon oder  $6 \cdot 10^{-3}$  Mol Hydroxylamin oder  $10^{-4}$  Mol Oleinsäure oder  $4 \cdot 10^{-4}$  AgNO<sub>3</sub>. (Nature [London] 161. 606. 17/4. 1948. Cambridge, Biochem. Labor.) 256.4210

G. T. Mills, *Die Wirksamkeit von  $\beta$ -Glucuronidase in Ochsenmilz und die Untersuchungen von Präparaten der  $\beta$ -Glucuronidase*. Die Wiederholung früherer Verss. (MILLS, Biochemie. J. 40. [1946.] 283) ergab (vgl. C. 1948. I. 1023), daß die Präpp. von  $\beta$ -Glucuronidase (I) der Ochsenmilz aus zwei Fraktionen bestehen, die durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat (1,26—1,54 mol. bzw. 1,54—1,78 mol. bei  $p_H = 5$ ) erhalten wurden u. sich durch Lage des  $p_H$ -Optimums unterscheiden: mit *l*-Menthylglucuronid  $p_H = 4,5$  bzw. 5,0, mit Phenylglucuronid oder Phenolphthaleinglucuronid  $p_H = 4,5$  bzw. 5,2. — Es werden Methoden zur Best. der I mit den 3 vorgenannten Substraten beschrieben. (Biochemie. J. 43. 125—32. 1948. London, St. Thomas's Hosp., Med. School.) 256.4210

William H. Fishman, B. Springer und R. Brunetti, *Anwendung einer verbesserten Bestimmungsmethode für Glucuronidase auf das Studium der  $\beta$ -Glucuronidase des menschlichen Blutes*. (Vgl. C. 1948. I. 1126; II. 1424.) Als Substrat dient bei der neuen Meth. Phenolphthalein- $\beta$ -monoglucuronid. Dieses wurde aus dem Harn von Ratten isoliert, welche Injektionen von Phenolphthaleinphosphat erhalten hatten. Die Menge des enzymat. aus dem Glucuronid freigesetzten Phenolphthaleins wurde in alkal. Lsg. colorimetr. ermittelt. — Der größte Teil der Glucuronidase (I) des Blutes ist in den Leucocyten u.

Lymphocyten, wenig oder gar nicht in Erythrocyten oder Blutplättchen lokalisiert. Aus intakten Leukocyten kann der größte Teil der I durch Waschen mit TYRODE-Lsg. entfernt werden. I kann nachgewiesen werden in Speichel, Magensaft, Rückenmarks-Fl., Harn u. Tränen; möglicherweise wird die I von Drüsenepithel sezerniert. (J. biol. Chemistry 173. 449—56. April 1948. Chicago, Univ.) 256.4210

C.R. Austin, *Funktion der Hyaluronidase bei der Befruchtung*. Aus mkr. Beobachtungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß entgegen verschied. Angaben der Literatur die Zerstörung des Cumulus vor dem Eintritt des Spermatozoons in das Ei nicht eine ausschlaggebende Funktion der *Hyaluronidase* ist, obwohl die Ggw. des Enzyms möglicherweise den Durchtritt des Spermatozoons erleichtern kann. (Nature [London] 162. 63—64. 10/7. 1948. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) 256.4210

J. Williamson und E. A. Rudge, *Antipyretische Wertung und Katalasewirksamkeit*. Da Antipyretica zur Stabilisierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. verwendet werden, wurde die Ansicht vertreten, daß sie den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stoffwechsel stören könnten. Es wurde daher eine Anzahl derselben auf etwaige hemmende Wirkungen gegenüber dem Syst. *Katalase* + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geprüft. Es wurden zwar bei einigen von ihnen Hemmungswirkungen beobachtet, aber es besteht keine Parallelität mit der antipyret. Wirkung. — Untersucht wurden: *Acetanilid*, *Phenacetin*, *Salicylsäure*, *Acetylsalicylsäure*, *p-Oxybenzoesäure*, *Antipyrin* u. *Chinin*. (Biochemic. J. 43. 15—16. 1948. London, West Ham Municipal Coll.) 256.4210

Leo Abolin, *Alkaliphosphatase in verschiedenen Zelltypen des Hypophysenvorderlappens beim Meerschweinchen*. Vf. wies in vielen Schnitten aus dem Hypophysenvorderlappen weiblicher u. männlicher Meerschweinchen mit Hilfe der Technik von GOMORI (Amer. J. clin. Páthol. 16. [1948.] 347) die Ggw. von *Phosphatase* (I) nach. Durch Verwendung der Färbemeth. von MASSON (Fuchsin, Ponceau 2 R u. Anilinblau) konnte er zeigen, daß sich die I fast nur in den acidophilen Zellen, u. zwar hauptsächlich in ihren Kernen u. Oberflächen fand. Den höchsten I-Geh. besaßen trüchtige Tiere. Es steht noch nicht fest, ob der Unterschied zwischen den acidophilen Zellen u. den basophilen bzw. chromophoben Zellen in bezug auf den I-Geh. qualitativer oder nur quantitativer Art ist. (Nature [London] 161. 556—57. 10/4. 1948. Stockholm, Univ., Wenner-Grens-Inst. für Exper. Biol.) 273.4210

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

J. Howard Brown und Ronald M. Wood, *Eine Methode zur Erzielung von Massenwachstum von Bakterien in flüssigem Medium*. Vielfach vermehrtes Bakterienwachstum durch Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche wird erzielt unter Verwendung von Celluloseschwämmen, die in großen Zentrifugengläsern in geeigneter Weise aufgehängt sind. Zur Ernte des in ihnen aufgesaugten Kulturmediums wird langsam zentrifugiert u. abgeseugt. (Science [New York] 107. 402. 18/4. 1948. Johns Hopkins Hosp. u. Univ.) 107.4310

D. Perlman, *Desthiobiotin und o-Heterobiotin als Wachstumsfaktoren für „normale“ und „degenerierte“ Stämme von Clostridia*. Vf. untersuchte den *Biotin* (I)-Bedarf verschied. Stämme von *Clostridium* (*C. pasteurianum*, *C. butylicum*, *C. felsineum*, *C. beyerinckii*, *C. acetobutylicum*), außerdem *Bacillus butylicus* u. *B. saccharobutylicus*. Von den meisten Stämmen wurden durch häufiges, rasch aufeinanderfolgendes Überimpfen vor dem Erreichen der n. Sporulation „degenerierte“ Formen erhalten. Bei den n. Formen zeigte *d-Desthiobiotin* (II) in den meisten Fällen eine deutliche, *dl-o-Heterobiotin* (III) eine weniger ausgeprägte Wachstumswirkung. Gemische von I u. II (1:1) oder I u. III (1:2) waren fast immer genau so wirksam wie die entsprechende Menge I. Bei den „degenerierten“ Formen war der Biotinbedarf verschied. groß, manche zeigten gutes Wachstum ohne Zusatz von I, II oder III. Dagegen bewirkte das Gemisch von I u. III (1:2) fast immer gute Wachstumssteigerung. (Arch. Biochemistry 16. 79—85. Jan. 1948. Princeton, N. J.) 273.4310

E. L. R. Stokstad, C. E. Hoffmann, Margaret A. Regan, Doris Fordham und T. H. Jukes, *Beobachtungen über einen für Tetrahymena geleii wesentlichen Wachstumsfaktor*. Das Wachstum von aut. synthet. Nährboden gezogenem *Tetrahymena geleii* W. ist nach KIDDER u. DREWY (Arch. Biochemistry 8. [1945.] 293 u. früher) abhängig von einem im Noritfiltrat eines Leberextraktes vorhandenen „Faktor II“. Durch Papainverdauung des Koagulums, das beim Kochen von zerkleinerter Leber u. Abpressen gewonnen wird, wird ein Präp. von „Faktor II“ erhalten, aus dem durch Fällung mit Ag<sup>+</sup> bei pH 2 der „Teilfaktor IIa“ u., nach Beseitigung einer beim Justieren auf pH 4 entstehenden Nachfällung, im Filtrat der „Teilfaktor IIb“ resultiert. IIb wird auch erhalten im Filtrat der Fällung einer alkoholösl. Leberfraktion mit gesätt. wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — IIa u. IIb zusammen ergeben eine größere als additive Wirksamkeit. — IIa setzt sich nach Chromatographie u. Fällungsverss. aus



Einfluß. (Arch. Biochemistry 17. 435—45. Juni 1948. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.) 107.4340

Robert E. Feeney und John A. Garibaldi, *Untersuchungen über den Mineralsalzbedarf des Subtilin bildenden Stammes Bacillus subtilis*. (Vgl. vorst. Ref. u. Arch. Biochemistry 15. [1947.] 13.) Eingehende Unters. über den Einfl. des Mineralsalzgeh. u. von Citrat auf Wachstum u. Subtilinbildg. von stationär kultiviertem *Bacillus subtilis*. K, Mg, Fe, Mn u. Zn sind unentbehrlich, wobei der Bedarf hieran für Antibioticumbldg. höher als für das Wachstum ist. Rb kann K nur bzgl. des Wachstums ersetzen. — Der wahrscheinlich infolge auftretender Fällungen schädliche Einfl. von Ca u. Mg kann durch Citronensäure kompensiert werden (Einzelheiten vgl. Original). (Arch. Biochemistry 17. 447—58. Juni 1948.) 107.4340

H. L. Fevold, K. P. Dimick und A. A. Klose, *Isolierung von Subtilin aus Tauchkulturen*. Weitgehende Reinigung des *Subtilins*, das von auf Spargelsaft- oder teilsynthet. Nährboden, an der Oberfläche oder vor allem submers gewachsenem *Bac. subtilis* gebildet wird, erfolgt durch Extraktion des gesamten Fermentationsansatzes bei  $pH = 2$  mit n-Butanol; letzteres wird im Vakuum abgedampft oder mit PAc. oder am besten durch Salzsättigung gefällt, die Fällung mit A. von Verunreinigungen befreit u. aus wss. Lsg. bei geeignetem  $pH$  mit geeigneter Salzkonz. fraktioniert wieder gefällt. — Dialysiervers., fraktionierte Salzfällungen u. elektrophoret. Analyse ergeben weitgehende Homogenität des Prod., das in einer Endausbeute von ca. 50—60% erhalten wird. (Arch. Biochemistry 18. 27—34. Juli 1948. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.) 107.4340

Jared H. Ford und Byron E. Leach, *Actidion, ein Antibioticum aus Streptomyces griseus*. (Vgl. C. 1949. II. 984.) Bei der Herst. von *Streptomycin* aus *Streptomyces griseus* wurde ein anderes Antibioticum gefunden, das Vf. *Actidion* (I) nannten. Es hat im Gegensatz zum Streptomycin gegenüber Bakterien wenig oder keine Wirkung. Das Rohprod. wurde entweder mit Chlf. extrahiert oder durch Adsorption an Aktivkohle u. darauffolgende Eluierung mit 80% ig. Aceton gewonnen. Die Chloroformextrakte waren orangebraun oder intensiv grün gefärbt u. konnten durch Kohle entfärbt werden. Nach Entfernung des Lösungsm. im Vakuum blieb ein orangeblau gefärbtes dickes Öl von moderigem Geruch zurück. Das Öl wirkt stark hautreizend. Eine Reinigung wurde nach CRAIG, GOLUMBIC u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 161. [1945.] 321) bewirkt. Das dann mit 20% ig. u. sodann mit 60—100% ig. Aceton gewonnene Eluat hatte den F. 115—116,5°; aus 30% ig. Methanol, F. 115—117°. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid entstand ein biol. inakt. *Acetat*; auch das *Oxim* war unwirksam, dagegen besaß das *Semicarbazon*  $\frac{1}{20}$  der Wrkg. von I. Die Zus. entspricht der Formel  $C_{15}H_{23}O_4N$ ; früher war die Formel  $C_{27}H_{42}O_8N_2$  angenommen worden. Das Mol.-Gew. wurde nach RAST ermittelt. Die Toxizität war bei den Tierarten sehr verschied.; die Dosis letalis bei Mäusen (i. v.) betrug 150 mg/kg; bei Tauben subcutan 60 mg/kg; bei Kaninchen 10 mg/kg; bei Katzen intraperitoneal 4 mg/kg; bei Ratten subcutan 2,7 mg/kg, i. v. 2,5 mg/kg.

Versuche: Isolierung von *Rohaclidion*. Diese erfolgte durch Ansäuern mit  $H_2SO_4$  ( $pH = 2$ ) unter Zusatz von Kohle (Nuchat) u. Celit u. anschließende Extraktion des abgessaugten Materials mit Aceton u. wss. Aceton. Das Filtrat wurde im Vakuum konz. u. das Konzentrat mit Chlf. extrahiert. Nach erneuter Klärung wurde im Vakuum zum Sirup eingedampft. Hieraus wurde durch Bzl. u. W. (vgl. LOG, SKELL u. Mitarbeiter, J. Bacteriol. 52. [1945.] 610) das *Rohaclidion* isoliert, das in äther. Lsg. durch Eingießen in PAe. dann abgeschieden wurde. Aus Ae.-PAe. Krystalle vom F. 112—115°. Die weitere Reinigung erfolgte chromatograph. durch Lösen in wss. Aceton. Das erhaltene Prod. hatte den F. 113—115°; mehrfach aus Amylacetat u. 30% ig. Methanol umkryst. ergab es den F. 115,5—117°;  $[\alpha]_D^{25} = -3,0^\circ$  ( $c = 10$ ; Methanol). *Acetat*,  $C_{17}H_{25}O_5N$ . 1 g I wird in 5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid durch Erwärmen gelöst u. nach Kühlung mit 5 cm<sup>3</sup> Pyridin versetzt; nach Entfernung des Lösungsm. wurde der Rückstand aus Isopropanol u. dann aus W. umkryst.; glänzende Blättchen vom F. 148—149°;  $[\alpha]_D^{25} = +22^\circ$ . — *Oxim*,  $C_{15}H_{23}O_4N_2$ , aus Methanol, F. 203—204° (Zers.). *Semicarbazon*,  $C_{16}H_{25}O_4N_4 \cdot H_2O$ , aus Methanol, F. 182—183°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1223—25. März 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp.) 159.4340

Paul Dölle, *Die Rh-Blutgruppe*. Zusammenfassende Darst. des Rh-Problems. Mit Hilfe von 4 Seren war es möglich, 7 verschied. Typen von Antigenen zu isolieren (mit der Entdeckung eines weiteren ist zu rechnen). Die Vererbung erfolgt dominant, die Vererbungsweise ist weitgehend aufgeklärt. Die meisten Transfusions-Rkk. u. Todesfälle finden durch die Rh-Typen ihre Erklärung. Aus dem Studium über das Rh-Syst. haben sich neue Erkenntnisse über die Erythroblastosis foetalis ergeben. (Aerztl. Forsch. 3. Arbeits- u. Problemlber. 1—5. 10/1. 1949. Bevensen, Kreis Neustadt, Rbg.) 457.4370

**Georgette Cordier, Jean Clavieras und Aziz Ounais, Versuche zur Immunisierung gegen Geflügelpest.** Es werden Verss. zur Darst. einer Vaccine gegen eine bis 1946 in Tunesien unbekannt u. damals spontan aufgetretene Geflügelpest geschildert. Durch Adsorption einer mit 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. Formol behandelten Virus-Lsg. an Aktivkohle oder durch Stabilisierung in Lanolin u. Vaseline wurde eine Vaccine erhalten, die durch Injektion von 4 cm<sup>3</sup>/kg nach 14 Tagen eine gute Immunität verleiht. Sie erwies sich nach 2½ Monaten noch wirksam. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1050—52. 22/3. 1948.) 321.4370

**Rolf Knippenberg, Über die baktericide Wirkung des alkalischen Holzextraktes „Neolin“.** Zugl. ein Beitrag zur Wachstumsförderung durch Desinfektionsmittel in schwachen Konzentrationen. (34 gez. Bl. m. Tab.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 26/10. 1948.

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

**Sigurd Olsen, Über die mögliche Beteiligung der Formaldehyd-Olefin-Reaktion am Stofflichen Aufbau der Pflanzen.** Vf. beschrieb früher (C. 1946. I. 725) die Formaldehyd-Olefin-Rk., bei der z. B. Äthylen mit Paraformaldehyd (in Ggw. von Eisessig u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in Trimethylenglykoldiacetat übergeht. Das durch Abspaltung von CH<sub>2</sub>COOH (durch wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) daraus gebildete Allylacetat kann die Glykol-Rk. nochmals erfahren usw., da jeweils durch CH<sub>2</sub>COOH-Abspaltung wieder eine Doppelbindung auftreten kann. Da die Reaktionsfähigkeit der Olefine anscheinend mit der Molekülgröße sinkt, hört die Kondensationsmöglichkeit nach der 3. Stufe prakt. auf. Der aufbauende Charakter der Rk. wird nun spekulativ an einigen in Pflanzen sicher oder vielleicht vorkommenden Olefinen u. Diolefinen veranschaulicht, wobei außerdem bekannte physiol. Rkkn. angewandt werden (Abspaltung u. Anlagerung von K<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, Oxydation). So käme man von Vinylgruppen zum charakterist. Lactonring der Herzgifte, vom Allylalkohol zu den Desoxyzuckern, von der Sorbinsäure zur Penicillinsäure usw. (Z. Naturforsch. 3b. 314—20. Sept./Okt. 1948. Göttingen, Univ., Chem. Inst.) 273.4465

**Allan H. Brown und James Franck, Über die Beteiligung von Kohlendioxyd bei der photosynthetischen Wirksamkeit bestrahlter Chloroplastensuspensionen.** (Vgl. FRANCK, Rev. mod. Physics 17. [1945.] 112). Die Chloroplasten wurden aus jungen Tabakblättern gewonnen u. in einer Lsg. von 0,3 Mol Saccharose u. 0,05 Mol Phosphatpuffer (pH = 5,9 oder 8,4) suspendiert. In den meisten Verss. wurde bei 0<sup>o</sup> unter anaeroben Bedingungen gearbeitet, die Wrkg. des CO<sub>2</sub> (als Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. mit bekanntem Geh. an <sup>14</sup>C) u. die gleichzeitige Belichtung dauerten 5 Minuten. Im Gegensatz zu früheren Ergebnissen wurden in diesen Verss. keine Beweise dafür gefunden, daß beträchtliche Mengen von CO<sub>2</sub> durch isolierte Chloroplasten red. oder fixiert werden. Wenn also die O<sub>2</sub>-Produktion bei Ggw. von CO<sub>2</sub> steigt, so kann dies nicht als vollständiger photosynthet. Cyclus in den Chloroplasten gedeutet werden. (Arch. Biochemistry 16. 55—60. Jan. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem.) 273.4470

**C. R. Millikan, Antagonismus zwischen Molybdän und gewissen Schwermetallen bei der Pflanzenernährung.** Die Fe-Mangelsymptome, die durch großen Überschuß an Mn oder anderen Schwermetallen in gewissen Pflanzen (Flachs, Bohne, Tomate u. a. m.) auftreten können, wurden durch geringe Zusätze von Mo stark gemildert. Auch das Braunwerden der unteren Flachsblätter auf einem sehr sauren Boden konnte durch Anwendung von NH<sub>4</sub>-Molybdat verhütet werden. Die befallenen Pflanzen zeigten übernormalen Mn-Gehalt. (Nature [London] 161. 528. 3/4. 1948. Burnley, Victoria, Australien, Plant Res. Labor.) 273.4470

**M. A. Mostafa und M. S. Naim, Förderung der Bildung von Adventivwurzeln durch Stoffwechselprodukte von Pilzen.** Vf. fanden bei Verss. mit anderer Zielsetzung, daß wss. Extrakte von *Fusarium lycopersici* u. *F. vasinsectum* Stoffe enthielten, die bei abgeschrittenen Zweigen von Tomaten die Bldg. von Adventivwurzeln verursachten. Der zweitgenannte Extrakt wirkte ebenso auf Zweige der Baumwolle. (Nature [London] 162. 575—76. 9/10. 1948. Kairo, Fouad I. Univ., Fac. of Sci.) 273.4485

**W. Brown, F. T. Brooks und F. C. Bawden, Diskussion über die Physiologie der Widerstandsfähigkeit der Pflanzen gegen Krankheiten.** I. Mitt. Physiologie des fakultativen Parasitentyps. II. Mitt. Wirtsresistenz gegen Pilze, hauptsächlich in bezug auf obligate Parasiten. III. Mitt. Einige Wirkungen der Physiologie der Wirtspflanze auf die Resistenz gegen Virusarten. Zusammenfassende Berichte über den Stand der Forschung in bezug auf die 3 gestellten Themen. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 135. 171—95. 1/6. 1948.) 273.4490

**P. W. Brian, Mary Jamieson und J. C. McGowan, Toxizität von Sulphydrylverbindungen gegen Samen.** Vf. untersuchten das Verh. verschied. Sulphydryl-Verbb. gegen Weizen während der ersten 4 Tage der Keimung. Mehrere Stoffe zeigten geringe hemmende Wrkg., nur Thioessigsäure u. K-Methylthiocarbonat zeichneten sich durch hohe Toxizität

aus. Ein genauer Zusammenhang zwischen hemmender Wrkg. u. chem. Struktur war noch nicht zu finden. (Nature [London] 162. 780. 13/11. 1948. Welwyn, Herts., Imp. Chem. Ind. Ltd., Butterwick Res. Labor.) 278.4495

N. I. Scharapow, Pflanzenchemismus und Klima. Alma-Ata. 1948. (116 S.) 7 Rbl. 50 Kop. [in russ. Sprache].

### E<sub>6</sub>. Tierchemie und -physiologie.

Udo Köhler, *Zur Herzwirkung der Sexualhormone*. Vf. berichtet über tiereperimentelle Beobachtungen, die 1944 an weißen Laboratoriumsratten (Gewicht 100—200 g) beiderlei Geschlechts vorgenommen wurden. Die Aufnahme der Spannungskurven erfolgte im Evipanschlaf (1 cm<sup>3</sup> Evipan-Na-Lsg. auf 100 g Tier) mittels Nadelelektroden mit einem Universal-Elektrokardiographen. Nach Aufnahme der EKG wurden die Tiere kastriert; vier Wochen danach fand sich als einzige Veränderung regelmäßig eine QT-Verlängerung, die sich 4 Tage nach täglicher Injektion des geschlechtsspezif. Hormons (10 mg *Testoviron* bzw. 1 mg *Progynon B oleosum* in 4 Tagen) wieder zurückbildete. In späteren Studien über die Wirkungen von Vitamin B<sub>1</sub> fand Vf. regelmäßig nach Kastration die QT-Verlängerung wieder, die übrigens auch auf Aneurin schwindet. Die QT-Verlängerung reagierte um so schlechter auf die Hormonbehandlung, je später diese nach der Kastration einsetzte. Daraus schloß Vf., daß offenbar sehr bald kompensierende Regulationen einsetzen, wobei der Nebennierenrinde eine besondere Bedeutung zukommt. Weiter konnte im Laufe mehrerer Jahre festgestellt werden, daß die Sexualhormone bei degenerativen Myokardschäden oft gut wirken, während sie bei entzündlichen, meist auch bei Herzklappenfehlern, gewöhnlich enttäuschen. Bei Anwendung von Digitalis wurde eine Sparwrkg. des Testovirons beobachtet. (Klin. Wschr. 26. 602—03. 1/10. 1948. Chemnitz, Küchwald-Krankenhaus, Innere Klinik.) 160.4559

P. de Muro und E. Pulitano, *Das Auftreten von Herzstörungen nach wiederholten Injektionen von Testosteronpropionat und von Hodenextrakten*. Vff. injizierten Kaninchen beiderlei Geschlechts subcutan pro Tag 10 mg *Testosteronpropionat* für eine Dauer von 7 Tagen. Nach Tötung der Tiere zeigen die mkr. Herzschnitte starke Degeneration der Vakuolen. Außerdem zeigen sich ausgesprochene Gefäßerweiterungen, arterielle Blutüberfüllung sowie kleine hämorrhag. Herde. Diese Veränderungen waren ausgeprägter im linken Ventrikel, während sie in der rechten Kammer nachweisbar waren. Die gleichen Erscheinungen traten bei Injektion mit Hodenextrakten auf. (Athona [Rass. mens. Biol., Clin. Terap.] 14. 37—38. März/April 1948. Roma, Univ., Istituto di Clin. Med. e Terapia Med.) 160.4559

Max Aron, Claude Aron und Jean Marescaux, *Die Stimulierung des Ovariums durch Follikulin. Die Rolle der Hypophyse bei diesem Vorgang*. Verabreicht man an Meerschweinchen eine Injektion von *Östradiolbenzoat* (50—10000 I.E.), so tritt zwischen 24 u. 48 Stdn. sowohl bei reifen als auch bei unreifen Tieren entsprechend der verabreichten Dosis Hypertrophie u. Hyperplasie der Granulosa der Follikel ein. Diese Hyperplasie ist durch eine lebhafte kinet. Aktivität ausgezeichnet. Diese Ergebnisse stehen zu Parallelverss. bei Ratten in Beziehung. Bei Injektion an Tieren (1000—2000 I.E. des Hormons), denen die Hypophyse entfernt wurde, verändern sich die Follikel mit großem u. mittlerem Durchmesser kaum, die eine Imperforation erleiden. Die kleinen Follikel mit einem Durchmesser von 300—400  $\mu$  verhalten sich genau wie bei den n. Tieren. Das *Follikulin* erregt also nicht nur eine ovarielle Stimulation wie beim n. Tier, es ist auch in der Lage, die Unversehrtheit der großen u. mittleren Follikel aufrechtzuerhalten: es muß ein Mitwirken der Hypophyse in Betracht gezogen werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 434—36. 2/2. 1948.) 160.4559

H. Munro Fox, *Das Hämoglobin von Daphnia*. Die Verss. erfolgten mit 3 Arten von *Daphnia* (*D. magna*, *D. pulex* u. *D. obtusa*). Durch im Blut gelöstes *Hämoglobin* (I) ist *Daphnia* (II) oft rot oder rosa gefärbt, vor allem die in Teichen lebenden Tiere. Die Färbung der gleichen Art kann in verschied. Gewässern u. auch im gleichen Gewässer zu verschied. Zeiten variieren. Das einzelne Individuum kann seinen I-Geh. in wenigen Tagen stark ändern, u. zwar in gut durchlüftetem W. ganz verlieren, in O<sub>2</sub>-armem wiedergewinnen. Die Höhe des I-Geh. scheint nicht von der Güte der Nahrung u. nicht von der Menge des Chlorophylls in der Nahrung abzuhängen. Die Faeces von Enten bewirkten erhöhte I-Bldg.; doch es ist nicht klar, ob dieser Einfl. spezif. ist. Die Darm-Fl. von II enthält ein reversibel oxydierbares *Hämochromogen* in Lösung. Da es der I-Menge proportional auftritt, könnte es die Ausscheidungsform des I sein. Andererseits weist die Tatsache, daß eine der Ausscheidungsdrüsen von II manchmal große Mengen I enthält, auf die Möglichkeit hin, daß I unverändert ausgeschieden wird. Aus Inaktivierungsverss. des I in II (mit CO) geht hervor, daß der Farbstoff keinerlei Atmungsfunktion besitzt: behandelte

u. unbehandelte Tiere hatten gleiche Lebensfähigkeit. Auch in parthenogenet. Eiern von II ist I enthalten, ohne nachweisbaren Einfl. auf die späteren Entwicklungsstadien des Embryo zu haben (Vergiftung mit CO). Auffallend ist die völlige Abwesenheit von I in befruchteten Eiern. Vf. wirft die Frage auf, ob I in der Entwicklungsgeschichte zunächst (wie bei II) als zufälliges Stoffwechselprod. entstand u. erst später wegen seiner reversiblen Oxydierbarkeit von gewissen Tieren benutzt wurde. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 135. 195—212. 1/6. 1948. London, Univ.. Bedford Coll.) 273.4572

Johannes May, *Zur Frage der Pseudohämoglobine*. Nach Selbst- u. Tierverss. mit akuter u. chron. CO-Vergiftung verläuft die Blut-CO-Hämoglobin/Zeitkurve u. die Kurve der Hemmung der Fe-Abspaltung (die nach BARKAN, Klin. Wschr. 1937. 1265 sich auf sogenanntes Pseudohämoglobin beziehen soll) parallel, wobei nur infolge unterschiedlicher Empfindlichkeit u. Meßmethodik beide Kurven die Abscisse nicht zur gleichen Zeit erreichen. Hiernach dürften Pseudohämoglobine im Blut nicht existieren, worauf auch schon die Abhängigkeit der Fe-Abspaltung von der Blutkonz. sowie ihre Inkonzanz beim gleichen Blut hinweisen. — Die Menge des sogenannten „leicht abspaltbaren“ Fe soll abhängig sein von einem Oxydationsvorgang am Hämoglobin, der sich, wie auch die Hemmung der Fe-Abspaltung durch CO, nur *in vitro* vollzieht. (Biochem. Z. 319. 222—27. 1949. Dießen, Ammersee.) 107.4572

Irving M. London, David Shemin und D. Rittenberg, *Die in vitro-Synthese von Häm in den menschlichen Erythrocyten bei Sichelzellenanämie*. Unterss. an Erythrocyten von Personen, die an Sichelzellenanämie (I) erkrankt waren, ergaben ein Verschwinden von Häm aus dem peripheren Blut, ein Befund, der sich bei n. Personen nicht einstellte. Der Unterschied in den Beobachtungen kann in der zufälligen Zerstörung der Erythrocyten bei I oder in der entsprechenden Synth. u. Spaltung von Hb bei I-Fällen liegen. Da Glykokoll (II) für das Protoporphyrin des Hb als N-Bildner bzw. Vorläufer angenommen wird, werden Kranke mit I mit durch <sup>15</sup>N markiertem II behandelt. Das isolierte Häm hatte bedeutende Mengen an markiertem N, was eine *in vitro*-Synth. von Häm aus II bedeutet. Dieser Fall tritt aber nur bei I ein. (J. biol. Chemistry 173. 797 bis 798. April 1948. New York, Columbia Univ., Dep. of Med. and Biochem.) 160.4572

David Shemin, Irving M. London und D. Rittenberg, *Die in vitro-Synthese von Häm aus Glycin durch kernhaltige Erythrocyten*. Es konnte an Verss. bei Ratten u. Menschen gezeigt werden, daß Glycin (I) vornehmlich für den Aufbau des Protoporphyrinmol. des Hb verwendet wird. Da Hb in den kernlosen Säugetiererythrocyten normalerweise vor dem Verlust des Kerns gebildet wird, untersuchen Vf. die Fähigkeit der kernhaltigen Erythrocyten im peripheren Blut der Ente zur Synth. von Häm *in vitro*. Durch Gabe von I mit markiertem <sup>15</sup>N konnte dieser Nachw. erbracht werden, u. Vf. wollen die *in vitro*-Synth. auf Eiweiß u. Nucleinsäuren anwenden. (J. biol. Chemistry 173. 799—800. April 1948.) 160.4572

Fritz Knüchel und Irmgard Ganter, *Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des Gerinnungsablaufs und des Fibrinogens*. Vor einiger Zeit gaben EBBECKE u. KNÜCHEL (C. 1940. I. 2667) eine photometr. Meth. zur Erfassung des Gerinnungsablaufs an, die eine kurvenmäßige Verfolgung des gesamten Gerinnungsablaufs zuließ. Die Meth. wurde ausgebaut u. so vereinfacht, daß sie sich auch als klin. Bestimmungsmeth. bewährt hat. Gleichzeitig wird eine quantitative Schätzung des Fibrinogens bzw. des bei der Gerinnung ausgeschiedenen Fibrins ermöglicht. Als App. diente ein PULFRICH-Photometer oder Leifo bzw. ein Elektrophotometer, das gegebenenfalls selbst gebaut werden kann. Einzelheiten der Meth. vgl. Original. Der wichtigste Unterschied gegenüber der früher angegebenen Meth. ist der, daß nicht nur ein von Meth. zu Meth. wechselnder Zeitpunkt im Gerinnungsablauf bestimmt wird, sondern der gesamte Gerinnungsablauf erkannt werden kann. Zur Fibrinogen-Best. wurde die Meth. von HOWE (J. biol. Chemistry 49. [1921.] 93. 109) angewandt. (Klin. Wschr. 26. 557—58. 15/9. 1948. Karlsruhe, Städt. Krankenanstalten, II. Med. Klinik.) 160.4572

Roger Auvergnat, Antoine Baisset, Louis Bugnard und Louis C. Soula, *Veränderungen des osmotischen Druckes der Cerebrospinalflüssigkeit im Zusammenhang mit osmotischen Veränderungen des Blutes*. Werden NaCl-Lsgg. narkotisierten Hunden i. v. injiziert, zeigen sieh charakterist. Beziehungen zwischen Blut- u. Liquordruck sowie dem osmot. Druck des Blutes u. dem der Cerebrospinalflüssigkeit. Bei Applikation *hypoton.* (0,45% ig.) NaCl-Lsg. steigt der mechan. Liquordruck etwas an, der Blutdruck bleibt unverändert. Der osmot. Druck von Blut u. Liquor sinkt geringgradig ab, der des Blutes etwas stärker als der des Liquors. Der leichte Anstieg des mechan. Liquordrucks hat seine Ursache wohl darin, daß die *hypoton.* Fl. zum Teil in den Liquor wandert. Das Absinken des osmot. Drucks ist eine Folge der Verdünnung von Blut u. Liquor. Nach Injektion *hyperton.* (10% ig.) NaCl-Lsg. sinkt der Blutdruck kurz ab, steigt dann über das Ausgangsniveau

an, um langsam zu diesem wieder zurückzukehren. Der Liquordruck dagegen steigt unmittelbar post inj. an, um dann im Verlauf von 2—3 Min. unter den Ausgangswert abzusinken. Der osmot. Druck steigt sowohl im Blut wie im Liquor beträchtlich an. Werden gleichzeitig beide Nieren des Versuchstieres ausgeschaltet, so hält diese Steigerung länger an. Der Abfall des mechan. Liquordrucks ist dadurch bedingt, daß aus dem Liquor an das hypertone Blut W. abgegeben wird. Ob der Anstieg des osmot. Liquordrucks allein durch diesen Wasserentzug bedingt ist, oder ob NaCl zusätzlich vom Blut in den Liquor wandert, läßt sich nicht entscheiden. — Die Injektion *isoton.* Lsg. (0,9%ig. NaCl) läßt den osmot. Druck unbeeinflusst. Bei unverändertem Blutdruck steigt der mechan. Liquordruck fortlaufend an. Dieser Anstieg soll durch erhöhte Liquorsekretion bedingt sein, deren Ursache die zugeführte physiol. NaCl-Lsg. ist. Die Ergebnisse ergänzen bekannte Befunde, nach denen das Gehirn-Vol. durch i. v. Injektion hypoton. Lsgg. vergrößert, durch hypertone Lsgg. verkleinert wird. (J. Physiol. [Paris] 40. 111—21. 1948. Toulouse, Univ., Labor. de Physiol. et de Physique.) 484.4578

T. B. Heaton und G. M. Robinson, *Biologische Eigenschaften einer aus Weizen isolierten Substanz und des Oxymethylfurfuraldehyds.* Aus Weizen konnte mit 80%ig. A. eine Substanz extrahiert werden, die das Wachstum junger Ratten sofort hemmte; die Wrkg. hörte auf, sobald der Stoff nicht mehr täglich gefüttert wurde. Ähnliche Aktivität zeigte *Oxymethylfurfuraldehyd* (2 mg pro Tag), wie auch das ziemlich unlösl. Polymere dieser Verb., das beim Stehenlassen spontan aus ihr entstand. Bei Verwendung größerer Dosen für Ratten mit WALKER-Carcinom wurde ein Rückgang der Tumoren innerhalb einer Woche beobachtet, ohne daß das Körpergewicht abnahm. (Nature [London] 162. 570. 9/10. 1948. Oxford, Univ., Dep. of Pharmacol., and Dyson, Perrins Labor.) 273.4584

W. F. Raymond, *Bewertung der Weidekräuter.* Verss. mit Heufütterung zeigten, daß folgender Zusammenhang besteht: % N der Nahrung =  $0,795 \times \% N$  in den aschefreien Faeces + 0,14. Da der N-Geh. der Nahrung proportional ihrem Nährwert ist, lassen sich mit dieser Beziehung Schlüsse auf die aufgenommene Nahrung ziehen. Längeres Verweilen auf der gleichen Weide zeigte dauernde Abnahme des Nährwertes der Nahrung, da die Tiere zunächst die wertvolleren Teile der Pflanzen fraßen; bei jeweiligem Übergang auf frisches Weideland stieg der N-Geh. der Faeces jedesmal beträchtlich an. (Nature [London] 161. 937—38. 12/6. 1948. Stratford on Avon, Grassland Improvement Stat.) 273.4586

J. Tosie und R. L. Mitchell, *Die Konzentrierung von Kobalt durch Mikroorganismen und die Beziehung zum Kobaltmangel bei Schafen.* Fütterungsverss. an Schafen wurden mit Co-armem Heu u. Zusätzen von radioakt. Co vorgenommen. Die Mikroorganismen der Verdauungsorgane nahmen Co auch aus einer Co-armen Umgebung auf u. reichernten es auf das 3—5fache an. Jedoch blieb ihr Co-Geh. weit unter dem n. ernährter Tiere. Es ist noch nicht geklärt, ob die Co-Mangelercheinungen bei Wiederkäuern prim. zurückzuführen sind auf den zu geringen Co-Geh. der Wirtstiere, ihrer Mikroorganismen oder beider. Vff. erinnern an den Co-Geh. (ca. 4%) des kryst. Anämiefaktors. (Nature [London] 162. 502—04. 25/9. 1948. Bucksburn, Aberdeenshire, Rowett Res. Inst., u. Aberdeen, Craigiebuckler, Macanly Inst. for Soil Res.) 273.4586

J. N. Hunt und W. R. Spurrell, *Die Wirkungen von Zucker auf den Verlauf von Versuchsmahlzeiten aus Haferschleim.* Glucosezusatz zu Magenversuchsmahlzeiten vermindert die Acidität des Mageninhalts u. verzögert die Entleerungszeit. Vff. untersuchten die entsprechenden Wirkungen verschied. Saccharose(I)-Konz. von Haferschleimahlzeiten. Gesunde Männer u. Frauen erhielten am Morgen, über Zeiträume bis zu 18 Monaten hinweg, ca. 0,5 Liter Haferschleim mit wechselnden Mengen I. Jeweils nach 15 Min. wurden kleine Proben des Mageninhalts entnommen u. mit 0,1nNaOH gegen Phenolphthalein titriert (Gesamtacidität). Die Entnahme endete, wenn eine Probe keine Blaufärbung mit Jod mehr zeigte. Die Spanne bis zu diesem Zeitpunkt war die „Entleerungszeit“. 62 Versuchsmahlzeiten bei 9 Personen wurden ausgewertet. I-Zusatz verminderte während der ersten Stde. die Acidität des Mageninhalts. Anschließend fiel sie bei einem Teil der Versuchspersonen noch ab u. stieg beim anderen an. Jedoch war der Verlauf für jede Person während der Versuchsdauer einheitlich. 12—25 g I-Zusatz verringerte die Entleerungszeit, 100 g erhöhten sie wesentlich. Deutungsmöglichkeiten der I-Wrkg. werden diskutiert; ferner weisen Vff. auf den diagnost. Wert der Versuchsmahlzeiten bei Magengeschwür u. Dyspepsie sowie bei neurolog. Störungen hin. (J. Physiology 107. 245—50. Juni 1948. Guy's Hospital Med. School.) 415.4594

W. J. P. Neish, *Fluorenstoffwechsel des Kaninchens.* Als weiteres Beispiel (vgl. z. B. BIELSCHOWSKY, Biochemic. J. 39. [1945.] 287) dafür, daß die biol. Hydroxylierung eines KW-stoffs an der Stelle der Sulfonierung in vitro erfolgt, wurde nach Verfütterung von Fluoren (I) an Kaninchen in deren Harn gefunden: 2-Oxyfluoren (II) (durch Ätherextrak-

tion nach Alkalisieren identifiziert in Substanz u. als Methyläther; Farb-Rk. im Harn mit p-Dimethylaminobenzaldehyd) u. II-Glucuronid, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, durch Ätherextraktion des angesäuerten Harns nach Entfernung von II, aus W. feine lange Nadeln, F. 214—215°, mit 1, 1,5 oder 2 Krystallwasser. — Nach Verfütterung von II wurde dieses unverändert im Harn wiedergefunden ohne Anzeichen einer wesentlichen Kupplung mit Glucuronsäure. Im Kot der Kaninchen wird nur wenig, wenn überhaupt, I wieder ausgeschieden, Deriv. konnten hierin nicht gefunden werden. I u. II werden vom Kaninchen gut getragen. (Biochemic. J. 43. 533—37. 1948. Sheffield, Univ.) 107.4598

**Valentin Köhler, Karlheinz Aberg und Ernst J. Schneider, Das Verhalten der Lipidsäureester bei Glucosebelastung.** Bei der Feststellung der Teilnahme der Nebennieren am Zuckerstoffwechsel konnte nach Verfütterung von Sacchariden eine Senkung des Cholesterinwertes in den Nebennieren gefunden werden. Diese Erscheinung fällt zeitlich mit der Glykogenbdg. in der Leber ca. einige Stdn. nach Zuckergabe zusammen. Es bestehen wohl in der präglykogenet. Phase Beziehungen zwischen der stoffwechselakt. gewordenen Glucose u. dem Fettumsatz, die allein sich schon in der initialen Senkung des respirator. Quotienten äußern kann. Vf. untersuchten das Verh. der Lipoidester bei einem Glucosereiz zum Fettansatz. Die besten Ergebnisse erhält man bei oraler fraktionierter Gabe von Traubenzucker. Nach Übertritt des Zuckers in das Blut sinken Cholesterinester u. Phosphatidester im Blut deutlich ab. Die Esterverminderung war stets größer als die Abnahme des gesamten Cholesterins. Es ist anzunehmen, daß eine initiale Mehrverbrennung in dem Stadium der „spezif. dynam. Kohlenhydratwrkg.“ stattfindet, selbst wenn die Esterwerte ansteigen. (Klin. Wschr. 26. 602. 1/10. 1948. Würzburg, Univ. Med. Klinik.) 160.4596

**Alwin Diemer, Zum Problem des Blutabbaus.** (61 gez. Bl. m. graph. Darst.) 4° (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 13/12. 1947.

**Alfred Hotzel, Vitamine und Vitaminpräparate.** Gewinnung, Synthese und Verarbeitung, dargestellt auf Grund der Patentliteratur. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage; Berlin: Saenger, 1949. (432 S.) DM 39,—.

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

**Rudolf Ehrenberg, Zur Therapie vom Blute aus.** Vf. berichtet über eine Beobachtung, die 20 Jahre zurückliegt. Wenn man einem Tier eine Lsg. intravenös injiziert, die ein Radioelement (Thorium B) enthält, so ist nach wenigen Min. die strahlende Substanz (elektrometr. bestimmt) bis auf wenige Prozente aus dem Blut geschwunden. Wenn man aber die Lsg. in vitro mit dem frisch entnommenen Blut des Tieres mischt u. dann injiziert, sind nach 10 Min. noch ca. 90% der Strahlung im Blut nachweisbar u. klingen erst in Stdn. bis auf einen längere Zeit konstant erhaltenen Wert ab. Die Bindung an Blutinhaltsteile kann man weiter verfestigen, wenn man dem Blutlösungsgemisch ein das inakt. Isotop des Radioelementes fallendes Anion zusetzt. Bei Thorium B ist Sulfid-Ion am wirksamsten. Man kann auch auf diese Weise ein therapeut. intendiertes Kation (bei Thorium B z. B. Ca) längere Zeit im Blut halten u. dort oder von dort aus wirken lassen. (Klin. Wschr. 26. 602. 1/10. 1948. Göttingen.) 160.4606

**L. N. Maschkilleisson, Penicillin in der Dermatologie.** Der russ. Dermatologe POLOTEBNOW hat bereits Ende des vorigen Jahrhunderts Verbände mit frischem grünem Schimmel gemacht u. damit gute Erfolge bei Geschwüren (Furunkulose u. luet. Ulcerationen) erzielt. — Vf. behandelte 523 Hautkranke mit Penicillin (I) (150 intramuskulär, 359 lokal u. 14 per os). Darunter befanden sich Furunkulosen, schwere chron. Pyodermien, Impetigo, Pilzhauterkrankungen, Lupus u. L. ishmaniosen. Die Gaben betragen 400 000 bis 4 000 000 Einheiten. Gute Erfolge erhielt man bei Furunkulose u. Hydroadenitiden, u. zwar auch bei schwerer, lebensbedrohender Gesichtsfurunkulose. Bei chron. Formen waren Rückfälle nicht selten. Eine nur langsame u. nicht immer sichere Besserung erzielte man bei chron. Pyodermie u. Sykosis. I versagte bei Akne conglobata. Ausgezeichnet war die Wrkg. beim exsudativen Erythem. Beim Lupus u. bei Pilzkrankungen keine Erfolge. Eine Besserung konnte bei Leishmaniosen u. Erysipel erzielt werden. Die I-Menge, die bei einer intramuskulären Injektion die Haut des Patienten erreicht, ist sehr gering. Die Eitererreger werden durch diese Mengen nicht abgetötet, sondern nur in ihrer Pathogenität abgeschwächt. Lokal wurde I in Form von Umschlägen, Salben, Lsgg. u. als Pulver verwendet. Die I-Salbe erwies sich bei den verschiedensten bakteriellen Hauterkrankungen als sehr wirksam (Besserung innerhalb von 1—3 Tagen). Es wird empfohlen, die I-Salbe nicht länger als eine Woche zu gebrauchen, da sonst stärkere Reizerscheinungen eintreten. Die Verwendung per os war auch bei sehr großen Dosen ohne oder nur von unbedeutender Wirkung. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 6. 37—44. Nov./Dez. Zentr. Dermatol.-Venerol. Inst. des Minist. für Gesundheitswesen der UdSSR.) 424.4619

**S. N. Grshebin, Erfahrungen mit Penicillinbehandlung bei citrigen Hauterkrankungen.** Es wurden 10 Hautfurunkulosen, 13 Streptokokkenpyodermien, 6 Hydradenitiden, 16 Mikrobenezeme, 3 Abscesse u. 1 Karbunkel mit *Penicillin* sowohl parenteral wie äußerlich behandelt. Die Erfolge waren durchweg gut. Es genügten kleine Mengen von 70000—560000 (beim Karbunkel) Einheiten. Bei Furunkulose, Karbunkeln u. Hydradenitiden reichte die lokale Behandlung allein nicht aus. Die Salbe hält sich bis zu 48 Stdn. (in der Kälte aufbewahrt) unverändert. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 6. 54—55. Nov./Dez. Bad Sotschi-Matzeza, Stalin-Inst., Klinik für Hautkrankheiten.) 424.4619

**Je. D. Aschurkow und M. G. Bukina, Penicillin bei der Behandlung verschiedener Fälle von Hauterkrankungen.** Vff. haben 102 Kranke im Alter von 20—30 Jahren intramuskulär mit *Penicillin* (I) behandelt. Es wurden innerhalb von 3 Tagen 500000 O.E. verabreicht. Außerdem wurde I-Salbe verwendet. I hat sich gut bewährt bei Furunkulose, bei Impetigo, bei Sykosis, bei Akne u. bei Salvarsandermatitiden. Auch bei einem Fall von Erfrierung 3. Grades beider Ohrmuscheln konnte mit 600000 O.E. intramuskulär u. gleichzeitiger Anwendung der I-Salbe eine Heilung innerhalb von 5 Tagen erzielt werden. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 6. 50—51. Nov./Dez.) 424.4619

**W. I. Pawlowa, Zwei mit Penicillin behandelte Fälle der Hautaktinomykose.** Eine 40jährige Patientin mit seit 9 Jahren bestehenden Aktinomykoseknoten auf dem Halse u. Rücken erhielt 2000000 O.E. *Penicillin*. Es konnte eine nur vorübergehende Besserung des Prozesses erzielt werden. Eine 53jährige Patientin litt seit 4 Jahren an Aktinomykose im Bereiche des rechten Gesäßes. Sie erhielt 4560000 O.E. *Penicillin*. Eine nur geringe Besserung des Befundes konnte erreicht werden. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 6. 52—54. Nov./Dez. Leningrad, Frauendermatolog. Klinik.) 424.4619

**W. M. Kreinin, Eine erfolgreiche Behandlung des Erythema chronicum migrans annulare mit Penicillin.** Erythema chronicum migrans annulare kommt in der Praxis häufiger vor, als es diagnostiziert wird. Die Erkrankung ist in der Regel die Folge eines Zeckenbisses. Man nimmt an, daß die Speicheldrüsen der Zecken ein spezif. thermolabiles Gift enthalten, das bei Tieren eine allg. Intoxikation, bei empfindlichen Menschen das Erythem hervorruft. Bei einem 25jährigen Patienten haben 800000 O.E. *Penicillin* (innerhalb von 4 Tagen verabreicht) das Erythem völlig behoben. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 6. 51—52. Nov./Dez. Moskau, Poliklinik der Garinon.) 424.4619

**N. Ss. Ljachowitzki, Kombinierte Behandlung der Gonorrhöe des Mannes mit Sulfathiazol und subtherapeutischen Penicillindosen.** Die Verstärkung der *Penicillin* (I)-Wirksamkeit gegenüber grampositiven Kokken durch *Sulfathiazol* (II) ist bekannt. 77 Gonorrhöekranke, die vorher ohne Erfolg mit Sulfonamiden behandelt wurden, erhielten alle 3 bis 4 Stdn. 1 g II per os u. alle 3 Stdn. 25000 Einheiten I intramuskulär. Insgesamt erhielten sie 5,0 g II und 50000 Einheiten I. Bei 69 Kranken verschwanden die Gonokokken, bei den meisten bereits innerhalb von 3 Stdn. nach dem Beginn der Therapie. Von 13 komplizierten Fällen genasen 12. Der bakterienfreie Ausfluß hielt sich noch 2—7 Tage. Die lokalen Veränderungen der Schleimhäute hielten noch monatelang an. Von den 8 Kranken die nicht ansprachen, konnten 7 mit höheren I-Gaben geheilt werden. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 6. 44—48. Nov./Dez. Moskau, Zentr. Dermatol.-Venerol. Inst. des Minist. für Gesundheitswesen.) 424.4619

**O. A. Ssofronowa, Erfahrungen mit Penicillintherapie bei Frauengonorrhöe.** Vff. behandelte 295 gonorrhöekranke Frauen. 221 konnten bis zum Bericht als gesund entlassen werden. 23 von diesen wurden vorher ohne Erfolg mit Sulfonamiden behandelt. 69 litten an akuter, 152 an chron. Gonorrhöe. 11 der Frauen waren schwanger. Die Kranken erhielten alle 2—3 Stdn. 50000 Einheiten *Penicillin*, insgesamt 200000 (4 Injektionen). Die Behandlung wurde gut vertragen, ein kleinerer Teil der Behandelten fieberte vorübergehend. Auch die Schwangeren vertrugen die Behandlung gut. Die akuten Erscheinungen gingen innerhalb weniger Tage bis zu 2 Wochen zurück. Die entzündlichen Prozesse der Adnexe verlangten eine zum Teil monatelange Nachbehandlung mit lokalen u. allg. Mitteln. Versager ergaben sich bei ca.  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  der Kranken. Die gleichzeitige Verwendung der Immuntherapie (Gonovaccine) u. Sulfonamide erhöhte die Zahl der Erfolge. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 6. 56—58. Nov./Dez. Leningrad, 11. Ambulanz für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) 424.4619

**A. A. Studnitzyn, Penicillin in der Syphilistherapie.** Schon in den siebziger Jahren des 19. Jahrhunderts haben die russ. Gelehrten MANASSEIN u. POLOTEBNOW über die bak-

terienhemmenden Eigg. des grünen Schimmels berichtet. METSCHNIKOW u. LEBEDINSEKI untersuchten die therapeut. Eigg. des *Penicillins* (I). Die Meth. der I-Therapie der Lues ist noch nicht genügend ausgearbeitet. Die Dauer der Einw. auch von niederen Konz. des I auf die Erreger ist entscheidend für den therapeut. Erfolg, u. zwar auch gegen die bes. widerstandsfähigen Stämme. Vf. ist daher zurückhaltend gegen die hauptsächlich in USA geübte Meth. der hohen Dosen innerhalb einer kurzen Zeit. — Die kombinierte Therapie mit As u. Bi-Präpp. ergibt, bes. bei Rezidiven, bessere Resultate. Beachtenswert sind die Verss., mit einer einmaligen Injektion die Ausheilung herbeizuführen, indem man I in einem pflanzlichen Öl oder Wachs verabfolgt u. auf diese Weise eine Depotwrkg. schafft. Eine entscheidende Bedeutung für den Erfolg hat auch der Zustand des Kranken. Die Rk. des Makroorganismus scheint nach der direkten Einw. des I auf den Erreger die Schlußaktion gegen diesen durchzuführen. — Behandelt wurden 69 Lueskranke, die ein Jahr lang unter Beobachtung blieben. Sie erhielten alle 3 Stdn. 40000 O.E. intramuskulär 10 Tage lang (insgesamt 3400000 O.E.). Die Spirochäten verschwanden aus den oberflächlichen Läsionen innerhalb von 16—18 Stunden. 2 Monate nach dem Abschluß der Behandlung waren 42 Kranke sero-negativ. Innerhalb des Jahres traten 7 Rückfälle (6 klin. u. 1 serolog.) auf, hauptsächlich bei Kranken mit langer Infektionsdauer. Bei den Fällen mit einer Fieber-Rk. wurden keine Rezidive beobachtet. Es wurde daher die I-Behandlung mit der Fieberbehandlung kombiniert. Der Sinn der Fieberbehandlung ist die Aktivierung des Reticulo-Endothelial-System., am einfachsten erreicht mit Elektropyroxye. Die Dauer der Sitzung darf 4 Stdn. nicht übersteigen. Dabei werden Tempp. von 39,5—40° erreicht. I wirkt auch auf die Erscheinungen der tert. Lues ausgezeichnet. Jedoch bleibt die Beeinflussung der Sero-Rk. bei tert. Lues schwächer als bei den früheren Stadien. Bei Neuroloes ist die Wrkg. von I besser als die der kombinierten spezif. Therapie u. Fiebertherapie. Bei parenchymatösen Formen der Neuroloes bewährt sich am besten die kombinierte Behandlung mit I u. Malaria. Intralumbale Verabreichung bei Neuroloes wird empfohlen. Sie hat bes. bei der Affektion der Sehnerven gute Erfolge gezeigt. Die Toxizität des I ist gering. Trotzdem sind einige Todesfälle beobachtet worden, außerdem Fieber-Rkk., Urticaria, Kopfschmerzen u. Ohnmachtszustände. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948, Nr. 6, 29—37. Nov./Dez. Moskau, Med. Inst. des Minist. für Gesundheitswesen der RSFSR, Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) 424.4619

W. A. Rachmanow, *Beobachtungen über die Wirkung von kleinen Penicillindosen auf den Verlauf der luetischen Infektion*. Kleine Penicillindosen, wie sie bei der Behandlung der Gonorrhöe gebraucht werden, bleiben unwirksam gegenüber gleichzeitig vorhandener Lues oder verwischen das Bild der luet. Frühererscheinungen. Vf. zeigte dies an 2 Kranken, bei denen die Penicillindosen von 200000 Einheiten, verwendet zur Behandlung der Gonorrhöe, die Inkubationszeit der gleichzeitig bestehenden Lues stark verlängert u. das Bild weitgehend verwischt haben. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948, Nr. 6, 48—49. Nov./Dez. Moskau, I. Med. Inst., Krankenhaus für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) 424.4619

Edith Bülbring und J. H. Burn, *Die Wirkung von Acetylcholin auf die Kaninchenaurikel in Beziehung zur Acetylcholin-Synthese*. Entfernt man eben getöteten Kaninchen das Herz, dann können die Aurikel (I) isoliert u. in TYRODE-Lsg. bei 23° weiter am Schlagen erhalten werden. Acetylcholin (II)-Zugabe verringert die Geschwindigkeit u. die Amplitude der Kontraktionen. Die Tätigkeit von I hört nach 24—36 Stdn. auf, setzt jedoch nach II-Zusatz zur Bad-Fl. erneut ein u. verstärkt sich durch weitere II-Gaben. Entfernen von II beendet die Tätigkeit wieder. Von einem bestimmten Zeitpunkt ab, wenn die spontane Aktivität vollständig wiederhergestellt ist, arbeiten die I auch nach Wegnahme der Anregungsdosis 1 Stde. u. länger weiter. Die I benötigen demnach, wenn sie ihre Tätigkeit einstellen, II zur Wiedererlangung ihrer Funktion. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen Funktionszustand u. Enzymaktivität von I. Ein Aceton-Trockenpulver aus I vermag II zu synthetisieren (ca. 40  $\gamma$  II/g Präp. in 75 Min.). I, die nach 24 Stdn. Aufbewahrung im Bad die Tätigkeit eingestellt hatten, besaßen nur noch vermindertes Synthetisierungsvermögen (15  $\gamma$ /g). Dagegen zeigten I, die durch II-Zusatz im TYRODE-Bad ihre Funktion wiedererlangt hatten, nahezu n. Test (37  $\gamma$ /g). Zugabe von II zu einem Präp. aus frischen I (5—80  $\gamma$ /g) verminderte die II-Synth. um 30%; Zugabe zu einem Pulver aus inakt. I steigerte die II-Bldg. auf mehr als das Doppelte gegenüber der Kontrolle. II wirkt auf das I-Gewebe hemmend, wenn dessen II-Synth. groß ist, u. anregend bei verminderter II-Bildung. (Nature [London] 163, 172—73. 29/1. 1949. Oxford, Dep. of Pharmacol.) 415.4623

S. Karády und A. Kovács, *Ein Anpassungsmechanismus des Organismus an Schädigung: die Rolle des „Resistin“*. Die Leber von einer Schädigung (Injektion von Formaldehyd,

**Adrenalin, Agmatin, Kälte- oder Strahlenexposition, chirurg. Trauma** ausgesetzten Ratten oder Mäusen speichert bei künstlicher Perfusion mehr Tusche als die von n. Tieren. Dies wird auf *Histamineinfl.* zurückgeführt (vgl. C. 1947. 1773). Die Freisetzung von *Histamin* im Schock führt im weiteren Verlauf auch zur Auslösung der Mechanismen, die Resistenz gegen die jeweilige Schädigung bewirken. Dies wird auf eine im Körper gebildete Substanz, „*Resistin*“, zurückgeführt. Für diese Annahme werden Tusche-Perfusionsverss. an resistenten Tieren ins Feld geführt. (Nature [London] 161. 688. 1/5. 1948. Szeged, Ungarn, Univ., Innere Klinik u. Pharmazeut. Abt.) 120.4623

**B. N. Halpern und S. Cruchaud, Verhinderung des experimentellen Lungenödems durch ein synthetisches Thiophenylaminderivat mit Antihistaminwirkung.** (Vgl. C. 1948. II. 100.) Vff. erzielten mit *N-Dimethylamino-2-propyl-1-phenothiazin* (I) antihistaminartige u. anti-anaphylakt. Wirkungen bisher unbekanntem Ausmaßes. Mit *Epinephrin* erzeugte akute Lungenödeme konnten mit I regelmäßig verhindert werden (intravenöse I-Injektionen 20 mg/kg 3—4 Min. nach Epinephrininjektion). — Vff. nehmen eine Beeinflussung der Capillarpermeabilität durch I an. — Adrenalinhypertension u. daraus resultierende Herzdilatation wurden durch I nicht beeinflusst. (Experientia [Basel] 4. 34—35. 15/1. 1948. Paris, Univ., Labor. pathol. exp. Chim. propéd. et Centre nat. rech. sci. [Orig.: franz.]) 401.4623

**Åke Liljestrand, Die Prüfung der Heilwirkung von Neoarsphenamin durch Zeit-Sterblichkeitsdaten.** Die Meth. von BÜLBRING u. BURN (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. [1938.] 67), wonach die Wirksamkeit von *Neoarsphenamin* (I) aus den Überlebenszeiten von mit *Trypanosoma equiperdum* infizierten Mäusen bestimmt wird, wurde weiter ausgebaut u. statist. geprüft. Für den Test werden 60 Mäuse mit je 0,5 cm<sup>3</sup> einer Trypanosomen-Suspension mit 7000 Trypanosomen/cm<sup>3</sup> intraperitoneal infiziert. Innerhalb 1 Stde. erfolgt die intravenöse Injektion einer 0,3%ig. I-Lsg. in verschied. Dosen, wobei die Herst. der Lsgg. Vorsichtsmaßnahmen gegen Oxydation erfordert. 20 Mäuse erhalten 24 γ u. 20 weitere 30 γ/g Körpergewicht des Standardpräp. u. 20 die Dosis des Testpräparates. Die Auswertung beginnt am 2. Tag nach der Infektion, wobei vorher eingegangene Tiere nicht gewertet werden. Einzelheiten über die rechner. Auswertung, Fehlerrechnung im Original. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 78—86. Febr. 1949. Stockholm, Staatl. Pharmaz. Labor. und Caroline Hospital, Med. Klin.) 415.4627

**Heinrich Kirchmair, Entzündungsdiagnostik und elektive Entzündungstherapie.** Tuberkulös verändertes Gewebe speichert Jod; höchste Mengen an J wiesen stark verkäste Lymphknoten auf. Jedes entzündlich veränderte Gewebe speichert J, wobei bes. hohe Werte für J bei *Pleuritiden* gefunden wurden. Im Verlauf von Unterr. über Resorption, Stofftransport, Speicherung u. Ausscheidung fand Vf., daß nach einmaliger Verabreichung eines jodierten Fettsäureesters normalerweise eine ziemlich regelmäßige u. typ. Ausscheidung von J im Urin erfolgte. Als Jod-Verb. wurde *Lipojodin* (Dijodbrassidinsäureäthylester) der CIBA A.-G. mit jeweils 8 Tabletten (entsprechend 2,4 g Substanz oder ca. 0,98 g J) verabreicht u. J im Harn nach der Meth. von FELENNBERG bestimmt. Die Ausscheidung von J konnte als diagnost. Hilfsmittel für bestehende entzündliche Prozesse verwandt werden. Weiterhin kann J gleichsam als „*Schlepper*“ wirken, um auf diese Weise an J gekuppelte, therapeut. wirksame Stoffe nahezu elektiv in höchster Konz. in den Entzündungsherd zu bringen. (Klin. Wschr. 26. 605—06. 1/10. 1948. Würzburg, Univ., Kinderklinik.) 160.4628

**Günther Straube, Der Bleigehalt im Blut und Liquor cerebrospinalis bei experimenteller Bleivergiftung.** Vf. bespricht die Analysenergebnisse der Pb-Werte im Blut (I) u. *Liquor cerebrospinalis* (II) bei experimenteller Pb-Vergiftung an drei Versuchstieren (Hammel). Der Pb-Geh. vor I u. II zeigt eine gewisse Gleichsinnigkeit. Pb-Werte von II bleiben jedoch hinter denen von I um so stärker zurück, je höher dieser im Laufe der Pb-Intoxikation ansteigt. In keinem Falle, auch nicht im Zustand schwerer klin. Vergiftungssymptome, übersteigt das II-Pb den Geh. an Pb in I. Analysen der Hirne zweier unter den Erscheinungen der Pb-Vergiftung (Streckkrämpfe) gestorbener Tiere ergaben keinen Pb-Geh. dieser Organe, während die Knochensubstanz sehr viel, die Leber mäßig Pb enthielt. Der Permeabilitätsquotient (III) der I—II-Schranke zeigte ein leichtes Absinken, das möglicherweise noch im Bereich des n. III liegt. Bei hohem u. starkem Anstieg des Pb in I in einem Fall wies der III eine starke Erhöhung, also eine Durchlässigkeitsverminderung der I—II-Schranke, auf. (Klin. Wschr. 26. 595—97. 1/10. 1948. Hofheim i. Taunus, Landesheilstätte.) 160.4650

**G. Izar, Staublungerkrankung oder Kieselsäuretuberkulose?** Vf. beschreibt eine Anzahl von Krankheitsfällen aus Bergwerken, die in Verb. mit der Staublungerkrankung stehen. Bei einem längeren Arbeiten (mehrere Jahre) besteht die Möglichkeit einer Tuberkulose, bes. bei solchen Personen, die eine gewisse Disposition zeigen. (Athena [Russ. mens.

Biol., Clin. Terap.] 14. 97—99. Sept./Okt. 1948. Siena, Univ., Ist. di Clin. Med. Generale e Terapia Med.) 160.4671

Bernhard Elksen, Erfahrungen mit Citrullamon, einem neuen Epilepsiemittel. (73 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 9/10. 1947.

Thomas Jessen, Bleioxyd (PbO) und andere Bleiverbindungen als Abortiva. (37 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 17/7. 1948.

Keller, Die Behandlung der Haut- und Geschlechtskrankheiten in der Sprechstunde. 2. Aufl. Berlin-Göttingen: Springer. 1948. (IV + 544 S.) DM 19,80.

Karl Stähler, Die Triorthokresylphosphatvergiftung. (59 gez. Bl.) 8<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Leipzig, Med. F., Diss. v. 31/1. 1948.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

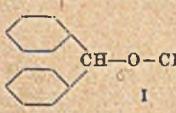
\* Josef Szabó, *Mittel gegen Hautkrankheiten*, bestehend aus 30 (Teilen) CuSO<sub>4</sub>, 30 Borax u. 15 Alaun, gelöst in 500 heißem Wasser. Der Lsg. werden 10 Tropfen konz. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. zugesetzt. Bes. geeignet bei Haarbalgentzündung. (Ung. P. 138 309, ausg. 16/3. 1948.) 823.4805

\* Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, *Araliphatische Amine. Therapeut.* verwendbare araliphat. Diamine der allg. Zus. p-R<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NHR<sup>2</sup>NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, worin R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe, R<sup>2</sup> eine Alkylengruppe u. R<sup>3</sup> u. R<sup>4</sup> H-Atome, Alkylgruppen oder Gruppen der Zus. p-R<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub> bedeuten, erhält man durch Kondensation von p-R<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO oder p-R<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>X (worn X Halogen darstellt) mit NH<sub>2</sub>R<sup>2</sup>NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> u. Red. der so erhaltenen SCHIFF'schen Base. Wenn R<sup>3</sup> u. R<sup>4</sup> H darstellen, können die Diamine an beiden Enden mit denselben oder verschied. Aldehyden oder Halogeniden kondensiert werden. — So erhält man aus 14,8 (g) Cuminal u. 31,2 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in 100 cm<sup>3</sup> absol. A., der mit 5 Na versetzt worden ist, 1-(p-Isopropylbenzylamino)-2-aminoäthan (I), Kp.<sub>25</sub> 170—190°. Das Prod. wird durch Überführung in das HCl-Salz, F. 235° unter Zers., gereinigt. Cuminychlorid (II) zusammen mit (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 12 Stdn. bei 130° in A. in einem geschlossenen Rohr erhitzt, führt zum gleichen Produkt. Kondensation von I mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHCHO ergibt 1-(p-Isopropylbenzylamino)-2-(2'-äthylbutylamino)-äthan; HCl-Salz, F. 225°. Aus 1 Mol II u. 2 Mol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub> erhält man 1-Diäthylamino-4-(p-isopropylbenzylamino)-pentan, Kp.<sub>8</sub> 170—172°. (E. P. 598 312, ausg. 16/2. 1948.) 813.4807

\* Soc. des Usines chimiques Rhône-Poulenc, (Aminomethyl)-dioxocyclopentane (I) erhält man durch Umsetzen eines cycl. Acetals eines Glycerin-α-monohalogenhydrins mit einem Dialkylamin. Die Behandlung von I mit Alkylhalogeniden führt zu quaternären NH<sub>4</sub>-Salzen, die bei Verabreichung per os dem Acetylcholin ähnliche physiol. Eigg. aufweisen. — 30 (g) des Formals von Glycerin-α-chlorhydrin u. 110 cm<sup>3</sup> einer Benzollsg. von wasserfreiem (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH erhitzt man 18 Stdn. bei 160°, filtriert das (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH·HCl nach dem Abkühlen ab u. entfernt das Bzl. durch Destillation. Nach dem Fraktionieren des Rückstandes erhält man 4-Dimethylamino-1.3-dioxocyclopentan (II), Kp.<sub>21</sub> 68°. Mischt man 50 II in 150 cm<sup>3</sup> A. mit 75 CH<sub>3</sub>J, so kryst. II·CH<sub>3</sub>J, F. 158—160°, in wenigen Min. aus. Die Herst. der folgenden 4-(Dimethylaminomethyl)-1.3-dioxocyclopentane ist beschrieben: Das 2-Methylderiv., Kp.<sub>17</sub> 65° (Methjodid, F. 140°); das 2-2-Dimethylderiv., Kp.<sub>17</sub> 69° (Methjodid, F. 208°); das 2-Phenylderiv., Kp.<sub>30</sub> 147° (Methjodid, F. 160°). (E. P. 601 612, ausg. 10/5. 1948.) 813.4807

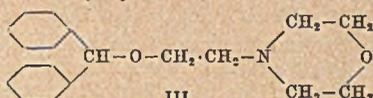
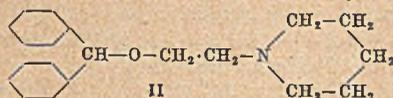
\* Miles Laboratories Inc., *Herstellung von Monocalciumcitratdihydrat*. 1 Mol CaCO<sub>3</sub> gemäß U S Pharmacop. wird mit 2 Mol wasserfreier pulverisierter Citronensäure gemischt u. dann unter Rühren mit 10,3 Mol W. versetzt. Dann werden noch 5% Citronensäure über die stöchiometr. notwendige Menge hinaus zugegeben u. die Lsg. eingedampft. Der Rückstand ist restlos wasserlös. u. wird für therapeut. Zwecke verwendet. (E. P. 597 936, ausg. 6/2. 1948.) 813.4807

Parke, Davis & Co., Detroit, übert. von: George Rieveschl jr., Grosse Pointe Woods, Mich., V. St. A., *Herstellung von Benzhydrylaminoäthern* von der allg. Formel I, worin

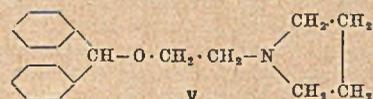
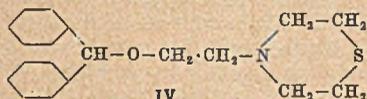
 R ein Piperidino-, Morpholino-, Thiomorpholino- oder Pyrrolidinrest ist. — 247 (g) Benzhydrylbromid werden unter Rückfluß in

CH—O—CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·R eine Lsg. von 260 β-Piperidinoäthanol u. 100 cm<sup>3</sup> Toluol eingetragen, u. es wird 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach läßt man absitzen u. abkühlen. Die obere Schicht wird abgetrennt u. im Vakuum destilliert. Man erhält dabei den β-N-Piperidinoäthylbenzhydryläther (II) als farblose Fl., welcher über das saure oxalsäure Salz gereinigt wird. — 524 (g) β-Morpholinoäthanol u. 65 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden auf 120° erhitzt u. innerhalb 1 Stde. werden 202,5 Benzhydrylchlorid eingeührt. Es wird weiterhin 15 Stdn. erhitzt u. danach der überschüssige Aminoalkohol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit W. gewaschen u. in eine warme Lsg. von 126 g Oxalsäuredihydrat in 500 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol

eingetragen. Dabei bildet sich das saure Oxalat, welches abgetrennt u. mit überschüssiger 30%ig. NaOH zers. wird. Die freie Base wird mit Ae. extrahiert u. mit HCl in das Chlorhydrat übergeführt. Der  $\beta$ -Morpholinoäthylbenzhydryläther III hat den F. 182—183°.



Aus *Thiomorpholinoäthanol* u. *Benzhydryljodid* entsteht die entsprechende *Thiomorpholinverb.* IV u. aus  $\beta$ -*Pyrrolidinoäthanol* u. *Benzhydrylbromid* entsteht der  $\beta$ -*Pyrrolidinoäthyl-*



*benzhydryläther* V. Die freien Basen u. die sauren Additionssalze, z. B. die Hydrochloride, -bromide, -jodide, ferner die Sulfate, Phosphate, Acetate, Citrate, Oxalate, Succinate, Benzoate, Tartrate, Phthalate, Maleate u. Oleate, sind wirkungsvolle Antihistaminmittel; sie verhindern die Bldg. von Muskelkrämpfen bei Verwendung von Histamin, Acetylcholin u. BaCl<sub>2</sub>. Sie dienen zur Behandlung von allerg. Krankheiten. (A. P. 2 453 729 vom 5/8. 1946, ausg. 16/11. 1948.) 808.4807

E. R. Squibb & Sons, New York, N. Y., übert. von: Erhard Fernholz, Princeton, und Stefan Ansbacher, Highland Park, N. J., V. St. A., *Blutstillende Mittel* von vitamin K-ähnlicher Wrkg. stellen *2-Methyl-1.4-naphthochinon*, *2-Methyl-1.4-naphthohydrochinon* (I) u. Ester von I mit niedrigmol. arom. u. Fettsäuren, wie z. B. I-Acetat, I-Diacetat u. I-Dibenzoat dar. Sie werden nach ANDERSON u. NEWMAN (J. biol. Chemistry 103. [1933.] 495) dargestellt u. erhöhen den Prothrombingeh. des Blutes bei intramuskulärer Injektion oder oraler Anwendung als Tabletten oder Lsgg. in Oliven-, Erdnuß- oder Sesamöl oder Lebertran. Die Tagesdosis soll 1—4 mg, bei Neugeborenen 0,5—1 mg betragen. (A. PP. 2 455 397 u. 2 455 398, beide vom 29/7. 1930, ausg. 7/12. 1948.) 805.4807

\* Merck & Co., Inc., übert. von: Karl Folkers und Frank R. Koniuszy, *Herstellung von  $\beta$ -Erythroidin-Derivaten*. Hydrierung von  $\beta$ -Erythroidin oder eines sauren Salzes davon in Ggw. eines Pt-Katalysators ergibt isomere Tetrahydro- $\beta$ -erythroidine. Die Rk. kann so geleitet werden, daß in der Hauptmenge  $\beta$ -Tetrahydro- $\beta$ -erythroidin entsteht, das das physiol. am stärksten wirksame Isomere ist. (E. P. 596 976, ausg. 15/1. 1948.) 805.4807

\* Borden Co., *Synthetisches östroomimetisches Mittel*, bestehend aus einer Kombination von Dimethoxydiäthylstilböstrol (I) u. Diäthylstilböstrol (II), das bessere pharmakol. Eigg. besitzt als II allein. Z. B. werden 0,5 (g) I, 0,75 II, 0,5 Chlorbutanol oder Phenol in 98,25 Mais- oder Sesamöl gelöst. (E. P. 607 664, ausg. 2/9. 1948.) 823.4809

## G. Analyse. Laboratorium.

E. Darmois, Y. Doucet und M. Rolin. *Ein Anzeigegerät für die Gefrierpunktermittlung durch Überschmelzung*. Die systemat. Fehler, die die Gefrierpunktsbest. durch Überschmelzung mit sich bringt, u. die Grenzen des Anwendungsbereichs für das Verf. werden erörtert. Die Arbeitsweise von RAOULT wird mit den erforderlichen Verbesserungen ins Gedächtnis zurückgerufen. Diese Verbesserungen werden überflüssig, wenn man statt des Punktes des Schmelzbeginns den Punkt des Schmelzendes bestimmt. Das verwendete Gerät besteht aus einem nicht versilberten DEWAR-Gefäß, einem Rührer u. einem Thermometer. Das Gefäß wird zur Hälfte mit einer gemessenen Menge eines reinen, vorher unterkühlten Lösungsm. (W., CH<sub>3</sub>COOH, Bzl. usw.) gefüllt. Die Überschmelzung wird durch Einschalten des Rührers oder Einbringen eines Krystalls beendet. Zahlreiche Flocken oder Schuppen erscheinen in der Fl., wobei die Temp. 15—30 Min. auf einem bestimmten Wert verharrt. Nun wird der gleiche Arbeitsgang mit einer Lsg. bekannten Geh. u. gleicher Menge wie das reine Lösungsm. ausgeführt. Die Temp. wird in Abständen von 30 Sek. aufgezeichnet. Der Schnittpunkt der beiden Kurvenäste ist der Punkt des Schmelzendes. Die Ablesung des Thermometers, bes. die Schätzung von weniger als 0,01°, lassen sich verfeinern, wenn man ein an ein Galvanometer angeschlossenes Thermoelement verwendet, das die photograph. Aufzeichnung der Schmelzkurve gestattet. Es werden jeweils 2 Kurven, je eine für das Lösungsm. u. die Lsg., aufgenommen, um Fehlerquellen auszuschalten. Das Verf. läßt sich auf die Gefrierpunktsbest. einer eutekt. Lsg. anwenden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 68—72. Jan./Febr. 1949. Paris, Labor. de Physique-Enseignement.) 397.5018

Robert W. Smith, *Fortschritte und Aussichten in der spektrochemischen Analyse von nichtmetallischen Stoffen*. Allg. Betrachtungen über die hauptsächlichsten Schwierigkeiten bei der spektrochem. Analyse von nichtmetall. Werkstoffen. (Analytic. Chem. 20. 1128. Nov. 1948. Detroit, Mich., General Motors Corp., AC Spark Plug Division.) 110.5063

A. Berton, *Funkenspektrographie unter Verwendung eines sich mit gleichmäßiger Geschwindigkeit zwischen den Elektroden bewegendem Papierstreifens als Träger des untersuchten Stoffes*. Das Gerät besteht im wesentlichen aus einer Art waagerechter Trommel, um die ein Papierstreifen aufgerollt ist. Dieser ist so befestigt, daß er 1 cm über die Trommel hinausragt u. 1 mm von der unteren u. 4 mm von der oberen Elektrode entfernt ist. Die Trommel wird von einem Synchronmotor gleichmäßig bewegt; die Geschwindigkeit des Streifens beträgt 1 cm/Sekunde. Der Funken entsteht mittels eines Hochfrequenzgenerators zwischen 5 mm voneinander entfernten, 5 mm langen, 5 mm breiten u. 30 mm langen Graphitelektroden, die mit einer Stahlfeile nach jedem Vers. gesäubert werden. Der Spalt des Spektrographen ist zu 0,02 mm geöffnet. Die Spektrograph. Analyse des von dem Funken ausgesandten Lichtes erfolgt in einer zur ebenen Trommelfläche senkrechten Richtung. Der Papierträger des zu untersuchenden Stoffes muß gut absorbierend sein u. darf auch keine Spuren störender Elemente enthalten; dazu ist aschefreies Papier geeignet. Dieses wird mit der zu untersuchenden Lsg. getränkt; wenn nur eine geringe Menge Lsg. zur Verfügung steht, wird ein Teil des Streifens mit Paraffin bedeckt. Sollte sich der mit einem brennbaren Stoff getränkte Streifen entzünden, so genügt es, wenn die Geschwindigkeit des Streifens größer als die der Flamme ist, um eine Rückwirkung auf das Spektr. zu vermeiden. Das Verf. eignet sich zu qualitativen u. quantitativen Messungen u. kann angewandt werden zur vergleichenden Elementaranalyse von biol. Fil., z. B. von Sera, Streptomycin u. ähnlichen Verb., zur schnellen Beurteilung von Handelpapieren, wobei das zu prüfende Papier eingespannt u. sein Spektr. mit dem der Elektroden allein verglichen wird, u. zur Analyse des Staubs in der Luft, die vorher über geölte Papierstreifen geleitet wird. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 94—99. Jan./Febr. 1949.) 397.5063

D. M. Smith und G. M. Wiggins, *Einige Verbesserungen in der Technik der spektrographischen Analyse reiner Stoffe*. Eine allg. anwendbare Technik für die spektrograph. Best. geringer Verunreinigungen in chem. reinen Substanzen ist noch nicht entwickelt, die Untersuchungsmethoden sind vielmehr von Fall zu Fall zu variieren. Es werden Arbeitsweisen für verschied. Verb. u. Elemente beschrieben, bei denen ein Abreißbogen mit Hochfrequenzzündung oder ein konstanter Gleichstrombogen als Lichtquelle benutzt werden. In den meisten Fällen wird mit reinsten C-Elektroden gearbeitet, deren einziger Nachteil das Auftreten von Cyanbanden ist. Die Substanzen werden in Form von Kugeln (Metalle) oder als Verb. auf die Elektrode gebracht, bei Verwendung des Gleichstrombogens stets auf die Anode. Bei der Unters. seltener Erden brennt der Bogen in einer Wasserdampf-atmosphäre. Von flüchtigen Substanzen wird eine Aufnahme gleich zu Beginn der Stromschaltung, eine zweite bei eintretender Spannungserhöhung gemacht. Dadurch erhält man verschied. Spektren, die die Zus. der flüchtigen u. nichtflüchtigen Anteile anzeigen. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 327—40. Sept. 1948. London, Wembley, Johnson, Matthey & Co., Ltd.) 407.5063

M. Milbourn und H. E. R. Hartley, *Quantitative spektrographische Analyse durch Funkenanregung von Metalloxyden*. Es wird ein Verf. beschrieben, das bes. für metallurg. Analysen anwendbar ist. Die Lsg. der Probe in einer geeigneten Säure wird eingedampft, zu Oxyd verglüt, sehr fein verrieben u. in eine ausgehöhlte C-Elektrode gefüllt. Die Spitze der Gegenelektrode wird zentr. über der Bohrung angeordnet. App. u. Arbeitsweise: HILGER-Funkengenerator ( $\frac{1}{4}$  kW, 10000 Volt, 0,005  $\mu$  F, 0,075 mH), HILGER-Spektrograph E 498 (0,025 mm Spalt), Kodak B 10 Platten, 20 u. 60 Sek. Belichtungszeit. Das Spektr. hat große Ähnlichkeit mit einem Bogenspektr., da das Pulver durch elektrost. Kräfte in die Entladungsbahn geschleudert wird. Selektive Dest. einzelner Anteile oder Abfunken wird nicht beobachtet. Die Linie Zn 3345 Å gibt mit dieser Meth. bei einem Geh. von 0,02% (in Al) die gleiche Intensität wie bei Anwendung des n. Entladungsfunkens u. einem Geh. von 0,66%. Vollständige Überführung in die Oxyde ist Voraussetzung, da vorhandene Säurereste die Ergebnisse beeinträchtigen. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 320—26. Sept. 1948. Witton, Birmingham, Imperial Chemical Industries Ltd., Metals Division, Res. Dep.) 407.5063

P. J. Treanor, *Ein neues heterochromatisches Fabry-Perot-Streifensystem zur Interferometrie von Absorptions-Spektren*. Es wird eine neue Anordnung zur Interferenz-Spektroskopie mit einem FABRY-PEROT-Interferometer beschrieben, das an einen LITBROW-Spektrographen angeschlossen ist. Das Gerät erreicht ein Auflösungsvermögen von ca. 400000 auch bei relativ großen Spaltbreiten (rund 0,2 mm bei 5000 Å), so daß kurze Be-

lichtungszeiten möglich werden. (Nature [London] 162. 885—86. 4/12. 1948. Oxford, Univ., Observatory.) 345.5063

**W. Schuhknecht**, *Einfacher Ausbau eines Schnellphotometers zu einem automatischen und schreibenden Photometer*. Registrierende Photometer haben gegenüber Geräten für direkte Ablesung den Vorzug absol. gleichförmiger Plattenbewegung u. der Möglichkeit automat. Durchmessung größerer Plattenabschnitte. Für ein ZEISS-Schnellphotometer wird eine Vorr. zur automat. Bewegung des Plattenschlittens beschrieben. Mit Hilfe von in Industrielaborr. meist vorhandenen Zusatzgeräten (Photozellenkompensator, Linien-schreiber mit Synchronmotorantrieb) erhält man ein schreibendes Photometer, das Regi-strierphotometern gegenüber gewisse Vorzüge hat. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 412—19. Sept. 1948. Ludwigshafen, Bad. Anilin- & Soda-Fabrik, Untersuchungs-labor.) 407.5064

**G. Duyckaerts**, *Die Absorptionsmethoden in der analytischen Chemie*. Übersicht über neuere Verff. der Colorimetrie u. der Spektrographie bes. im UV u. Ultrarot. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 649—63. Dez. 1948. Lüttich, Univ.) 116.5065

**Trevor I. Williams**, *Neuere Entwicklungen und künftige Möglichkeiten der Chromatographie*. Fortschrittsbericht, in dem bes. die Verteilungschromatographie (Papierchromatographie), die chromatograph. Trennung anorgan. Stoffe u. die Theorie der Chromatographie berücksichtigt werden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 635—48. Dez. 1948. London.) 116.5065

**Harold H. Strain**, *Chromatographische Trennungen*. Literaturübersicht über Theorie u. Praxis der Chromatographie u. über die Entw. der chromatograph. Analysemethoden während der Jahre 1938—48. In einer Übersichtstabelle sind für viele Arten von Substanzen geeignete Adsorbentien u. Lösungsmittel aufgeführt. — 152 Zitate. (Analytic. Chem. 21. 75—81. Jan. 1949. Stanford, Calif., Carnegie Inst. of Washington.) 212.5065

**James J. Lingane**, *Theorie, Apparaturen und Methodik der Polarographie*. Übersicht über die Literatur auf dem Gebiet der polarograph. Analyse, bes. aus den Jahren 1943—48. — 112 Zitate. (Analytic. Chem. 21. 45—60. Jan. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 212.5066

**J. Heyrovsky**, *Neue Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Analyse*. VI. gibt eine Reihe neuer Anwendungen der polarograph. Meth. auf den verschiedensten Gebieten mit teils modifizierten App., sowie ein Verzeichnis der diesbzgl. Originalliteratur der letzten 10 Jahre. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 533—41. Dez. 1948. Prag, Karls-Univ.) 381.5066

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**James H. Freeman** und **Wallace M. McNabb**, *Halbmikrobestimmung von Arsen in Gegenwart von Antimon, Wismut, Zinn und Blei*. As wird elementar mit unterphosphoriger Säure abgeschieden u. jodometr. mittels der Bromidbromatlg. nach KOPPESCHAAR bestimmt. Größter mittlerer Fehler bei Ggw. von Bi beträgt 0,7%. (Analytic. Chem. 20. 979. Okt. 1948. Philadelphia, Pasadena, Univ.) 116.5100

**P. Herman**, *Spektrographische Bestimmung von Niob und Tantal*. Die chem. schwierige Best. von Nb neben Ta kann spektrograph. leicht ausgeführt werden, wenn man vorher alles Nb u. Ta in die Pentoxyde überführt. 0,25 g der pulverisierten Probe werden mit 6 g  $\text{KHSO}_4$  in einem kleinen Erlenmeyerkolben aufgeschlossen. Nach dem Erkalten setzt man 35 cm<sup>3</sup> W., das mit  $\text{SO}_2$  gesätt. ist, zu u. erhitzt für 30 Min. unter Durchleiten von  $\text{SO}_2$  u. Ergänzen des verdampfenden W. zum Sieden. Absitzen lassen, filtrieren (Papierschleim),  $\text{Fe}^{2+}$ -frei waschen mit  $\text{SO}_2$ -gesätt. 2%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., glühen, wägen u. im Achatmörser verreiben. Die Meth. gibt bei Gehh. von 1—99% für beide Oxide genaue Resultate. Kleine Mengen Ti, Si, Sn u. W stören nicht. Genauigkeit ca. 1%. Für die spektrograph. Unters. wird die Probe in einen kleinen Graphittiegel gebracht, der in eine Bohrung der Kathode eingepaßt ist. Die Graphitanode ist im Abstand von 2 mm angeordnet. Gleichstrombogen 220 Volt/10 Amp. (Hochfrequenzzündung). Spektrograph Hilger E 315 in Verb. mit einem Stufensektor. Zur Analyse genügen weniger als 20 mg Material. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 389—96. Sept. 1948. Löwen, Univ., Labor. de chimie minérale et analytique.) 407.5100

**L. T. Steadman**, *Spektrochemische Methode für die Bestimmung von Uran*. Das zu untersuchende U ist zuvor, wenn notwendig, von fremden Stoffen nach einer von FURMAN modifizierten Ätherextraktionsmeth. zu trennen. Die Probe wird entweder im Krater eines gereinigten Graphitstabes (negative Elektrode) oder auf dem flachen Ende einer Kohlelektrode untergebracht. Relative Intensitäten werden durch eine Sektormeth. bestimmt. Eine ca. 50fache Erhöhung der Empfindlichkeit wird erreicht durch Zufügen

von ca. 10 mg RbCl zu der zu untersuchenden Probe. Gemessen werden die nichtaufgelösten U-Linien 2882,6, 2887,7 u. 2882,9 Å u. die Pt-Linie 2650,8 Å als Standardlinie. (Analytic. Chem. 20. 1127. Nov. 1948. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dent.) 110.5100

**Clément Duval, Gewichtsanalytische Bestimmung von Uran. Untersuchung von Niederschlägen mit Hilfe der Thermowaage von Chevenard.** Bei den systemat. Unterss. des Vf. über quantitative Fällungen von U(IV) u. U(VI) mittels anorgan. u. organ. Reagenzien, sowie über ihre Brauchbarkeit für die Methodik der Thermowaage von CHEVENARD, stellten sich die Fällungen von U(IV) mit Oxalsäure, von U(VI) mittels Oxin u. die mit  $\text{NH}_3$  als vorteilhaft heraus. — Die Registrierkurven der automat. Thermowaage, die die Abhängigkeit des Gewichtsverlustes von der Trocknungs- bzw. Glühtemp. darstellen, zeigen im Falle des U(IV)-Oxalats Gewichtskonstanz bei Trocknung zwischen 100 u. 180° an. Mit Oxin erhaltene Ndd. können zwischen 135 u. 140° getrocknet werden. Im Temperaturbereich von 157—252° verlieren sie 1 Mol Oxin. Die zurückbleibende Verb.  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6)_2\text{UO}_2$  ist bis 346° stabil. Die Oxinfällung kann somit in 2 Formen ausgewogen werden. — Beim Erhitzen des mit  $\text{NH}_3$  gefällten Ammoniumuranats entsteht zuerst das von 480—610° stabile  $\text{UO}_3$ , dessen Umbildung in  $\text{U}_3\text{O}_8$  bei 745° vollständig ist.  $\text{U}_3\text{O}_8$  ist bis 948° beständig. Bei weiterer Steigerung der Temp. beginnt die Zers. zum  $\text{UO}_2$ . — Als weitere Fällungsmittel für U(VI) werden Äthylendiamin, Pyridin, Tannin, Urotropin u. Ammoniumbenzoat genannt, die in ihrer Genauigkeit gleichwertig sind.  $\text{HgO}$  als Fällungsmittel wird verworfen. Die Fällung als Peroxyd empfiehlt Vf. bei Trennungen. Als Formel für das Peroxyd wird an Stelle von  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{UO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vorgeschlagen, weil letzteres mit den Pyrolyse-Verss. gut übereinstimmt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 670—81. 4/10. 1948.) 267.5100

**G. Sempels, Beitrag zur Spurenanalyse in Nichteisenmetallen.** Beschreibung von 2 Methoden der Best. von Verunreinigungen in Nichteisenmetallen durch Anreicherung u. anschließende spektroskop. Untersuchung. 1. *Bi* u. *Tl* in Pb-haltigen Erzen u. Rückständen. Man mischt 10—50 g der genau gewogenen, fein gepulverten Probe mit ca. 150 g eines Gemenges aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (67%), Borax (28%) u. Weinsteinensäure (5%) u. mit 50 g Bleiglätte (I), schm. im Fe-Tiegel u. wägt den erhaltenen Regulus. Bei *Tl* ist eine zweite Schmelze mit I nötig. Die Reguli werden spektroskop. untersucht u. der *Bi*-*Tl*-Geh. durch Umrechnung erhalten. Empfindlichkeit: 10<sup>-4</sup>%. Die Meth. ist auch für Zn- u. Cd-haltige Prodd. geeignet. Bei stark Cu-haltigem Material sind mehrere Schmelzen mit viel I u. wenig Prod. nötig, wodurch allerdings die Empfindlichkeit leidet. 2. *Ni* u. *Co* in Elektrolytzink. 50—100 g Zn werden in möglichst wenig  $\text{HNO}_3$  gelöst. Man setzt 25 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. überschüssiges  $\text{NH}_3$  bis zur Lsg. der bas. Zn-Salze zu. Im Scheidetrichter wird die Lsg. nach Zugabe von 0,5—1 g Na-Diäthylthiocarbamat in wenig W. mit 75 cm<sup>3</sup> Chf. (II) ausgeschüttelt u. die II-Schicht abgetrennt. Es folgen 2 weitere Extraktionen mit 75 u. 50 cm<sup>3</sup> II. Die vereinigten Extrakte werden mit 100 cm<sup>3</sup> 15%ig.  $\text{NH}_3$  gewaschen (Zn-Entfernung) u. die Waschwässer mit 40 cm<sup>3</sup> II extrahiert. Die II-Extrakte werden durch Dest. von II befreit u. enthalten alles Co u. Ni im Rückstand. Man übergießt vorsichtig mit 10 cm<sup>3</sup> W. u. 10—20 cm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ , setzt 1 cm<sup>3</sup> Br zu u. engt auf dem Wasserbad ein. Nach Überführung in eine Quarzschale werden 100 mg reinstes Zn als titrierte salpetersaure Lsg. zugegeben. Eindampfen zur Trockne, glühen u. fein verreiben. Das homogene Pulver wird spektroskop. untersucht. Größerer Na-Geh. kann stören, läßt sich aber durch Erhöhung des Zn-Zusatzes von 100 auf 200 mg größtenteils ausschalten. Empfindlichkeit: 2·10<sup>-9</sup>%. Die Meth. ist auch auf Zn-Blenden anwendbar, wenn eine vorherige Trennung durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung in saurem Milieu stattfindet. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 347—53. Sept. 1948. Balen, Labor. des Usines de la Vieille-Montagne.) 407.5100

### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**E. C. Bate-Smith, Papierchromatographie von Anthocyaninen und verwandten Stoffen aus Blütenblättern.** In einem 1%ig. salzsauren Extrakt der zerriebenen Blütenblätter von *Dahlia variabilis* lassen sich nach dem Verf. der Papierchromatographie u. mit Phenol, Collidin oder Butanol-Essigsäure-W. (40 : 10 : 50) die 4 von LAWRENCE u. SCOTTMONCRIEFF beschriebenen Cyaninfarbstoffe nachweisen; gewisse Schwierigkeiten entstehen beim Nachw. von Cyanin. Durch Räuchern mit  $\text{NH}_3$  oder Beobachtung im UV läßt sich die Differenzierung noch verfeinern. Es wird das chromatograph. Verh. von *Anthocyanin*, *Cyanidin*, *Peonidin*, *Malvidin* u. *Hirsutidin* in Form ihrer Aglykone sowie der Mono- u. Diglucoside tabellar. zusammengestellt u. der chromatograph. Nachw. dieser Farbstoffe in einigen anderen Spezies beschrieben. Das Analysenverf. ist für genet. Unters. sehr wertvoll. (Nature [London] 161. 835—38. 29/5. 1948. Cambridge, Low Temp. Res. Stat.) 116.5666

W. Edward Belton und Cecile A. Hoover, *Untersuchungen über Phaseolus aureus* Roxburgh. Die Bestimmung von achtzehn Aminosäuren in Hydrolysaten von *Phaseolus aureus* mit Hilfe chemischer und mikrobiologischer Methoden. Die zerkleinerten Bohnen (*Phaseolus aureus* ROXBURGH) wurden zur Entfernung der Fette mit Ae. extrahiert u. 5 Stdn. mit 10%ig. HCl unter Druck hydrolysiert. Zur Best. von Tyrosin (I) u. Tryptophan (II) erfolgte die Hydrolyse mit 5n NaOH. Die quantitative Analyse geschah colorimetr. durch Vgl. mit Standardlsgg. der verschied. Aminosäuren u. mikrobiol. mit *Leuconostoc mesenteroides* (DUNN u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 168. [1947.] 1) oder *Lactobacillus arabinosus* bzw. *Streptococcus faecalis* (BAUMGARTEN, Cereal Chem. 22. [1945.] 514). Die Zuverlässigkeit der Methoden wurde durch Best. der den Hydrolysaten zugesetzten Aminosäuren bewiesen. I, II, Arginin (III), Methionin, Phenylalanin u. Valin wurden colorimetr., III, Cystin, Histidin u. Lysin (IV) chem., alle genannten u. 9 weitere Aminosäuren mikrobiol. bestimmt. Die Übereinstimmung untereinander u. mit früher (HELLER, J. biol. Chemistry 75. [1927.] 435) publizierten Werten war gut. Nur bei IV zeigten sich Unterschiede: mikrobiol. 3,81%, chem. 2,58, bei HELLER 2,98%. (J. biol. Chemistry 175. 377—83. Aug. 1948. Alabama, Tuskegee Inst., Dep. of Chem.) 273.5666

A. Allsopp, *Chromatographische Untersuchung an meristematischem Pflanzengewebe*. Bei Benutzung der von DENT u. Mitarbeitern angegebenen Technik der Papierchromatographie gelangt Vf. bes. hinsichtlich der Verteilung der Aminosäuren zu folgenden Ergebnissen: Die Aminosäuren des apicalen Meristems sind in Art u. relativer Menge nicht sehr verschied. von denen im reifen Gewebe. Es besteht ferner eine auffallende Übereinstimmung unter den Aminosäuren im sauren Hydrolysat bei Vertretern sehr wenig verwandter Pflanzenarten; auch findet sich ein Zusammenhang zwischen der Menge freier Aminosäuren u. dem Entwicklungsstadium des Gewebes. Auffallend ist unter den freien Aminosäuren die allg. Verbreitung von Glutaminsäure u. Asparaginsäure. Die quantitative Verteilungschromatographie auf Filtrierpapier, wie sie durch saure Hydrolyse bzw. Extraktion mit 70% A. von Pflanzen aus verschied. Familien gewonnen wird, läßt auf diesem Gebiete noch weitere interessante Befunde erhoffen. (Nature [London] 161. 833—35. 20/5. 1948. Manchester, Univ.) 116.5666

Giselbert Suchowsky, *Untersuchungen über das spektrophotometrische Verhalten von Aldehydkondensationskörpern einiger Pyrrole*. Krit. Prüfung der zum Nachw. von Urobzw. Stercobilinogen benutzten Rk. mit EHRLICH'S Reagens (*p*-Dimethylaminobenzaldehyd) bzgl. pH-Abhängigkeit mittels eines in  $\alpha$ -Stellung freien (I) u. eines dort carboxylierten (II) trisubstituierten Pyrrols als Modellsubstanz. Während Neben-Rkk. bei dem für II nötigen Erhitzen die Best. eines Extinktionskoeff. in Essig- u. Salzsäure verschiedener Konz. unmöglich machen, wird für I bei steigender Essigsäurekonz. (ab ca. 43%) ein konstanter charakterist. Extinktionswert erreicht, in HCl dagegen treten bei 2% u. 10% Maxima der Extinktionswerte auf. In beiden Fällen liegen die Absorptionsmaxima von I bei 540—560  $\mu$ , wobei bei 510—530  $\mu$  ein nach HELMEYER (Z. exp. Med. 76. [1931.] 220) für Urobilinogen charakterist. Knick auftritt; hiernach kann dieses nur bei Abwesenheit störender Verbb. richtig bestimmt werden. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 689—92. Nov. 1948. Berlin, Charité, I. Med. Klinik.) 107.5666

T. A. Kucharenko, *Eine titrimetrische Halbmikromethode zur Bestimmung der funktionalen Gruppen in Huminpräparaten*. Die früher (C. 1949. I. 1150) angegebene, in einem weiten Anwendungsbereich bewährte Meth. zur Best. der funktionalen Gruppen in Huminstoffen u. Lignin durch Fällung mittels  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u. in einer 2. Probe mit Ca-Acetat läßt sich auch als Halbmikrometh. anwenden. Zur Best. von OH u. COOH werden in 2 Kölbchen je 0,0500 g fein gemahlene Material eingebracht u. zur 1. Probe 25 ml 0,1n, zur 2. Probe 0,08n  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  gegeben u. 6,5 Stdn. bei 100° unter mehrmaligem Umschütteln belassen. Nach Abkühlen werden 10  $\text{cm}^3$  der klaren Lsg. zu einem Überschuß von 0,1n HCl gegeben u. mit 0,1n  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zurücktitriert. Entsprechend wird bei der gesonderten COOH-Best. verfahren, wobei 0,3n u. 0,4n Ca-Acetat zur Anwendung gelangt u. mit 0,02n NaOH zum Schluß titriert wird. Vf. gibt eine spezielle Mikrobürette an, deren Tropenausfluß durch eine angeschlossene medizin. Spritze geregelt wird. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 181—85. Mai/Juni 1948. Inst. für fossile Brennstoffe.) 146.5709

Ja. W. Alexejewski, R. K. Golz und A. P. Mussakin, *Quantitative Analyse*. 3. Aufl. L.-M. Goschimidat. 1948. (612 S.) 16 Rbl. 50 Kop. [in russ. Sprache].

M. B. Neiman und W. A. Schuschunow, *Eine kinetische Methode der physikalisch-chemischen Analyse*. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1948. (104 S.) 5 Rbl. [in russ. Sprache].

K. W. Tschmutow, *Technik der physikalisch-chemischen Untersuchungen*. 2. Aufl. M.-L. Goschimidat. 1948. (320 S.) 16 Rbl. [in russ. Sprache].

## H. Angewandte Chemie.

## I. Allgemeine chemische Technologie.

**Richard Weber**, *Bau- und Wirkungsweise von Schwebstoff-Filtern*. Schwebstoff-Filter, die nur aus Zellstoff-Fasern oder Baumwoll-Linters bestehen, besitzen nur einen geringen Wirkungsgrad. Hochwirksame Filter erfordern den Zusatz von Stoffen mit bes. hoher schwebstoffabscheidender Wrkg., wie z. B. Asbest. Wie Vf. an Hand seiner Ausführungen zeigt, kann als Austauschstoff an Stelle von Asbest auch *Polyvinylcarbazol* (Luvican) oder *Polystyrol* (Trolitul) verwendet werden. Die Filtrationswrkg. gegenüber Aerosolen beruht auf einem elektr. Effekt, der in der Weise erklärt werden kann, daß beim Strömen von aerosolhaltiger Luft durch das Filter eine Aufladung der miteinander verfilzten kunststoff-impregnierten Schwebstoff-Filterfasern stattfindet u. sich sodann in der Umgebung der Oberflächen u. spitzen Enden der Filterfäserchen inhomogene elektr. Felder ausbilden. Aerosolteilchen, die sich in solchen Feldern befinden, sind aber, gleichgültig, ob es sich um geladene oder ungeladene Teilchen handelt, Kraftwirkungen ausgesetzt. Einzelheiten, bes. hinsichtlich der Berechnungsgrundlage (Gleichungen), worden besprochen. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 335—36. Dez. 1948.) 104.5830

**Hans-Ulrich Kohrt**, *Minimumrückfluß beim Destillieren von quaternären und ternären Gemischen*. Der Einfl. der neben den beiden zu trennenden Schlüsselkomponenten vorhandenen Komponenten auf den Verlauf der kontinuierlichen Rektifikation wird für drei Fälle (ideale tern. u. quaternäre Gemische u. ein tern. Gemisch, in welchem die Schlüsselkomponenten ein ideales bin. Gemisch bilden u. die dritte Komponente mit beiden nicht mischbar ist) diskutiert. — Es werden die Gleichungen für das Minimumrücklaufverhältnis für die besprochenen Fälle angegeben u. die theoret. Möglichkeiten am gleichseitigen Dreiecksdiagramm erläutert. Mittels der Rektifikations-Scheidelinie in diesem Diagramm ergibt sich für ideale tern. Gemische eine einfache graph. Konstruktion. Für die Dest. der Schlüsselkomponenten mittels eines azeotropen Hilfsmittels, bei der eine Herabsetzung des Minimumrücklaufverhältnisses durch die Zusatzkomponente stattfindet, wird die grundsätzliche Eignung der graph. Darst. gezeigt. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 117—24. Mai/Juni 1948. Bad Homburg v. d. H.) 204.5864

**Th. J. J. Manders**, *Der Trockenstrahler und seine hauptsächlichsten Anwendungen*. Bekanntlich benutzt man bei vielen in der Industrie vorkommenden Trockenprozessen Trockenstrahler, worunter man speziell zu diesem Zweck entworfene elektr. Infrarotquellen versteht. Vf. bespricht zunächst kurz einige Eigg. der infraroten Strahlen. Hierauf wurde untersucht, in welcher Weise die Absorption infraroter Strahlen in einer Wasserschicht vor sich geht u. wie diese Strahlen sich gegenüber Lacken verhalten. Von den vielen Anwendungsgebieten, die der Trockenstrahler bietet, wird vornehmlich das Trocknen von Lacken u. das von Textilien u. Papier besprochen. (Philips' techn. Rdsch. 9. 249—56. 1947/48.) 110.5870

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Kenneth E. Walker**, Wilmington, Del. V. St. A., *Hydraulische Druckflüssigkeit für Bremsen, Stoßdämpfer, Türschließer u. dgl.*, bestehend aus einem Gemisch von W. mit 30—95% *Äthylenglykol*, welchem ein lösl. *Dickungsmittel* zugesetzt wird, z. B. das Additionsprod. von Äthylbromid u. Polyvinylpyridin, oder Styrol-Vinylpyridin-Mischpolymerisat, Polyvinylalkohol, Alkalipolyacrylate, Alkalisalze von N-(Carboxyalkoxymethyl)-polyamiden. Das Dickungsmittel hat ein Mol-Gew. über 1000 u. wird in einer Menge von 1,0—30 g auf 100 cm<sup>3</sup> des wss. Glykologemisches angewandt. (A. P. 2 455 961 vom 10/6. 1944, ausg. 14/12. 1948.) 808.5811

**Shell Development Co.**, San Francisco, übert. von: **Miroslav W. Tamele**, Oakland, **Van an C. Irvine**, Richmond, und **James F. Mahar**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von granulierten Molybdänoxid-Tonerde-Katalysatoren* mit verbesserter Aktivität u. Beständigkeit aus gekörnter u. von Alkalisalzen befreiter Tonerde, welche 2—8 Maschengröße u. 5—14% W. enthält, durch Imprägnieren mit  $2,7 \cdot 10^{-4}$  bis  $3,5 \cdot 10^{-4}$  g Molybdän- oder -oxyd pro m<sup>2</sup> Oberfläche. Der Katalysator dient zum Dehydrieren von organ. Verb., zur Umwandlung von Paraffin-KW-stoffen in arom. KW-stoffe, zum Dehydroisomerisieren von Methylcyclopentan, Dimethylcyclopentan, Äthylcyclopentan in arom. KW-stoffe, ferner zum Hydrieren von ungesätt. organ. Verb., zum Isomerisieren von Paraffin-KW-stoffen, zum Entschwefeln von schwefelhaltigen KW-stofffraktionen, zur destruktiven Hydrierung von höhermol. kohlenstoffhaltigem Material, sowie zur Oxydation von organ. Verbindungen. — Kryst. Al(OH)<sub>3</sub>, aus einer Na-Aluminat-Lsg. gewonnen, wird mit einer 0,1 mol. Lsg. von Al-Nitrat bei Zimmertemp. gewaschen, bis der Na-Geh. von 0,33%



bequemer u. wirtschaftlicher als die H<sub>2</sub>-Lampe, aber auf Laboratoriumszwecke beschränkt. Dagegen erzeugt die keimtötende Lampe mit Spezialglas nur sehr wenig O<sub>2</sub>, entsprechend der sehr geringen Energie, die sich noch bei 1850 Å entwickelt. Diese Bldg. kann sich mit der Temp. u. der Strahlungsintensität erhöhen, was für die Anwendung zur Keimtötung in Lebensmitteln, bes. Fetten, von Wichtigkeit ist. Hier führt O<sub>2</sub> zu Oxydationen u. Geschmacksverschlechterungen. Die Lampe mit Metaphosphatglas läßt die akt., keimtötende Strahlung von 2537 Å durch, absorbiert jedoch die kürzeren, O<sub>2</sub> erzeugenden Strahlen u. schneidet sie ab. (Ind. chimique 35. 230. Dez. 1948.) 397.6082

H. G. Emblem und G. E. Stockwell, *Industrielle Anwendungsbereiche für Siliciumtetrachlorid*. Herst. von SiCl<sub>4</sub> im Labor. u. im großtechn. Prozeß, physikal. u. chem. Eigg., Grundzüge der Rkk. mit GRIGNARD-Verbb. u. mit Alkoholen, techn. Anwendung direkt oder in Synthesen. (Chem. Age 59. 483—84. 9/10. 1948.) 212.6106

—, *Reinigung von Ätznatron durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak, ein großtechnisches Verfahren*. Beschreibung eines von der COLUMBIA CHEMICAL DIVISION der PITTSBURGH PLATE GLASS CO. entwickelten Verf. der Reinigung von Ätznatron aus Diaphragmencellen. Hierbei wird die 50%ig. wss. NaOH-Lsg. kontinuierlich im Gegenstrom mit fl. NH<sub>3</sub> behandelt, wobei der NaCl-Geh. des NaOH von ca. 1(%) auf 0,08 u. der NaClO<sub>3</sub>-Geh. von 0,05—0,10 auf 0,0002 gesenkt wird. 5% des eingesetzten NaOH gehen hierbei in die NH<sub>3</sub>-Phase u. werden nach Abtreiben des NH<sub>3</sub> zur Reinigung u. Wiederverwendung als Bodenkörper der NH<sub>3</sub>-Kolonnen wiedergewonnen. Das NaOH muß dann durch Ausdampfen noch von Resten NH<sub>3</sub> befreit werden. Der Verbrauch des Verf. an Rohstoffen u. Energien sowie das Ausmaß des Reparaturanfalles an den Anlagen wird besprochen. Das so gereinigte NaOH soll dem NaOH von Hg-Zellen in seiner Reinheit nicht nachstehen. (Chem. Trade J. chem. Engr. 123. 323—24. 17/9. 1948.) 212.6124

\* Sven Olov Berbil Odelhog, *Ammoniakgewinnung aus den Elementen*. Ein Gasmisch aus 75% H<sub>2</sub> + 25% N<sub>2</sub> wird bei 300° über ein Gemisch aus 75% Mg + 25% Ni geleitet. Hierbei bildet sich instabiles Ni-Hydrid u. stabiles Mg-Nitrid. Das Hydrid gibt H<sub>2</sub> ab, der sich mit dem N des Nitrids zu NH<sub>3</sub> umsetzt, Ausbeute an NH<sub>3</sub>: 35% bei 100 at. u. 40—45% bei 200 at. (E. P. 609 756, ausg. 6/10. 1948.) 805.6097

\* Solvay & Cie., Belgien, *Zersetzung von Alkali amalgamen*. Das Amalgam fließt in sehr dünner Schicht u. in schmalen Kanälchen über eine amalgamierbar leitende Oberfläche. Die Kanäle sind durch schmale Streifen von Verbb. getrennt, die katalyt. auf die Zers. wirken. (E. P. 605 339, ausg. 21/7. 1948.) 805.6117

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Carl Marcus Olson, Oak Ridge, Tenn., V. St. A., *Herstellung leicht hydrolysierbarer Titansalzlösungen*. Eine Lsg. von Titansulfat, -nitrat oder -chlorid, die mindestens 180 g im Liter enthält, wird bis nahe an ihren Kp. erhitzt, um die Menge der koll. gelösten Bestandteile möglichst zu erhöhen, dann mit soviel W. von 90° gemischt, daß der Geh. an Ti-Salz höchstens noch 160 g im Liter beträgt, wieder bis nahe an den Kp. erwärmt u. in der üblichen Weise hydrolysiert, bis das gesamte Ti in Rutil- oder Anatasform ausgefällt ist. Man geht z. B. von Lsgg. mit 190—225 g TiO<sub>2</sub> im Liter aus u. verd. sie auf 145—150 g/Liter. (A. P. 2 452 390 vom 1/6. 1944, ausg. 26/10. 1948.) 805.6141

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Pierre Tyvaert, *Schäden beim Emaillieren großflächiger Stücke*. Folgende Grundregeln werden bei Annahme richtiger Zus. des Emails u. richtiger Vorbehandlung (Entfetten, Beizen) angegeben: Aufspritzen so dünn, wie gerade noch tragbar, u. laufende Überwachung der Schichtstärke durch Auswiegen einer Probe, laufende Dichtemessung des Emails zur Prüfung der richtigen Konz., Trocknung bei Temp. von 60—70° u. Abführen des Wasserdampfes, vorsichtiges Auflegen der Bleche auf Spitzen aus nichtrostendem Material, um die Emailsicht nicht zu beschädigen. Bei der Konstruktion sind scharfe Ecken zu vermeiden, da das Email hier zusammenläuft u. die Schicht Spannungen bekommt. An Stellen, wo verschraubt werden soll, ist es ratsam, nur Grundemail aufzubringen, um das Abplatzen des Deckemails durch mechan. Beanspruchung zu verhindern. (Fonderie 1949. 1560. April.) 466.6174

—, *Weiterfestigkeit von Porzellanemailen*. (Bericht des NATIONAL BUREAU OF STAND.) Durch Serienfabrikation von emaillierten Stahlhäusern wurde die Bewitterungsprüfung von emaillierten Stahlblechen angeregt. Die Probebleche (1 ft<sup>2</sup>) werden mit 45° Neigung gleichzeitig in St. Louis, Mo., Washington, D. C., Atlantic City, N. J., Lakeland, Fla., auf je 7 Prüfgeräten zu je 28 Proben bewittert. Vor der Exposition werden

die Tafeln auf Fehler, Spiegelglanz mittels HUNTER-Reflektometer usw. geprüft. Vergleichsproben werden im Innenraum gelagert. Bei 7-jähriger Versuchsdauer ging die nach dem Glanzverlust beurteilte Witterungsbeständigkeit parallel mit der Kurzprüfung auf Säurebeständigkeit (15 Min. Einw. von 10% ig. Citronensäure bei 26,6°). (Vgl. WILLIAM N. HARRISON u. D. G. MOORE, J. Res. nat. Bur. Standards 28. [1942.] 735; 42. [1949.] (Better Enamcl. 20. Nr. 2. 8—8. Febr. 1949.) 253.6174

Beatrice M. Deacon, S. G. Ellis, W. G. Cross und R. S. Sennett, *Untersuchungen über das Formvar-Abdruckverfahren mit einer Anmerkung über Glasoberflächen*. Vff. untersuchen das „Formvar“-Abdruckverf. auf seine Brauchbarkeit für Unterrs. von Glasoberflächen auf ihre Rauheit im Elektronenmikroskop. Die Abdrücke wurden mit einer Lsg. von 0,1—2,0% „Formvar 15—95“ in Äthylendichlorid hergestellt. Zur Vertiefung der Kontraste wurden Chromschichten aufgebracht. Ihre optimale Dicke beträgt ca. 100 Å, bei größeren Strukturen sind 150—200 Å erforderlich, wobei von einer 1—2% ig. Formvar-Lsg. auszugehen ist. Die Auflösung der mit dem Formvar-Abdruckverf. hergestellten Aufnahmen beträgt 200—500 Å in der Beobachtungsebene, 100 Å in der Höhe bzw. Tiefe. Vff. diskutieren zum Abschluß krit. verschied. andere Abdruckverfahren. (J. appl. Physics 19. 704—12. Aug. 1948. Toronto, Canada, Univ., Dep. of Phys.) 251.6210

Gerhard Naeser und Werner Pepperhoff, *Die Strahlungseigenschaften von feuerfesten Steinen und Schlacken und deren Einfluß auf den Wärmeübergang*. Zur Klärung, ob die Verbesserung des Wärmeüberganges bei einer carburierten Flamme im Siemens-Martin-Ofen durch das unterschiedliche Spiegelungsvermögen der Schlacke u. der feuerfesten Steine für die Strahlung einer leuchtenden bzw. durchsichtigen Flamme begründet ist, wurde das Reflexionsvermögen der angestrahlten Stoffe bei schwarzer Strahlung sowie bei den Strahlungen der leuchtenden u. nichtleuchtenden Flamme mit Filterverf. bestimmt. Das Spiegelungsvermögen der Schlacke sinkt durch das Carburieren um fast ein Drittel ab, es steigt für Silica um 155 (%), für Schamotte um 130, für Magnesit um 2 u. fällt für Chrommagnesit um 22. Die Strahlung der nichtleuchtenden Flamme wird von Magnesit- u. Chrommagnesitsteinen stark reflektiert. Durch Zusatz von Schwermetalloxyden wird das Reflexionsvermögen bei Bestrahlung mit der durchsichtigen Flamme stark erhöht. Der Erfolg der Carburierung ist zum Teil auf die für diese Flamme größere Absorptionsfähigkeit der Schlacke u. für Silicagewölbe auf die gleichzeitige Vergrößerung des Spiegelungsvermögens zurückzuführen. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, feuerfeste Steine mit bes. günstigen opt. Eigg. durch Zusatz von Schwermetalloxyden zu entwickeln! (Stahl u. Eisen 69. 325—28. 12/5. 1949. Duisburg-Hückingen.) 112.6222

Hubert Grewe und Fritz Harders, *Die Silicamörtel, ihre Anwendung und Prüfung*. Überblick. (Stahl u. Eisen 69. 378—81. 26/5. 1949. Dortmund-Hörde.) 112.6234

Karl Seiffert, *Künstliche Mineralfasern für Wärmeschutzzwecke*. Maßgebend sind die Struktur der Fasern, die sich aus der Herst. ergibt, u. die Stopfdichte. Für die Temperaturbeständigkeit sind dann noch die chem. u. sonstigen Eigg., die sich aus den verarbeiteten Rohstoffen ergeben, von Bedeutung. Kennzeichnend für die Wärmeschutzzeigg. ist die Wärmeleitzahl, deren Werte genau ermittelt sind. Sie sind in Abhängigkeit von der mittleren Temp. in der Isolierschicht u. von der Stopfdichte als Schaulinien u. in Zahlentafeln angegeben, u. zwar für kurzflockige Fasern (Schlackenwolle), für lange, gestreckte u. parallel geschichtete Fasern (Glasgespinn) u. für lange, regellos liegende, gekräuselte Fasern (Steinwolle u. Glaswolle). (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 149—53. 1/4. 1949. Ludwigs-hafen a. Rh.) 112.6236

Libbey-Owens-Ford Glass Co., Toledo, O., übert. von: Willard L. Morgan, Haverford, Pa., V. St. A., *Überziehen der Oberflächen von Gegenständen aus Glas oder Keramik, Reflektoren oder Spiegeln mit Quarz durch thermale Verdampfung im Vakuum*. Quarz wird in inniger Vereinigung mit einem in der Hitze stabilen festen Metalloxyd über einem Hitze ausstrahlenden Hilfskörper bei hohem Vakuum zu hoher Temp. erhitzt, wodurch Quarz verdampft u. sich auf der Oberfläche des betreffenden Gegenstandes niederschlägt. Z. B. werden 4 kleine Quarzstäbchen ( $\frac{1}{8}$  in. Durchmesser), jedes getrennt, in gepulvertem  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Co}_2\text{O}_3$  gerollt. Diese mit den verschied. Oxyden überschichteten Stäbchen werden in einem Schweißbrenner erhitzt, wobei die staubigen Oxydschichten auf den Quarzoberflächen aufgesintert u. aufgeschmolzen werden. Die Stäbchen werden dann in elektr. heizbare kleine Behältnisse aus Wolfram eingebracht, die sich unter einer Vakuumm Glocke befinden. Auch der mit Quarz zu überziehende Gegenstand wird auf einem Gestell unter der Vakuumm Glocke befestigt. Wenn nun unter Vakuum eine elektr. Erhitzung auf 1800—2500° vorgenommen wird, verdampft der Quarz schnell u. gleichmäßig u. schlägt sich auf dem zu behandelnden Gegenstand nieder. (A. P. 2 463 791 vom 15/11. 1946, ausg. 8/3. 1949.) 800.6175

**Libbey-Owens-Ford Glass Co., Toledo, O.,** übert. von: Willard L. Morgan, Haverford, Pa., V. St. A., *Verwendung von Phosphoroxiden bei der technischen Verdampfung von Quarz zum Überziehen von Gegenständen aus Glas und Keramik, von Reflektoren und Spiegeln.* Bei der Erhitzung von Quarz in innigem Kontakt mit einem Phosphoroxid u. einem Hitze ausstrahlenden Hilfskörper bei hohem Vakuum auf hohe Temp. findet eine Verdampfung des Quarzes u. ein Niederschlagen auf dem zu behandelnden Gegenstand statt. Z. B. wird bei der Herst. von Glasspiegeln ein Schutzüberzug aus Quarz über dem Spiegel aufgebracht. Unter einer Vakuumlöcke befinden sich 2 kleine elektr. heizbare Behältnisse aus Wolfram. In einem werden 0,75 g Ag eingelegt. Im anderen bringt man eine kleine Kugel einer Mischung aus  $P_2O_5$  u.  $SiO_2$  (0,33 g) unter. Zur Herst. der letzteren werden gepulvertes  $SiO_2$  u.  $P_2O_5$  innig vermischt. Man läßt die M. etwas Feuchtigkeit anziehen. Das klebrige Präp. enthält dann neben unverändertem  $P_2O_5$  noch Spuren  $HPO_3$ ,  $H_3PO_4$  u.  $H_4P_2O_7$ . Ein daraus geformtes Kügelchen wird etwas erhitzt, damit es zusammenbackt u. von glasiger Natur ist. Dadurch wird ein Teil der Säuren wieder dehydriert zu Phosphoroxid, u. es verbleibt außerdem noch  $HPO_3$  in dem Kügelchen. Eine gereinigte Glasplatte wird ebenfalls unter der Vakuumlöcke in einer Entfernung von 12 in. von den beiden gefüllten Behältnissen, die selbst durch eine dazwischengesetzte Schildplatte voneinander abgetrennt werden, auf einem Gestell angebracht. Es wird ein hohes Vakuum erzeugt. Das Silber enthaltende Behältnis wird nun erhitzt, das Silber verdampft u. bildet auf der Glasplatte einen Spiegel. Die Schildplatte schützt das 2. Behältnis mit dem Quarzkügelchen vor dem Silberniederschlag. Der Schild wird entfernt, u. das Kügelchen wird erhitzt (1800—2000°). Der Quarz verdampft u. schlägt sich als Schutzüberzug auf dem Spiegel nieder. (A. P. 2 463 792 vom 15/11. 1946, ausg. 8/3. 1949.) 800.6175

**Wladimir Diterichs, Paris, Frankreich, Bindemittel.** Dieses besteht aus einer Mischung von 26 (Teilen) einer  $MgCl_2$ -Lsg. von 30° Bé, 13  $Al(OH)_3$ , 28  $H_3PO_4$  von 60° Bé, 3 Na-Silicat von 43° Bé, 6 W., 21 Kieselsäuregel mit 40% W. u. 2  $B_2O_3$ . Das Bindemittel kann zur Herst. von Schleif- u. anderen Kunststeinen sowie zum Agglomerieren von Erzen benutzt werden. Beispielsweise können 99 Teile rhomboedr.  $Al_2O_3$  mit 1 Teil des Bindemittelgemisches vermennt werden, worauf die M. nach dem Verformen bei Temp. unter 300° getrocknet u. anschließend auf Temp. über 600° erhitzt wird. (A. P. 2 455 358 vom 14/10. 1938, ausg. 7/12. 1948. Luxemburg. Prior. 30/10. 1937.) 834.6237

## VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

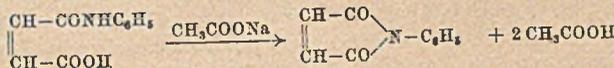
**Hans Blunck, Aerosole als Schädlingsbekämpfungsmittel im Ausland.** Überblick. Die bei der Verwendung von Aerosolen als Schädlingsbekämpfungsmittel notwendige App., die Technik ihrer Anwendung u. die chem. Zus. der Aerosole werden geschildert. — Zahlreiche Literaturangaben. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 55. 154 bis 173. Mai/Juni 1948. Bonn, Univ., Inst. für Pflanzen-Krankheiten.) 438.6312

**W. Speyer, Über die Wirkung von Pflanzenschutzmitteln auf Fische.** In Fortsetzung früherer Verss. bzgl. der Giftwirkungen von Winterspritzmitteln auf Fische wurde vom Vf. die Giftwrkg. anderer Pflanzenschutzmittel des Obstbaus auf Fische geprüft. Als Versuchstiere dienten ca. 35 mm lange Seeforellen in Glasaquarien, die mit den Untersuchungslsgg. gefüllt waren. Die zu untersuchenden Stoffe wurden in steigenden Konz. (meistens 0,1—1000 mg auf 1 Liter) angewandt. Die Fische wurden kürzere oder längere Zeit in den Lsgg. belassen, u. ihr Verh. bis zum Exitus wurde beobachtet. Die Giftwrkg. war am stärksten bei *Teerölpräpp., Cu-Verbb., Pomasol, Fuklasin, Spritzfundal, Bariumpolysulfid, Nicotin, Pyrethrum* u. *Derrisspritzmitteln*, während sich die Giftwrkg. von *Gesarol* als geringer wie erwartet erwies. *Blei-* u. *Kalkarsenpräpp.* blieben ohne sichtbare Schädigung auf die Versuchstiere. Hervorzuheben ist, daß die Giftwrkg. auf die Fische keineswegs stets mit der pflanzenpatholog. Wrkg. parallel zu gehen braucht. Dies war bes. deutlich bei den beiden S-haltigen Spritzmitteln, von denen das Mittel mit koll. S bei einer bes. langen Versuchsdauer von 4 Tagen gut vertragen wurde, während das in gleicher Konz. angewandte Bariumpolysulfid (vermutlich wegen der sich daraus abscheidenden gasförmigen S-Verbb.) in 20 Stdn. schon den Tod herbeiführte. — Dann wurden noch einige Versuchsreihen angestellt, bei denen die Fische den Giftlsgg. unter verschied. hohen Temp. ausgesetzt wurden, u. schließlich wurde noch untersucht, ob u. nach welcher Zeit sich die Versuchstiere wieder erholten, wenn sie den Lsgg. nur für kürzere oder längere Zeit ausgesetzt wurden. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 55. 144—54. Mai/Juni 1948. Kiel-Kitzberg, früher Biol. Reichsanst. Salzburg.) 438.6312

**P. R. Averell und M. V. Norris, Bestimmung kleiner Mengen o.o-Diäthyl-o-p-nitrophenylthiophosphat.** Es wird eine Meth. zur Best. von o.o-Diäthyl-o-p-nitrophenylthiophosphat (I) beschrieben, das unter dem allg. Namen *Parathion* oder *Thiophos 3422* als Insektizid

Verwendung findet. Das mit I behandelte, zu untersuchende Obst, Gemüse u. Tabak wird mit Bzl. extrahiert, der Benzolextrakt von färbenden Verunreinigungen (Chlorophyll u. Carotin) durch Filtration durch ATTAPULGUS-Ton gereinigt u. das Bzl. wieder verdampft. Der Rückstand wird mit  $10 \text{ cm}^3$  A. gelöst, mit Zn-Staub u. HCl ( $10 \text{ cm}^3$  W. +  $2 \text{ cm}^3$  5n HCl +  $0,2 \text{ g}$  Zn-Staub) unter Erhitzen red. u. die Lsg. nach dem Abkühlen filtriert (Vol. ca.  $40 \text{ cm}^3$ ). Man fügt  $1 \text{ cm}^3$  0,25%ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. hinzu, läßt 10 Min. stehen u. zerstört den Nitritüberschuß durch  $1 \text{ cm}^3$  2,5%ig. Ammoniumsulfamat-Lsg. hinzu, füllt auf genau  $50 \text{ cm}^3$  auf u. läßt erneut 10 Min. stehen. Die Intensität der entstandenen Farbe wird colorimetr. in einem CENCO-SHEARD-SANDFORD-Photometer gemessen, maximale Durchlässigkeit bei  $255 \text{ m}\mu$ . Durch Vgl. mit einer Standardlg. u. Berücksichtigung eines Blindwertes erhält man den Geh. an I. (Analytic. Chem. 20. 753—56. Aug. 1948. Stamford, Conn., American Cyanamid Comp., Stamford Res. Labor.) 258.6328

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Norman Edward Searle, Wilmington, Del., V. St. A., *N-Arylmaleinimide* erhält man z. B. entsprechend der nachst. Gleichung durch Behandlung einer Maleinamidsäure (I), die am N



ein H-Atom u. einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Arylrest enthält, mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat bei Temp. von  $80-100^\circ$ , wobei die Menge des Na-Acetats 5—20% der Anhydridmenge betragen u. das Essigsäureanhydrid in einer mol. Menge vorhanden sein soll, die dem 1—4fachen der mol. I-Menge entspricht. — Die erhaltenen Prodd. können als *insekticide* u. *fungicide Mittel* Verwendung finden. Auch können polymere Prodd. aus ihnen hergestellt werden. — Erhitzt man ein Gemisch von 57,4 (Teilen) *N-Phenylmaleinamidsäure* (F.  $209-210^\circ$ ), 96,5 Essigsäureanhydrid (95%ig) u. 10 geschmolzenem Na-Acetat unter Rühren auf dem Dampfbad auf  $80^\circ$ , so geht das Gemisch in eine klare gelbe Lsg. über, u. die Temp. steigt infolge der Reaktionswärme 5—15 Min. bis auf  $93^\circ$  an. Man läßt nun 1 Stde. bei Raumtemp. stehen gießt das gekühlte Reaktionsgemisch langsam in 800 kräftig gerührtes Eiswasser, filtriert den gelben kristallinen Nd., wäscht mit W. neutral u. trocknet im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Man erhält 44 (85% der Theorie) gelbes kristallines *N-Phenylmaleinimid*, F.  $90-91^\circ$ . — In ähnlicher Weise erhält man: *N-p-Tolylmaleinimid*, gelbe Nadeln, F.  $149-150^\circ$ ; Ausbeute 68%, aus *N-p-Tolylmaleinamidsäure*; *N-o-Tolylmaleinimid*, gelbe Nadeln, F.  $70-71^\circ$ ; *N-m-Tolylmaleinimid*, gelbe Nadeln, Kp.  $2, 142$  bis  $145^\circ$ ; *N-o-Nitrophenylmaleinimid*, weiße Blättchen, F.  $130-131^\circ$ ; *N-m-Nitrophenylmaleinimid*, weiße Blättchen, F.  $126-127^\circ$ ; *N-p-Nitrophenylmaleinimid*, weiße Blättchen, F.  $167-168^\circ$ ; *N-o-Biphenylmaleinimid*, hellgelbe Kristalle, F.  $139-140^\circ$ ; *N-p-Biphenylmaleinimid*, braunstichig gelbe Nadeln, F.  $189-190^\circ$ ; *N-p-Alkoxyphenylmaleinimid*, gelbe Kristalle, F.  $75-76^\circ$ ; *N-α-Naphthylmaleinimid*, gelbe Kristalle, F.  $116-117^\circ$ ; *N-N'(1,3-Phenyl)-bis-maleinimid*, gelbe Nadeln, F.  $198-199^\circ$ . (A. P. 2 444 536 vom 14/5. 1946, 813.6313 ausg. 6/7. 1948.)

\* Ward, Blenkinsop & Co., Ltd. und Gordon I. Pritchard, *Organometallkomplexe*. Kondensiert man eine arom. Sulfonsäure mit einem Aldehyd (außer HCHO), Keton, Amid oder Imid u. behandelt die erhaltene tri- oder tetrasubstituierte Methanverb. mit einer Organometallverb., so erhält man als *Bactericide* oder *Fungicide* verwendbare Komplexverbindungen. — 15 (Gewichtsteile) einer 37%ig. alkoh. Lsg. des Kondensationsprod. von  $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$  (I) u. Piperonal gibt man zu  $6,7 \text{ C}_6\text{H}_5\text{HgOOCCH}_3$  in 120 A. u. erhitzt das Gemisch zum Sieden. Beim Abkühlen scheiden sich 2,7 einer Phenyl-Hg-Komplexverb. das Gemisch zum Sieden. Beim Abkühlen scheiden sich 2,7 einer Phenyl-Hg-Komplexverb. als graues Pulver ab. In ähnlicher Weise kann eine Komplexverb. mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOOCCH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$  u. den folgenden Kondensationsprodd. hergestellt werden: I mit  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  (II); I mit Vanillin; I mit Anisaldehyd; I mit  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ; I mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ;  $2,7\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{(SO}_3\text{H)}_2$  mit II;  $2,6\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  mit  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CHO}$ , Bis-(2-naphthol-6-sulfonsäure)-diaminomethan, Bis-(2-naphthol-6-sulfonsäure)-heptylmethan, Bis-(2-naphthol-6-sulfonsäure)-diphenylmethan,  $1,8,3,6\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{(OH)C}_{10}\text{H}_4\text{(SO}_3\text{H)}_2$  mit II; u. I mit Dextrose. Andere Komplexe erhält man mit  $4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$  u. I u. II; 3-Pyridyl-Hg-Acetat u. I u. II; u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgOH}$  u. I u. II. (E. P. 603 463, ausg. 16/6. 1948.) 813.6313

Friedrich Boas, Pflanze, Düngung, Ernährung. Ein Blick in unsere biolog. Zukunft. Stuttgart: Hippokrates-Verl. 1949. (66 S. m. 12 Abb.) DM 4,25.

Kurt Störmer, Vor welche Probleme stellt uns der neuerliche Kartoffelvirus-Einbruch? Vortrag, gehalten auf der Tagung der Saatgut-Erzeugergemeinschaft, e. V., am 20. 7. 1948 in Wittlingen Hann. Uelzen: Pommerische Saatzzucht, G. m. b. H.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**Worm Lund**, *Agglomerierung von Taconilkonzentrat*. Infolge der Kornfeinheit des anfallenden Fe-Erzkonzentrates traten bei der Agglomerierung häufig Schwierigkeiten auf, die dadurch umgangen wurden, daß das Konzentrat mittels einer Brikettpresse zu Briketts von 5 kg Gewicht verpreßt wurde. Aber auch dieses Verf. befriedigte noch nicht vollständig, so daß das sogenannte Filter-Brikettierverf. entwickelt wurde. Es hat gegenüber dem Pressen der Briketts in einer Brikettpresse den Vorteil, daß die Briketts unmittelbar auf dem Brikettwagen hergestellt werden, so daß das früher notwendige umständliche u. zeitraubende Beladen der Brikettwagen von Hand wegfällt. — Nach einem kurzen Hinweis auf frühere Verss. zur Herst. sogenannter Pellets wird angegeben, daß der Bau einer Versuchsanlage zum Studium des Pellet-Verf. geplant ist, von dem man vor allem einen niedrigeren Kohleverbrauch als beim Filter-Brikettierverf. erwartet. (J. Iron Steel Inst. 162. 1—3. Mai 1949.) 326.6360

—, *Anwendung des Lochkartensystems zur Registrierung des Gießereischrifttums bei der A. F. S.* Eingehende Unterteilung des gesamten Gießereiwesens für das Lochkartensyst. bei der AMERICAN FOUNDRYMEN'S SOC. u. prakt. Hinweise für die Benutzung des Systems. (Amer. Foundryman 14. Nr. 4. 29—35. Okt. 1948.) 112.6382

**Frank Hudson**, *Präzisionsguß aus hochschmelzenden Legierungen für allgemeine Verwendungszwecke*. Überblick. (Metallurgia [Manchester] 37. 243—47. März 1948.) 112.6382

**Maurice Billing und Georges Blanc**, *Kokillenguß von Aluminiumbronze*. Eigg., Zuss., auch tern. Al-Bronzen, Gattierung, Schmelzföhrung, Kokillenherst. u. konstruktive Gesichtspunkte für Gußstücke werden besprochen. Als Schlichte wird eine Aufschwemmung von 5—15 (Teilen) feingepulvertem Graphit, 4—5 Wasserglas, 5—20 Talk in 100 W. angegeben, der etwas Borax zugesetzt wird. Durch Tauchen in NaOH, Lösungsm. oder durch Sandstrahlen wird die neue Kokille entfettet. Die Schlichte wird am besten in mehreren Schichten auf die 100° warme Kokille aufgesprüht. Es gibt auch Schlichten, die Temp. von 200° erfordern. Die Behandlung der Kokillen u. Kerne während des Betriebs u. der Gießvorgang werden beschrieben. Es soll mit möglichst niedriger Gießtemp. in möglichst heiße Kokille gegossen werden, um große Lebensdauer der Kokille zu erhalten. (Fonderie 1949. 1593—97. Mai.) 466.6382

**A. R. Parkes**, *Kernherstellung in der Gießerei Coneygre*. Es wird über erste Erfahrungen mit einem in der Produktion bereits eingesetzten Kernbindemittel auf der Basis von Naturgummi berichtet, welches nach Zusatz von nicht genannten Stoffen als feuchtes, rotes Pulver hyroskop. Natur dem Kernsand zugesetzt wird u. an der Luft erhärtet. Bei warmem Wetter werden zur Verzögerung des Abbindens 1/4% Leinöl zugesetzt, in Blaskerne gibt man 1/2—3/4% Methylalkohol, in kompliziertere Kerne zum besseren Aussehen ca. 3/4% Paraffin. Mischvorgang u. Eigg. des Kernsandes werden eingehend beschrieben. Schrifttum über Kunstharzbinder. (Foundry Trade J. 86. 543—47. 9/6. 1949.) 466.6382

**E. N. Harrison und J. A. Wagner**, *Intermittierender Sauerstoffzusatz zum Kupolofenwind*. Unter dauernder Beobachtung der Temp. des Rinneneisens wurden dem Ofen intermittierend 4% O<sub>2</sub> 2—4 Min. zugesetzt. Eisentemp. von 1470—1510° (opt. gemessen) mußten wegen 2 mm-Wandstärken während der gesamten täglichen Ofenreise eingehalten werden. Das Koksbett war 1500 mm über Düse eingestellt, der Koksatz betrug 14—17%, die Windmenge 56—84 m<sup>3</sup>/Min., der Eisensatz 400 kg, die Schmelzleistung 3—5,5 t/Stde. Lag bei n. Betrieb die Eisentemp. z. B. bei 1510°, so stieg sie nach O<sub>2</sub>-Zusatz auf 1570°, fiel nach Einstellen des O<sub>2</sub>-Zusatzes langsam ab, blieb jedoch um 1540°. 2% O<sub>2</sub> waren noch nicht wirksam. Während der täglichen Ofenreise wurde 6—10 Min. mit O<sub>2</sub>-Zusatz gefahren; die Auswrkg. auf das Ofenfutter war unbedeutend. Vff. machten die Feststellung, daß die Wrkg. eines O<sub>2</sub>-Zusatzes größer war, wenn der Wind mittels Drehkolbengebläse anstatt Schaufelradgebläse zugeführt wurde. (Iron Age 163. Nr. 19. 96—100. 12/5. 1949.) 466.6402

**P. F. Hancock**, *Weißkerntemperguß*. Beschreibung der Einrichtung u. des Betriebes von Ofen u. der Überwachung der Ofenatmosphäre für das Glühfrischen. (Iron and Steel 21. 105—08. März. 141—44. April 1948.) 112.6406

**Alfred Mund**, *Aus dem amerikanischen Stahlwerksbetrieb*. Gesamtüberblick über Neuerungen während der Kriegsjahre bis zum Jahre 1947. (Stahl u. Eisen 68. 465—78. 2/12. 1948. Düsseldorf.) 112.6408

**Georg Niebch und Helmut Neerfeld**, *Vergleich zwischen zeitlichem Enfestigungsverlauf und Röntgenbild bei der Erholung und Rekristallisation kaltgerecktem Weicheisens*. Der zeitliche Verlauf der Werkstoffänderungen beim Glühen von kaltgerecktem (5—20%) weichem

Flußstahl wird durch Härtemessungen u. Röntgenrückstrahlufnahmen verfolgt. Während die opt. Beobachtung des Gefüges nach verschied. langen Glühzeiten nur in ziemlich grober Weise eine Erklärung für die kennzeichnenden Formen des Entfestigungsverlaufs gibt, lassen die Röntgenaufnahmen die Krystallerholung u. den Rekrystallisationsverlauf als Ursache für die verschied. Entfestigungskurven deutlich erkennen. Dabei kann an einer einzelnen vorliegenden Probe aus der Zahl der größeren Interferenzflecke bzw. aus der Intensität der von dem ursprünglichen Verformungsgefüge herrührenden Interferenzlinien der Rekrystallisationsgrad leicht erkannt werden, was die mkr. Gefügebeurteilung nur unsicher u. die Härteprüfung prakt. gar nicht vermag. Bes. wird der Beginn der Rekrystallisation durch das erste Auftreten eines größeren Interferenzflecks sehr frühzeitig angezeigt. Aus einem Vgl. von Gefüge- u. Röntgenaufnahmen wird gefolgert, daß die Grobkornbildung nicht durch Zusammenwachsen von kleineren, bereits rekryst. Körnern entsteht, sondern, daß ein großes Rekrystallisationskorn aus dem Grundgefüge heraus prakt. sofort auf seine volle Größe wächst. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 175—79. 1948. KWI für Eisenforschung.) 112.6408

**Robert Franklin Mehl**, *Der Zerfall von Austenit durch Keimbildung und die Wachstumsvorgänge*. Literaturübersicht über isotherm. Rkk. u. die Stahllarten, die Kennzeichen der Keimbildungsvorgänge u. ihres Wachstums, Bldg. von Perlit in eutektoiden reinen C-Stählen, Geschwindigkeit der Keimbldg. u. Wachstumsgeschwindigkeit, die Bldg. von Perlit in eutektoiden legierten Stählen u. die Morphologie von proeutektoidem Ferrit, die Perlitunterbrechung u. die proeutektoiden Rkk. in legierten Stählen, Bainit, Keimbldg. u. Kinetik sowie die Bainitbildung, in legierten Stählen. Ausführliche Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 159. 113—29. Juni 1948. Pittsburgh, Pa., Metals Res. Labor.) 310.6408

**Anton Pomp**, *Verhalten des Stahles bei erhöhten Temperaturen*. Übersicht über das Schrifttum der Jahre 1944—47. (Stahl u. Eisen 69. 270—73. 14/4. 310—13. 28/4. 339—42. 12/5. 1949.) 112.6410

—, *Verbessert Blei die Bearbeitbarkeit der Stähle?* Wiedergabe der in der Hauptsache zustimmenden Stellungnahme amerikan. Fachleute zu der Ansicht von SCHEPERS u. KRAUSS (C. 1948. II. 438), daß Automatenstähle mit S-Zusätzen gebleiten Stählen im allg. überlegen sind. Es ist aber möglich, die Bearbeitbarkeit der S-haltigen Stähle durch zusätzliches Legieren mit Pb weiter zu verbessern. Außerdem können legierte Stähle durch kleine Zusätze von Pb ohne Beeinträchtigung ihrer sonstigen Eigg. besser bearbeitbar gemacht werden. In Rußland versucht man die Schwierigkeit, ausreichende Pb-Gehh. (ca. 0,25%) in den Stahl zu bringen, durch Verwendung von Bleisulfid zu umgehen. (Materials and Methods 28. 92—93. Aug. 1948.) 477.6410

**Winfried Connert, Eduard Maurer und Robert Seherer**, *Untersuchungen über die Eignung von Chrom-Vanadin-Stählen für Warm- und Schnellarbeitswerkzeuge*. Grundlegende Unters. über die Fe-Ecke des Zustandsschaubildes Fe—C—Cr—V zeigten, daß Warmarbeitsstähle mit 0,3—0,5 (%) C, 3 Cr u. 1—2 V sowie Schnellarbeitsstähle mit 1—1,5 C, 10—15 Cr u. 2—5 V in Frage kommen. Als zweckmäßigste Zus. für Warmarbeitswerkzeuge geringerer Beanspruchung wurde ca. 0,45 C, 3 Cr u. 1 V u. für Warmarbeitswerkzeuge höherer Beanspruchung ca. 0,45 C, 3 Cr, 1 V u. 1 W gefunden. Der letzte Stahl erreicht jedoch nicht ganz die Güteeigg. des bekannten Warmarbeitsstahles mit 2,75 Cr, 0,5 V u. 4,25 W. Cr—V-Schnellarbeitsstähle erwiesen sich den zum Vgl. herangezogenen Schnellarbeitsstählen, die in ihrer Leistung den bekannten Stählen mit 4 Cr, 1—1,5 V u. 18 W etwa gleichkommen, unterlegen. In Übereinstimmung mit russ. Schrifttumsangaben wurden  $v_{60}$ -Schnittgeschwindigkeitswerte bis zu 75% der Vergleichsstähle erreicht; bei gleichen Schnittgeschwindigkeiten lagen die Standzeiten jedoch unter 10%, was in den russ. Arbeiten unberücksichtigt gelassen ist. Im Gegensatz zu den russ. Angaben erbrachten Zusätze von 1,5—2 Si keine Leistungsverbesserung. Ein Zusatz bis zu ca. 2 Co führte ebenfalls zu keiner Leistungssteigerung. Durch W- oder Mo-Zusätze besteht die Möglichkeit, Leistungsgleichheit mit den untersuchten Schnellarbeitsstählen zu erzielen. Als zweckmäßig ergaben sich Stähle mit 1—1,5 C, 9—10 Cr, 3—3,5 V u. 3—4 W sowie mit 1—1,2 C, 9—10 Cr, 2,7—3 Mo u. 3—3,5 V. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 179—88. Mai/Juni 1949. Krefeld bzw. Freiberg.) 112.6410

**Herbert Chase**, *Zusammensetzung und Eigenschaften von Nichteisenlegierungen für Preßteile, einschließlich Tiefziehteile*. Tabellar. Zusammenstellung. Behandelt werden O<sub>2</sub>-freies Cu mit mindestens 99,92 (%) Cu, Cu-Legierungen mit 10—35 Zn oder mit 8 Sn, Neusilber mit 65 Cu, 17 Zn u. 18 Ni, Al (mindestens 99% ig), Al-Legierungen mit 1,25 Mn oder mit 0,25 Cr u. 2,5 Mg, Mg-Legierungen mit 1,5 Mn oder mit 3 Al, 0,3 Mn u. 1 Zn bzw. mit 6,5 Al, 0,2 Mn u. 1 Zn sowie Zn handelsüblicher Reinheit. (Materials and Methods 28. Nr. 4. 103. 105. Okt. 1948.) 112.6420

E. Voce, *Kupfer und Kupferlegierungen*. Überblick über das Schrifttum des Jahres 1947. (Metallurgia [Manchester] 37. 141—85. Jan. 1948.) 112.6432

Paul A. Beck, John Towers und William D. Manly, *Das Kornwachsen in 70/30-Messing*. In Messing mit 70% Cu u. 30% Zn kann ebenso wie in reinem Al das isotherm. Kornwachstum durch die empir. Formel bestimmt werden:  $D = K \cdot t^n$ . Der Exponent  $n$  ist  $0,212 \pm 0,010$  im ganzen Temperaturgebiet von 450—700°. Die Aktivierungswärme, die mit einem Kornwachsen in Messing verbunden sein kann, beträgt 61,8 kcal/g-Atom. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 2; Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2326. 1—7. Febr. 1948. Univ. of Notre Dame.) 310.6432

Gerhard Trömel und Hermann Gedschold, *Die Gewinnung von Vanadin aus Schlacken, die bei der Stahlerzeugung anfallen*. Nach kurzer Übersicht über die techn. Erfahrungen bei der Gewinnung u. Verarbeitung von V-haltigen Schlacken wird über Verss. berichtet, im Labor. die Bedingungen für möglichst vollständige Erzeugung von reinem V festzulegen. Durch röntgenograph. u. mkr. Unterss. ist die Konst. der Schlacken ermittelt worden. Das V liegt vorwiegend als Mn-haltiger Spinell vor. Röstverss. mit reinen Fe-V- u. Mn-V-Spinellen geben Aufschluß über die günstigsten Bedingungen bei der Verarbeitung der techn. Schlacken. Zur Deutung der „Rückläufigkeit“ wird auf die Eig. des Natriumvanadats hingewiesen, beim Abkühlen aus der Schmelze unter  $O_2$ -Abgabe in unlösl. Verb. überzugehen. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 119—24. 1948. KWI für Eisenforschung.) 112.6440

Franz Sauerwald, *Über die Beeinflussung der Erstarrungskristallisation von Magnesiumlegierungen durch Zirkonium und einige Eigenschaften von gegossenen Magnesiumlegierungen mit Zirkonium*. Der Zr-Zusatz bedingt bei den bin. Legierungen eine sehr erhebliche Kornverfeinerung, wobei die Bestwerte zwischen 0,5 u. 0,7% liegen. Die Wrkg., die auf Keimbldg. durch die Zr-Partikelchen zurückgeführt wird, wird im einzelnen erläutert. Mit der Kornverfeinerung ist eine Verbesserung der Festigkeitseigg., bes. des Formänderungsvermögens, der Zähigkeit u. Druckfestigkeit sowie des Korrosionsverh. verbunden. Die gleiche Wrkg. tritt bei den Legierungen des Mg mit Zn, Cd, Ce, Ca, Th, Ag, Cu, Bi, Tl, Pb u. Be ein. Bei diesen Legierungen können Streckgrenze u. Zugfestigkeit durch einfache Wärmebehandlung noch gesteigert werden. Ungünstig sind Zusätze von Al, Si, Mn, Ni, u. Sb, die mit Zr im fl. Mg unlösl. Verb. bilden. (Z. Metallkunde 40. 41—46. Febr. 1949. Halle, Univ., Inst. für physikal. Chem.) 271.6444

J.-L. Andrieux, *Herstellung metallischer Pulver durch Schmelzelektrolyse*. Es werden die Bedingungen, wie möglichst tiefe Badtemp., Trennung der Kristalle, Art der Bäder u. Vorgänge bei der Schmelzelektrolyse metall. Pulver behandelt. Die Erzeugung einzelner Metalle wie Ge, Al, Ti, Zr, Th, Ta, Nb, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co u. Ni aus ihren Salzen, bes. Chlor- u. Fluorverb., wird beschrieben. Ferner wird die Herst. bin. Verb. wie z. B. B, Si, P, C, As, Sb u. S mit einzelnen anderen Metallen behandelt. (Rev. Métallurg. 45. 49—59. Jan./Febr. 1948.) 479.6474

Pierre Grivet, Francois Bertoin, Henri Bruck und Jean Robillard, *Das Elektronenmikroskop und die Pulvermetallurgie*. Die Einrichtung u. Wirkungsweise des Elektronenmikroskops werden beschrieben. Die zweckmäßige Untersuchungsart für Metallpulver mit Hilfe organ. Lsgg. wird angegeben. Die Herst. der Abdrücke metall. Proben in den bekannten Formen u. ihre Weiterentw. werden behandelt. (Rev. Métallurg. 45. 38—48. Jan./Febr. 1948.) 479.6474

J. B. Mohler und H. J. Sedusky, *Analytische Methoden für galvanische Bäder*. Vff. geben einen Überblick über die anzuwendenden Arbeitsmethoden: gravimetr., elektrolyt. Methoden, Stromausbeute,  $pH$ -Wertmessung, Colorimeter, Polarograph. Für die titrimetr. Meth. werden eingehende Arbeitsvorschriften für Anionen u. Kationen mitgeteilt. (Metal Finish. 46. 68—75. Nov. 1948.) 382.6514

E. E. Halls, *Die Haftung von Anstrichen auf elektrolytischen Cadmiumüberzügen*. Cd-Überzüge können ohne chem. Vorbehandlung keinen zufriedenstellenden Anstrich erhalten. Durch Laboratoriumsproben u. Naturrostverss. wird der Einfl. der chem. Vorbehandlung, wie Passivierung durch Chromate u. Phosphate, auf die Haftung von Anstrichen geprüft. Am besten bewährte sich eine Phosphatisierung von 3 Min. Dauer bei 83° mit nachfolgendem Waschen in heißem W. u. Spülen in einer Lsg. von 50 g Chromsäure in 100 Liter W. von 75°. (Metallurgia [Manchester] 38. 75—78. Juni 1948.) 501.6528

N. D. Tomaschow, G. P. Ssinelschtschikowa und M. A. Wedenejewa, *Korrosionsmechanismus der Kupferstähle*. Ausgehend von der bekannten Tatsache, daß geringe (0,3—0,5%) Cu-Zusätze zum Stahl diesen gegen atmosphär. Einflüsse sehr deutlich gegen Korrosion durch Boden u. Lsgg. nicht merkbar schützen, stellen Vff. Verss. an, u. zwar wird Cu-freier Stahl, Cu-haltiger u. Cu-freier Stahl, der im Kontakt mit einer Cu-Platte

steht, durch W. u. 0,01 n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. unter Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> der Korrosion ausgesetzt. Es zeigt sich, daß Cu-freier Stahl mit steigender H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz. nicht merklich passiviert wird (die Korrosionsgeschwindigkeit steigt stetig). Cu-Stahl zeigt anfangs steigende, später abfallende Korrosionsgeschwindigkeit (bei 0,5 n H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur 0,1 der Korrosion des Cu-freien Stahls); dasselbe Bild zeigt auch Cu-freier Stahl, der im Kontakt mit Cu steht. Daraus schließen Vff., daß ihre Annahme zutrifft, es handle sich hier um Passivierung des Fe durch das Paar Fe-Cu (Passivität durch Kontaktwrkg.). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 105—08. 1/9. 1948. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Moskau, Stalin-Stahlinst., Labor. für Korrosion.) 261.6540

**Electro Metallurgical Co.**, übert. von: William J. Kroll und Frederick E. Bacon, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Trennung von Legierungen*. Die fein verteilten aus Metallen mit verschied. Affinität zu Cl<sub>2</sub> bestehenden Legierungen werden in die Schmelze aus dem Chlorid eines Metalles eingetragen, dessen Affinität für Cl<sub>2</sub> geringer ist als die des Metalles, das man zu entfernen wünscht. In dieser Schmelze wird dann die Legierung bei einer unter ihrem F. liegenden Temp. so lange belassen, bis ein Austausch zwischen dem an Cl gebundenen u. dem zu entfernenden Metall eingetreten ist. Das Verf. eignet sich bes. zur Trennung von Mn u. Fe in Ferromangan unter Zusatz von FeCl<sub>3</sub>. Beispiel: 200 (Gewichtsteile) Ferromangan mit 83,25% Mn, 0,1% C, 1% Si, Rest Fe in einer Feinheit, daß das Pulver ein 100 Maschensieb passiert, wurde 1 Stde. in einem auf 1000° erhitzten Bad aus 1000 KCl u. 325 FeCl<sub>3</sub> belassen. 92,5% des Mn traten in das Chloridbad, aus dem nach Abtrennung von dem aus metall. Fe bestehenden Rückstand reines Mn durch Eintragen von Mg oder einem Alkalimetall ausgefällt wurde. Von dem Mn-Schlamm wurden nach dem Dekantieren der Hauptmenge an Schmelze die Chloride durch Auslaugen oder Vakuumdest. entfernt. — Das erhaltene Mn-Pulver eignet sich bes. für metallkeram. Zwecke. (A. P. 2 452 665 vom 31/3. 1944, ausg. 2/11. 1948.) 818.6381

\* **Tata Iron and Steel Co. Ltd.**, *Herstellung von Schwefelstählen*. Der S wird in Form eines festen Gemisches mit Ferromangan u. oder Siliciummangan beim Einlauf des Stahles aus dem Schmelzofen in die Gießpfanne zugesetzt. Das Gemisch wird aus geschmolzenem S, Ferromangan- u. Siliciummanganpulver hergestellt, dessen Mn-Anteil dem S chem. äquivalent ist, u. als Brei in Formen oder Papiersäcken vergossen. — Stahlblöcke mit dieser S-Zugabe besitzen bessere Walzeigg. u. eine geringere Neigung zur Oberflächenrissigkeit. (Ind. P. 34 760, ausg. 1/4. 1948.) 835.6409

**Acme Aluminium Alloys, Inc.**, Dayton, übert. von: Hugh S. Cooper, Cleveland Heights, U. V. St. A., *Vergütung von Aluminium-Magnesium-Gußlegierungen* mit 9—12 (%) Mg, 0,2—0,5 Be u. 0,001—0,05 B. Nach dem Homogenisierungsglügen (3—4 Stdn. bei 440°) werden die Gußstücke in einer ca. auf den Kp. von 104° erhitzten 25%ig. NaCl-Lsg. abgeschreckt u. dort so lange belassen, bis sie die gleiche Temp. angenommen haben, worauf man sie an der Luft weiter abkühlt. Das Altern geschieht bei Raumtemp. (ca. 90 Tage). Die Be-Menge ist so bemessen, daß sich das gesamte Be bei der Erstarrungstemp. der Legierung in fester Lsg. befindet. Der B-Zusatz führt zu feinem Korn u. einer gleichmäßigen Verteilung des die Vergütung bewirkenden Be. Die Legierungen besitzen höhere Festigkeitswerte als die üblichen Al-Mg-Legierungen (42,2—45,7 kg/mm<sup>2</sup> Zugfestigkeit, 24,6—28,1 kg/mm<sup>2</sup> Streckgrenze u. 12—20% Dehnung). (A. P. 2 463 021 vom 8/7. 1946, ausg. 1/3. 1949.) 818.6443

**Reconstruction Finance Corp.**, übert. von: Charles H. Mahoney, Harley C. Lee, Allan L. Tarr und Pierre E. Le Grand, Boulder City, Nev., V. St. A., *Kornverfeinerung von Magnesiumlegierungen*. Die geschmolzenen Legierungen werden bei ≤800° mit fein verteilter oder auch körniger Kohle (0,05—0,5% Graphit, Ruß, Petrolkoks, Pechkoks) u. anschließend in üblicher Weise mit einem Flußmittel behandelt. Man kann die Mg-Schmelze in einen Tiegel eingießen, dessen Boden mit C-Pulver bedeckt ist, oder C in die Schmelze einrühren. (A. P. 2 448 993 vom 26/8. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 818.6445

**Selas Corp. of America**, übert. von: James Kniveton, Wyncote, Pa., V. St. A., *Blankglühen von Drähten oder Bändern* aus Stahl, Cu, Messing, Bronze oder Ni. Vor ihrem Eintritt in den Blankglühofen werden die Drähte in einem vorgeschalteten, aus 2 gegeneinander verstellbaren Hälften bestehenden Hochglühofen schnell durchgreifend auf Glühtemp. gebracht, um in dem als Turm- oder liegenden Durchziehofen ausgebildeten Blankglühofen in red. Atmosphäre auf dieser Temp. gehalten zu werden. Sie gelangen dann unter Luftabschluß in ein Abschreckbad u. schließlich in einen Trockenofen. Bei einer z. B. für Cu-Drähte erforderlichen Glühtemp. von 1180° F (640° C) wird der Hochglühofen mit einer Temp. von 2600—2800° F (1427—1538° C) betrieben. — 30—50%ig. Verkürzung der Glühzeiten u. entsprechende Erhöhung der Durchsatzgeschwindigkeiten. (A. P. 2 462 202 vom 29/1. 1944, ausg. 22/2. 1949.) 835.6493

Paul Goerens †, *Einführung in die Metallographie*, neu bearbeitet von Paul Schafmeister und Hans-Joachim Wiestner, 7. u. 8. Auflage. Halle (Saale): Wilhelm Knapp, 1948. DM 15,50. — Das Werk hat gegenüber der vor 16 Jahren erschienenen letzten Auflage manche wesentlichen Erweiterungen erfahren. So wurden der Abschnitt über Dreistoffsysteme vertieft, bei den techn. wichtigen Zweistoffsystemen die Umwandlungskinetik u. die Ungleichgewichtszustände eingehender erörtert u. im prakt. Teil die Weiterentwicklung der Apparate u. Verf. berücksichtigt. Die Metallographie des techn. Eisens wurde vollständig neu bearbeitet, wobei auch auf die Wrkg. der Legierungselemente auf das Stahlgefüge bes. eingegangen wird. Inhalt, Druck u. Ausstattung machen das Buch mit seinen 470 Seiten Text, 503 Abbildungen u. 4 Metallschliff-Aufnahmen in natürlichen Farben zu einem der wichtigsten u. besten Hilfsmittel für den auf dem Gebiet der Metallkunde tätigen Wissenschaftler. 112.6480

## IX. Organische Industrie.

\* **Internationale N. V. Hydrogeneeringsoctrooien Maatschappij, Hydrierung von Alkenen der Polyisobutenart.** Als Katalysator verwendet man ein Gemisch von NiS u. WS<sub>2</sub>, dessen WS<sub>2</sub>-Geh. verhältnismäßig niedrig (1—20% WS<sub>2</sub>) ist, um Depolymerisation des Ausgangsmaterials zu vermeiden. — Ein Katalysator, der 22 g-Mol. NiS u. 1 g-Mol. WS<sub>2</sub> enthält, wird in folgender Weise erhalten: 1060 (g) NiCO<sub>3</sub> u. 91 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> mischt man trocken, versetzt bei 82—93° mit 1,6 Liter W. u. rührt das Gemisch bis zur Homogenität. Nach 1 Std. Stehen wird die M. filtriert, getrocknet u. 12 Stdn. bei 400—455° mit einem H<sub>2</sub>S-Strom behandelt, dann unter N<sub>2</sub> getrocknet, zerrieben u. verformt (88,7% NiS u. 11,3% WS<sub>2</sub>). (H. P. 61 702, ausg. 15/9. 1948.) 813.424

**Hooker Electrochemical Co.,** übert. von: James S. Sconce und Arnold N. Johnson, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Chlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen in der Dampfphase.* Das Verf. zur photochem. Chlorierung von KW-stoffen mit 3—7 C-Atomen in der Dampfphase zwecks Herst. von Trichloriden, die frei von Zersetzungs- u. sek. Reaktionsprod. sind, besteht darin, daß man a) in der Dunkelheit unterhalb 120° ein Gemisch von Cl<sub>2</sub> u. dampfförmigen KW-stoffen bildet, in dem die Cl<sub>2</sub>-Menge oberhalb des Bereiches (oberhalb der Explosionsgrenze) liegt, in welchem die Gemische außerordentlich heftig reagieren, wenn sie aktiviert, z. B. belichtet werden; b) das Gemisch durch eine lichtbestrahlte Reaktionszone treten läßt, wobei man gleichzeitig Hitze entzieht, um die jetzt stattfindende exotherme Rk. in einem Temperaturbereich von 200—400° vor sich gehen zu lassen; c) das Reaktionsgemisch entaktiviert, d. h. durch eine Dunkelzone leitet, u. darin auf 120° abkühlt; d) dem Strom des entaktivierten Gemisches mehr KW-stoff beimischt, in solcher Menge, daß das vorhandene Restchlor mengenmäßig immer noch oberhalb der Explosionsgrenze bleibt u. e) die um die Menge des KW-stoffs erhöhte Mischungsmenge gemäß d nach b behandelt, um weitere Mengen von Trichloriden zu erhalten. Das Verf. läuft kontinuierlich; es wird durch 3 Figuren anschaulich gemacht. (A. P. 2 436 366 vom 22/11. 1943, ausg. 17/2. 1948.) 819.424

**Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von: William Basil Whalley, Liverpool, England, *Herstellung organischer Fluorverbindungen* von gesätt. aliph. KW-stoffen, bes. Halogen-KW-stoffen. Mindestens 2 Cl-Atome enthaltendes Äthan wird in Ggw. von SnCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bei 50—150° zur Rk. gebracht. Nähere Angaben über die Mengenvverhältnisse u. Beispiele für die Darst. von 1-Fluor-1-chloräthan, 1-Fluor-1.1.2-trichloräthan u. 1-Fluor-1.2-dichloräthan im Original. Bei der Rk. treten keine teerigen Verb. auf. (A. P. 2 452 975 vom 22/1. 1947, ausg. 2/11. 1948.) 823.424

**E. I. du Pont de Nemours & Co.,** übert. von: Paul L. Barrick, Wilmington, Del., und Robert E. Christ, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Halogenierung von Fluorverbindungen.* Man mischt Cl<sub>2</sub> im Lichte mit einer Lsg. von einem Tetrafluoräthylen-n-butan-Reaktionsprod. mit Kp.<sub>51</sub> 94—111°, das hauptsächlich aus H(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> besteht, in CCl<sub>4</sub> u. fährt darin fort, bis 2—4 Cl-Atome in das Reaktionsprod. eingeführt sind. Das gebildete Gemisch kann Verwendung finden als Lösungsm., Feuerlöschmittel, hydraul. Fl., Isolieröl, Dielektrikum für Umformer u. Umschalter, als Schmiermittel, Weichmacher usw. (A. P. 2 436 135 vom 9/11. 1943, ausg. 17/2. 1948.) 819.424

\* **Shell Development Co.,** übert. von: Ava I. Johnson und Alexander I. Cherniavsky, *Vinylchlorid.* CH<sub>2</sub>:CHCl erhält man aus einem gesätt. KW-stoff oder einem Gemisch gesätt. KW-stoffe durch Spalten u. Umsetzen der Spaltprod. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mit HCl. Das Spalten führt man bei 120—160° u. Kontaktzeiten bis zu 15 Sek. durch u. trennt die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Fraktionen ab. HCl stellt man in einem HCl-Entwicklungsapp. durch a) Arbeiten bei 50—200° in Abwesenheit eines Katalysators, b) bei 50—180° in Ggw. von HgCl<sub>2</sub> oder c) bei 30—100° in Ggw. von fl. Sb- oder Bi-Halogeniden her. Die Umsetzung des so hergestellten HCl mit den C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Fraktionen führt zur selektiven Hydrochlorierung von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zum CH<sub>2</sub>:CHCl, das dann vom C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> abgetrennt wird. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wird mit Cl<sub>2</sub> in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> übergeführt, das zu CH<sub>3</sub>:CHCl u. in der Hydrochlorierungsstufe wieder verwendbarem HCl pyrolysiert wird. Das Verf. erlaubt eine prakt. vollständige Umwandlung aller Ausgangsverb. zu CH<sub>2</sub>:CHCl in einem einzigen kontinuierlichen Arbeitsgang. (E. P. 603 099, ausg. 9/6. 1948.) 813.425

\* **Shell Development Co., Herstellung von Äthylenchlorid.** Äthylen wird durch Erhitzen mit Cl<sub>2</sub> in Ggw. von CuCl<sub>2</sub> als Katalysator zu CH<sub>2</sub>:CHCl chloriert. (E. P. 603 809, ausg. 23/6. 1948.) 805.425

\* **Waclaw Szukiewicz, Butadien.** Zur Herst. von (CH:CH)<sub>2</sub> (I) wird C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei erhöhten Temp. über einen aus MgO u. SiO<sub>2</sub> bestehenden Katalysator geschickt. So erhält man z. B. I unmittelbar aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH durch kontinuierliches Vorerhitzen von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Dämpfen auf 350—450°, kontinuierliches Überleiten der erhitzten Dämpfe über einen aus MgO u. SiO<sub>2</sub> bestehenden Katalysator, um einen Teil des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in I u. a. Prodd. überzuführen, kontinuierliches Abkühlen der den Katalysator verlassenden Gase, um W., C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH u. hochsd. Reaktionsprodd. zu entfernen, Einwirklassen eines Druckes von 200—300 at bei -30 bis -40° auf die Gase, um I u. a. Reaktionsprodd. mit einem ähnlichen Kp. zu verflüssigen, u. Gewinnung des I aus dem Gemisch durch fraktionierte Destillation. — Die zur Durchführung des Verf. erforderliche App. wird beschrieben. (Can. P. 448 963, ausg. 8/6. 1948.) 813.427

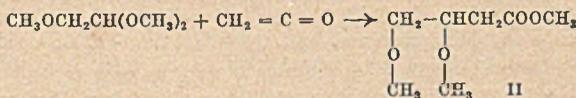
**Röhm & Haas Co., Philadelphia, übert. von: Le Roy U. Spence, Elkins Park, und Darrel J. Butterbaugh, Abington, Pa., und Donald G. Kundiger, San Francisco, Calif., V. St. A., Umwandlung von Äthanol in Butadien** bei erhöhten Temp. in Ggw. eines Katalysators aus 30—50% SiO<sub>2</sub> u. 20—50% ZrO<sub>2</sub> oder ThO<sub>2</sub>. — Die Oxyde des Zr u. Th werden aus den wss. Lsgg. ihrer Salze mit überschüssiger Lauge in Ggw. von suspendierter Diatomeenerde gefällt. — In einer Lsg. von 0,162 Mol *Zirkonylchlorid* in 1 Liter W. werden 75 g Diatomeenerde verrührt u. nach Zusatz einer Lsg. von 0,648 Mol NaOH in 500 cm<sup>3</sup> W. wird das Gemisch 2 Stdn. bei 90—95° erhitzt. Der dabei auftretende Wasserverlust wird dabei ergänzt. Danach wird das abgekühlte Gemisch filtriert u. der Filterkuchen dreimal mit W. gewaschen u. bei 100° getrocknet. Nach dem Zerkleinern auf 4—8 Maschen-Größe wird der erhaltene Katalysator bei 425° gebrannt. — Ebenso wird *Th-Nitrat* mit Diatomeenerde gemischt u. mit NaOH ThO<sub>2</sub> ausgefällt. Das Prod. wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet u. nach dem Zerkleinern bei 425° gebrannt. Über den erhaltenen Katalysator wird A. in Dampfform bei 450° geleitet. Die Umsetzung in *Butadien* beträgt ca. 40%. (A. P. 2 436 125 vom 30/8. 1944, ausg. 17/2. 1948.) 808.427

**E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Richard E. Brooks, Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung von Ätherestern.** Zur Herst. gelangen Stoffzuss. der Formel I

in worin R eine KW-stoffgruppe ist, X u. Y H oder KW-stoffgruppen bedeuten. So reagiert 1.1.2-Trimethoxyäthan mit Ketten unter Bldg.



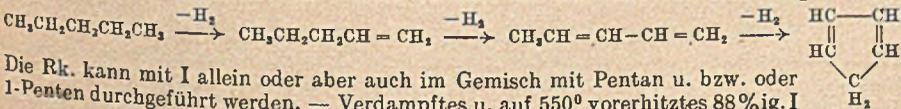
von Methyl-3.4-dimethoxybutyrat (s. Formel II). Z. B. werden Ketendämpfe (ca. 1 Mol) 5—6 Stdn. durch eine gerührte Lsg. von 44,0 g 1.1.2-Trimethoxyäthan, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 cm<sup>3</sup> äquimol. BF<sub>3</sub>-Dimethyläther-Komplex u. 150 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Ac. geleitet. Die Lsg., die durch äußere Kühlung auf 1—2° gehalten wird, verdunkelt sich stufenweise zu einer braunen Färbung. Das Prod. wird durch Zugabe von methanol. Natrium-methylat bas. gemacht u. dann bei red. Druck destilliert. Die Umwandlung des Trimethoxy-



äthans zu einer Methyl-3.4-dimethoxybutyratfraktion (Siedintervall 5°) erfolgte zu 89% (52,8 g). Reines Methyl-3.4-dimethoxybutyrat weist einen Kp.<sub>3,5</sub> 55° oder Kp.<sub>8</sub> 73,8° auf u. hat einen Brechungsindex (n<sub>D</sub><sup>25</sup>) von 1,4155. Es ist in W. lösl. u. ebenfalls in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln. Seine Identität wurde durch die VZ. (347,7; 346,5; 348,6; theoret. 346,5) u. die Methoxybest. nach der Verseifung (Methoxyylgeh. 37,4%, 36,9% theoret. 38,3%) bestätigt. (A. P. 2 449 447 vom 13/9. 1946, ausg. 14/9. 1948.) 800.647

\* **Adam Sporzynski, Stabilisierung von Cyanwasserstoff.** 95—100%ig. HCN werden zur Stabilisierung 0,5—1,0% (Vol-%) Co- oder Ni-Oxalat zugesetzt. Der Zusatz ist bes. bei Aufbewahrung des HCN in Metallgefäßen geeignet, da er auf diese nicht korrodierend wirkt. (E. P. 608 885, ausg. 22/9. 1948.) 805.1004

**Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: Robert M. Kennedy, Drexel Hill, Pa., V. St. A., Cyclopentadien.** Aus dem durch Dehydrieren von Pentan über 1-Penten herstellbaren 1.3-Pentadien (I) erhält man durch Dehydrierung u. Cyclisierung bei 400—700°, vorteilhaft 450—650°, unter einem Druck von 10—1000, vorteilhaft 10—200 mm Hg, Cyclopentadien (II). Ausgehend vom Pentan verläuft die Rk. nach der Gleichung:



Die Rk. kann mit I allein oder aber auch im Gemisch mit Pentan u. bzw. oder 1-Penten durchgeführt werden. — Verdampftes u. auf 550° vorerhitztes 88%ig. I

schickt man unter einem Druck von 30 mm Hg durch ein auf 600° erhitztes Rohr mit einem Durchmesser von annähernd 1 in. u. einem Rauminhalt von 128 cm<sup>3</sup>. Die Verweilzeit in der Reaktionszone beträgt ca. 2,4 Sekunden. Bei einmaligem Durchgang enthalten die Umsetzungsprodd. 7,3% II. Durch Rückführung des nicht umgesetzten I erhält man schließlich eine Endausbeute an II von 42%. (A. P. 2 438 398 vom 19/8. 1947, ausg. 23/3. 1948.) 813.1112

**Sun Oil Co.**, Philadelphia, übert. von: **Robert M. Kennedy**, Drexel Hill, und **Stanford I. Hetzel**, Cheltenham, Pa., V. St. A., *Cyclopentadien*. Bei der Dehydrierung u. Cyclisierung von 1,3-Pentadien (I) zum Cyclopentadien (vgl. vorst. Ref.) durch Erhitzen von I bei Temp. von 450—600° unter Drucken von 10—1000, vorteilhaft 10—200 mm Hg verwendet man als Katalysator aktiviertes Silicagel (4—8 Maschengröße). Die Umsetzungsgeschwindigkeit beträgt 0,25 g pro Min. pro 100 g Silicagel. — Nach A. P. 2 438 400 verwendet man unter den gleichen Bedingungen als Katalysator auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgebrachtes Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Den Katalysator erhält man durch Imprägnieren von aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Cr-Nitrat, Trocknen u. Glühen. Die Kontaktmasse enthält 5—35% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Auch dieser Katalysator wird in einer 4—8 Maschengröße verwendet. (A. PP. 2 438 399 u. 2 438 400 vom 24/11. 1945, ausg. 23/3. 1948.) 813.1112

**Sun Oil Co.**, Philadelphia, übert. von: **Robert M. Kennedy**, Drexel Hill, und **Stanford I. Hetzel**, Cheltenham, Pa., V. St. A., *Cyclopentadien*. Die Dehydrierung u. Cyclisierung von 1,3-Pentadien (I) allein oder gemischt mit Pentan u. bzw. oder 1-Penten (vgl. vorst. Ref.) erfolgt hier bei Temp. von 450—650° unter Drucken von 10—200 mm Hg in Ggw. von SiC. Die einzelnen SiC-Teilchen sollen zweckmäßig in zylindr. Form mit einem Durchmesser u. einer Länge von  $\frac{3}{16}$  in. verwendet werden. Mit SiC als Katalysator werden bei der Umsetzung von I Ausbeuten bis 47,5% an Cyclopentadien erhalten. (A. P. 2 438 401 vom 26/2. 1946, ausg. 23/3. 1948.) 813.1112

**Sun Oil Co.**, Philadelphia, übert. von: **Robert M. Kennedy**, Drexel Hill, und **Stanford I. Hetzel**, Cheltenham, Pa., V. St. A., *Cyclopentadien*. Die Dehydrierung u. Cyclisierung von 1,3-Pentadien (I) oder seiner Gemische mit Pentan u. bzw. oder 1-Penten (vgl. vorst. Ref.) wird hier bei 450—650° unter Drucken von 10—200 mm Hg in Ggw. von geschmolzenem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (z. B. dem im Handel befindlichen „Alfrax“) mit Umsetzungsgeschwindigkeiten von 0,25—10 g pro Min. pro 100 g Katalysator vorgenommen. Der Katalysator wird in einer 4—8 Maschengröße verwendet. Die Ausbeute an Cyclopentadien (II) beträgt ca. 30%. — Nach A. P. 2 438 403 wird die Herst. von II aus I bei ähnlichen Arbeitsbedingungen in Ggw. von Eisen oder Stahl an Stelle von geschmolzenem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in derselben Teilchengröße, wie oben angegeben, vorgenommen. Es werden Ausbeuten an II von ca. 48% erhalten. (A. PP. 2 438 402 u. 2 438 403 vom 19/8. 1947, ausg. 23/3. 1948.) 813.1112

\* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Reinigen von 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan*. (p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CHCl<sub>3</sub> kann dadurch von überschüssigem C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl befreit werden, daß man das Gemisch einer vereinigten Vakuum- u. Dampfdest. unterwirft, wobei die Temp. der Blase 190—240° F beträgt. (E. P. 599 116, ausg. 4/3. 1948.) 813.1143

\* **N. V. Polak & Schwarz's Essenciefabriken**, *Verbesserungen bei der Herstellung verätheter Oxynitroaniline. Süßstoffe und Ausgangsverbindungen für die Farbstoffherstellung* sind Verbb. der allg. Zus. 5,2-O<sub>2</sub>N(RO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (R = Alkyl, Alkacyl, Aralkyl oder Aralkenyl mit mindestens 3 C-Atomen), die allein oder im Gemisch mit 4,2-O<sub>2</sub>N(RO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (auch als Farbstoffzwischenprodd. verwendbar) durch Mononitrieren von o-RO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHR' (R' = Acyl) u. Verseifen der Acylaminogruppe zur freien Aminogruppe erhalten werden können. Geeignete Nitrierungsmittel sind HNO<sub>3</sub> (D. 1,4), Gemische von HNO<sub>3</sub> mit starker H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. bzw. oder Eisessig u. HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) in Ae. oder in Ggw. von (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O. Es werden Methoden zur Abtrennung der isomeren Prodd. beschrieben. — 200 Liter HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) versetzt man bei Temp. unter 10° allmählich mit 19,3 kg o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCOCH<sub>3</sub>, läßt das Gemisch 1 Stde. bei 10° stehen, verd. mit W., filtriert das rohe 2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCOCH<sub>3</sub> u. 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCOCH<sub>3</sub> enthaltende Nitrierungsprod. ab u. unterwirft es einer Reinigung u. Verseifung. Man erhält 2-Propoxy-4-nitroanilin, F. 60—61°, u. 2-Propoxy-5-nitroanilin, F. 47,5—48,5°. Beschrieben ist auch die Herst. von 2-Benzoyloxy-5-nitroanilin, 2-Benzoyloxy-4-nitroanilin, 2-Butoxy-5-nitroanilin, 2-Allyloxy-4-nitroanilin, F. 65—66°, u. 2-Allyloxy-5-nitroanilin, F. 37—38°. (E. P. 597 835, ausg. 4/2. 1948.) 813.1164

**Shell Development Co.**, San Francisco, übert. von: **Mott Souders jr.**, Piedmont, Calif., V. St. A., *Herstellung von aromatischen Aminen durch katalytische Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen*, bes. von Anilin aus Nitrobenzol, in einem kontinuierlichen Verf. in fl. Phase bei Temp. zwischen 150 u. 200° unter Druck. Die Hydrierungstemp. wird

durch Zuführung von inerten Fll., wie W. oder KW-stoffe, u. durch Verdampfung derselben in der Reaktionszone geregelt. Bei der Red. von Nitroxylolen zu den entsprechenden Xylidinen werden z. B. 6,5—12 Mol W. auf 1 Mol Nitroxylol zugeführt. Reaktionstemp. 100—200°. Als Katalysator dient fein verteiltes Nickel. Der Druck beträgt 100—150 lbs/sq.in., Kontaktzeit 3,8 Stunden. (A. P. 2458214 vom 26/6. 1944, ausg. 4/1. 1949.) 808.1165

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.,** New York, übert. von: **Alvin I. Kosak**, Columbus, O., und **Howard D. Hartough**, Pitman, N. J., V. St. A., *Acylierung von Thiophen* mit einem *Acyhalogenid* oder *Carbonsäureanhydrid* in Ggw. von *Jod* als Katalysator bei Temp. zwischen —30 u. 150°. — 84 (g) *Thiophen*, 107 95%ig. *Essigsäureanhydrid* u. 2 *Jod* werden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man kocht 10 Min. bei 85—95°. Danach setzt eine exotherme Rk. ein u. die Temp. steigt allmählich auf 133°, wonach die Rk. beendet ist. Das Reaktionsgemisch wird in Na-Thiosulfatlsg. gegossen, um das Jod zu entfernen. Die organ. Schicht wird danach abgetrennt u. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. neutralisiert. Die wss. Lsg. wird mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert u. der Extrakt der neutralisierten organ. Schicht zugesetzt, worauf dest. wird. Man erhält dabei 96 g *2-Acetylthiophen*, Kp. 64°. (A. P. 2457825 vom 28/9. 1945, ausg. 4/1. 1949.) 808.2907

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.,** New York, übert. von: **Howard D. Hartough**, Pitman, N. J., und **Alvin I. Kosak**, Columbus, O., V. St. A., *Acylierung von Thiophenen im Ring* mit einem Säurechlorid oder Säureanhydrid in Ggw. eines porösen Adsorptionskatalysators, bestehend aus SiO<sub>2</sub> u. mindestens einem Oxyd eines Metalles der 4. Gruppe in der Untergruppe A oder der 8. Eisengruppe des period. Systems. — In eine Mischung von 84 (g) *Thiophen* u. 110 95%ig. *Essigsäureanhydrid* werden 10 eines synthet. Gels, welches 10 (%) ZrO<sub>2</sub> u. 90 SiO<sub>2</sub> enthält, eingetragen u. 4 Stdn. bei 106—114° unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Katalysator abfiltriert u. das Filtrat destilliert. Man erhält 44 g *2-Acetylthiophen*. — In ein Gemisch von 168 (g) *Thiophen* u. 148 *Benzoylchlorid* werden 20 des SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Katalysators eingetragen. Danach wird 4 Stdn. bei 95 bis 100° unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich *2-Benzoylthiophen*. (A. P. 2458512 vom 21/12. 1945, ausg. 11/1. 1949.) 808.2907

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.,** New York, übert. von: **Howard D. Hartough**, Pitman, N. J., und **Alvin I. Kosak**, Columbus, O., V. St. A., *Katalytische Acylierung von Thiophenen* mit *Acyhalogeniden* oder *Säureanhydriden* in Ggw. eines porösen Adsorptionsmittels, welches mit einem sauren Katalysator imprägniert wurde, z. B. mit phosphoriger Säure, Phosphorsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Sulfonsäuren, FSO<sub>3</sub>H, Dioxylfluorborsäure, Fluorphosphorsäure. Als poröses Trägermaterial für den Katalysator dient z. B. Silicagel, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cocosnußkohle. — 1 Mol *Thiophen* u. 1 Mol 95%ig. *Essigsäureanhydrid* werden im Gemisch über 100 g Silicagel bei 70° geleitet, welches mit 30 Gewichts-% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> imprägniert worden ist. Dabei entsteht *2-Acetylthiophen*. Mit *Propionsäureanhydrid* entsteht *2-Propionylthiophen*. — 1 Blatt Zeichnung. (A. P. 2458513 vom 9/3. 1946, ausg. 11/1. 1949.) 808.2907

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.,** New York, übert. von: **John Kellett** und **Herbert E. Rasmussen**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Katalytische Acylierung von Thiophenen* mit *Acyhalogeniden* oder *Säureanhydriden* in Ggw. von Orthophosphorsäure als Katalysator bei 200—350° F (93—177° C). Dabei entsteht aus Thiophen u. Essigsäureanhydrid bei 252° F (122° C) *Acetylthiophen*. — Zeichnung. (A. P. 2458514 vom 12/2. 1946, ausg. 11/1. 1949.) 808.2907

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.,** New York, übert. von: **Alvin I. Kosak**, Columbus, O., und **Howard D. Hartough**, Pitman, N. J., V. St. A., *Katalytische Acylierung von Thiophenen* mit einem Säurehalogenid oder Säureanhydrid in Ggw. eines porösen Adsorptionskatalysators von SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Thiophen wird mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von akt. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator 6 Stdn. lang bei 98—104° acyliert. Dabei entsteht *2-Acetylthiophen*. (A. P. 2458519 vom 28/9. 1945, ausg. 11/1. 1949.) 808.2907

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.,** New York, übert. von: **Alvin I. Kosak**, Columbus, O., und **Howard D. Hartough**, Pitman, N. J., V. St. A., *Katalytische Acylierung von Thiophen* mit *Acyhalogeniden* oder *Säureanhydriden* in Ggw. von sauren Katalysatoren, z. B. Phosphorsäuren, phosphorige Säure, FSO<sub>3</sub>H, Dioxylfluorborsäure, Fluorphosphorsäure, organ. Sulfonsäuren, z. B. p-Toluolsulfonsäure. — Thiophen wird mit 95%ig. Essigsäure in Ggw. von 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 100—112° ca. 4 Stdn. lang acyliert. Dabei entsteht *2-Acetylthiophen*. (A. P. 2458520 vom 8/11. 1945, ausg. 11/1. 1949.) 808.2907

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**E. Krähenbühl**, *Kupferhaltige Färbungen und Farbstoffe*. Die mit Kupfersalzen zur Erhöhung der Echtheiten reagierenden Direktfarbstoffe enthalten eine Hydroxylgruppe

in o-Stellung zur Azogruppe u. können daher ein inneres Komplexsalz bilden. Ferner kann Cu echte Salze mit den Sulfogruppen von Farbstoffen bilden. Für die Praxis erweisen sich nur solche Nachkupferungen als wertvoll, bei denen eine erhebliche Verbesserung der Echtheiten ohne unerwünschte Farbumschläge erfolgt. Beschreibung der Konst. einiger Coprantinfarbstoffe, welche mit Cu stabile innere Komplexsalze bilden, leicht lösl. sind u. hohe Echtheiten besitzen. Methoden des Textildruckes sowie von Weiß- u. Buntätzen mit Coprantinfarbstoffen. 25 chem. Formeln, 3 Bunttafeln, 2 Tabellen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 157—68. Mai 1949. Basel, Ciba A. G.) 285.7020

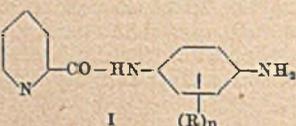
—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten. Emulphor STT*, Emulgator für Mineralöle u. Neutralöle. Für Reißöle u. Spinnשמלזן in der Textilindustrie. — *Servital SGW*, Schmelzmittel für Kammgarn. — *Leonil RW hochkonz.*, zum Waschen von Rohwolle. Beständig gegen Wasserhärte, Säuren, Alkalien u. Salze aller Art. Bes. geeignet für Gerberwolle. — *Leonil DB*, gutes Netzvermögen, härtebeständig. Hilfsmittel für die Textil-, Papier- u. Waschmittelindustrie. — *Nuva H*, ein Hilfsmittel für das Abkochen u. Bäumen. Hohe Netz- u. Dispergierkraft. — *Persistol VS*, Hydrophobierungsmittel u. Weichmacher für natürliche u. künstliche Cellulosefasern. — *Remol OH hochkonz.*, Färbereihilfsmittel für Woll- u. Halbwoollwaren, Baumwolle, Zellwolle u. Kunstseide. Beständig gegen Wasserhärte, Alkalien, Säuren u. Salze. Die vorst. Hilfsmittel werden von den HÖCHSTER FARBWERKEN empfohlen. — *Rauna-Farbstoffe* der NAPHTHOL-CHEMIE OFFENBACH A./M. für Pelze u. Felle, in den mannigfaltigsten Farbtönen. — *Seasonal Colour Ranges 1949* des BRITISH COLOUR-COUNCIL. Mode- u. Kontrastfarbtöne für natürliche u. künstliche Faserstoffe. (Melliand Textilber. 30. 268. Juni 1949.) 104.7020

**Louis Bonnet**, *Das Verhalten der Kupferseide beim Bleichen, Färben, Schlichten und Bedrucken*. (Vgl. C. 1949. I. 1300.) Allg. Ausführungen über die Vorbehandlung u. das Färben von Strümpfen aus Bembergseide (Kupferseide) (I) sowie aus Mischgewirken aus I u. Wolle. Ferner wird auf das Ausrüsten u. Mattieren von Strumpfwaren näher eingegangen. Entsprechend behandelt werden auch Gewebe aus I. (Ind. textile 66. 86—88. März. 130—31. April 1949.) 104.7020

—, *Die Vermeidung von Fehlern beim Textildruck*. Allg. Ausführungen über vorbeugende Maßnahmen zur Vermeidung von Fehlern u. Mängeln beim Textildruck. Vor allem wird auf Fehler hingewiesen, die auf mangelhaftes Arbeiten maschineller Teile, wie Farbwalze, Rakel u. Dorn, zurückzuführen sind. (Text. Recorder 67. Nr. 794. 85—86. Mai 1949.) 104.7020

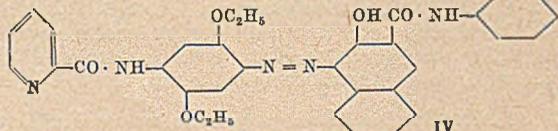
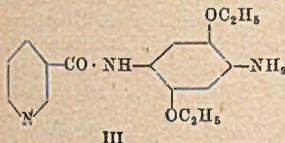
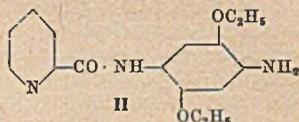
**W.Jülicher**, *Druckverdickungsmittel, eine Aufgabe für den Chemiker*. Hinsichtlich der Frage der Brauchbarkeit von Verdickungsmitteln für den Textildruck schlägt Vf. deren Prüfung auf Reinheit vor, die in der Weise erfolgt, daß die verd. Lsg. der Prodd. zentrifugiert u. das Zentrifugat untersucht wird. Es muß hierbei berücksichtigt werden, daß nicht alles Ausgeschleuderte Verunreinigung sein muß. Die Beurteilung der Ausgiebigkeit u. der Zähigkeit erfolgt an Hand des HÖPLER-Viscosimeters. Eine Verdickung wird mit zügig bezeichnet, wenn bei mehrfach hintereinander festgestellter Viscosität die Fallzeiten nur geringe Abweichungen zeigen. Für die Verdünnungskurve wird die logarithm. vorgeschlagen, die auch Rückschlüsse auf die Einheitlichkeit der Verdickungsmittel zuläßt. An Hand der logarithm. Verdünnungskurve konnte nachgewiesen werden (scharfe Knicke), daß das Johannsbrotkernmehl 3 verschied. Anteile enthält, was durch die chem. Unters. bestätigt werden konnte. Die chem. Unters. von Kartoffelstärke ergab, daß diese im Gegensatz zur Getreidestärke einen beträchtlichen Anteil einer Hüllensubstanz enthält, die wahrscheinlich chem. dem Amylopektin nahesteht, sich aber durch Harnstoff oder Verkleisterung in Anwesenheit von Diastase härten bzw. unlösl. machen läßt. — 4 Diagramme. (Melliand Textilber. 30. 308—11. Juli 1949.) 104.7022

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Peter F. Gross**, Woodstown, N. J., V. St. A., *Herstellung von Pyridincarboxylamiden der Benzolreihe* von der allg. Formel I, worin R = H, Methyl, Methoxy, Äthoxy u. Cl ist. — Die erhaltenen Verb.



dienen zur Herst. von *Azofarbstoffen*. — Ein Gemisch von 123 (Teilen) *Picolinsäure*, 113 *4-Nitro-2.5-diäthoxyanilin*, 121 *Dimethylanilin* u. 1200 Toluol werden auf 80° erhitzt. Dazu werden innerhalb von 20—30 Min. 55 PCl<sub>5</sub> gegeben u. die Temp. auf 80—90° 1 Stde. lang gehalten, worauf 12 Stdn. gekocht wird. Nach beendeter Rk. werden die flüchtigen Anteile mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Der Rückstand wird filtriert u. der erhaltene Nd. mit heißem W. gewaschen u. getrocknet. Man erhält 114 Teile rohes *4-Picolinylamino-2.5-diäthoxynitrobenzol*, F. 172°. Dieses Prod. wird mit H<sub>2</sub> in Ggw.

von Ni reduziert. Dabei entsteht das entsprechende Anilin von der Formel II, nämlich das 4-Picolinylamino-2.5-diäthoxyanilin, F. 113°. — Ein Gemisch von 45,2 (Teilen) 4-Nitro-2.5-diäthoxyanilin, 42 Nicotinylnchlorid u. 80 Pyridin wird 2 Stdn. bei 95—100° erhitzt u. dann in 600 kaltes W. gegossen. Beim Stehen über Nacht kryst. das Umsetzungsprod. aus. Es entsteht das 4-Nicotinylamino-2.5-diäthoxynitrobenzol, F. 127°. Davon werden 16,6 Teile in 150 Teilen Methylalkohol mit Ni u. H<sub>2</sub> red. unter Bldg. von 4-Nicotinylamino-2.5-diäthoxyanilin (III). Mit Isonicotinylchlorid entsteht in entsprechender Weise das 4-Isonicotinylamino-2.5-diäthoxyanilin. — 4-Picolinylamino-2.5-diäthoxy-



anilin wird diazotiert u. mit *N*-(2'-Oxy-3'-naphthyl)-anilin gekuppelt. Man erhält einen Azofarbstoff IV. Der Farbstoff gibt licht- u. chlorechte Färbungen auf Baumwolle. (A. P. 2439 728 vom 30/8. 1941, ausg. 13/4. 1948.) 808.7053

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: John M. Tinker und M. Stallmann, *Anthrimide* werden durch Erhitzen von halogenierten Anthrachinonen mit Aminoanthrachinon in Ggw. eines säurebindenden Stoffes wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Cu-Bronze oder Cu als Katalysator erhalten. Die Rk. wird bei 200—240° in fester Phase ohne Ggw. eines Lösungsm. in einer Kugelmühle ausgeführt u. ist in 3—5 Stdn. beendet. Auf diese Weise werden z. B. gewonnen: 5-Benzamido-1.1'-dianthrimid aus 1-Benzamido-5-chloranthrachinon (I) u. 1-Aminoanthrachinon (II) in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. CuCl bei 200—220°; ferner 1.1'-Dianthrimid aus II u. 1-Chloranthrachinon, 1.2-Dianthrimid aus II u. 2-Chloranthrachinon; 1.1''.5.1'-Trianthrimid aus 1.5-Diaminoanthrachinon u. 1-Chloranthrachinon oder aus II u. 1.5-Dichloranthrachinon; 2.1'.6.1''.1'-Trianthrimid aus 2.6-Diaminoanthrachinon u. 1-Chloranthrachinon oder aus II u. 2.6-Dichloranthrachinon; 1.4.5.8-Tetrakis-(1'-anthrachinonylamino)-anthrachinon aus 2-Aminoanthrachinon u. III. Ähnliche Farbstoffe können durch folgende Kondensationen gewonnen werden: 1-Benzamido-4-aminoanthrachinon mit I oder mit 1-Benzamido-4-chloranthrachinon; I mit 1.4-, 1.5- oder 1.8-Diaminoanthrachinon; 4-Brom-N-methyl-1.9-anthrapyridon mit 1.5- oder 2.6-Diaminoanthrachinon; 5- oder 8-Amino-2.1-N-anthrachinonbenzoesäure mit 1.5- oder 1.8-Dichloranthrachinon u. II mit Dibrompyranthron. (E. P. 603 495, ausg. 17/6. 1948.) 805.7059

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Francis Irving und Alistair Livingstone *Anthrachinonküpenfarbstoffe für Baumwolle, Seide und Viscose* werden durch Acylierung eines 5-Amino-1.4-bis-(aroylamino)-anthrachinons mit einer 2-Anthrachinoncarbonsäure erhalten, die durch NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> oder Halogen substituiert ist. Auf diese Weise wird z. B. 1.4-Dibenzamido-5-(1'-nitro-2'-anthrachinonylcarbonylamino)-anthrachinon aus 5-Amino-1.4-dibenzamidoanthrachinon u. 1-Nitro-2-anthrachinoncarbonsäurechlorid (I) gewonnen u. 1.4-Bis-[p-(methylsulfonyl)-benzamido]-5-(1'-nitro-2'-anthrachinonylcarbonylamino)-anthrachinon aus 5-Amino-1.4-bis-[p-(methylsulfonyl)-benzamido]-anthrachinon u. I, weiterhin 1.4-Bis-(p-toluylamino)-5-(1'-nitro-2'-anthrachinonylcarbonylamino)-anthrachinon aus 5-Amino-1.4-bis-(p-toluylamino)-anthrachinon u. I. Ähnliche Farbstoffe können ferner erhalten werden bei Verwendung von 5-Amino-1.4-bis-(anisylamino)-, 5-Amino-1.4-bis-(chlorbenzamido)- u. 5-Amino-1.4-bis-[m-(methylsulfonyl)-benzamido]-anthrachinon. (E. P. 603 317, ausg. 14/6. 1948.) 805.7069

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: John M. Tinker und Otto Stallmann, *Küpenfarbstoff. Pentaanthrachinontetracarbazol* wird durch eine einzige Rk. aus 1.4.5.8-Tetrachloranthrachinon (I), einem wasserlös. säurebindenden Stoff, 1-Aminoanthrachinon (II), einem Cu-Katalysator, einem Alkalisalz u. AlCl<sub>3</sub> hergestellt. Die Mischung von I, II, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Cu wird in einer Kugelmühle 2—20 Stdn. auf 200—240° erhitzt, bis keine CO<sub>2</sub> mehr entweicht, dann wird auf 60° abgekühlt u. AlCl<sub>3</sub> + NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt. Hiermit wird nochmals auf 100—180° erhitzt, bis keine HCl mehr entweicht, das etwas abgekühlte Reaktionsgemisch bei 90° in 50° warme 10% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> verrührt, bei 50° filtriert u. säurefrei gewaschen. (E. P. 603 496, ausg. 17/6. 1948.) 805.7069

P.-J. Bouma, Les couleurs et leur perception visuelle. Paris: Dunod. 1949. (348 S. m. 113 Fig.)

W. M. Rodonow, B. M. Bogossowski und A. M. Fedorowa, Laboratoriumsbuch zur Chemie der Zwischenprodukte und Farbstoffe. M.-L. Goschimisdat. 1948. (212 S.) Rbl. 12,- [in russ. Sprache].

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

**Benjamin Joachim und Frederick M. Kafka, Aluminiumsilicatpigmente.** Gewinnung aus Ton (china clay) durch Aufbereitung (Schlämmen, Bleichen, Entsalzen, Trocknen), wobei die glatte Plättchenstruktur der Al-Silicate erhalten bleibt. Zus.  $Al_2O_3$  38—42%,  $SiO_2$  41—46%, Spuren von  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ; Glühverlust bei  $1000^\circ$  13—15%, freie Feuchtigkeit bei  $100^\circ$  0,5%,  $pH = 4,4$ — $5,5$ . Das Material läßt sich leicht vermahlen, besitzt keine harten Anteile, zeigt gute Benetzungs- u. Dispersionsfähigkeit u. wird als Füll- u. Streckmittel in Anstrich- u. Druckfarben verwendet. (Amer. Paint J. 33. 94—98. 21/3. 1949.) 253.7090

**Heinz Mang, Korrosionsschutz.** III. Mitt. Allg. Ausführungen über organ. Überzüge als Korrosionsschutz. Behandelt werden ölhaltige Anstrichmittel (Ölfarben, Öllackfarben), ölfreie Farben (Celluloselacke, Kunstharzlacke, Bitumenlack, Spachtel, Öl- u. Fettüberzüge) sowie Anstrichfarben. (Techn. Handwerk 4. 49—50. März 1949.) 104.7092

**S. Conolly, Die Dehnungseigenschaften von Farbfilmen auf Metallen.** VI. beschreibt die Herst. von Filmen u. deren Untersuchungsmethoden. An einigen Beispielen wird der Einfl. der trocknenden Öle, der Pigmente u. der Einfl. des Einbaues von Harzen gezeigt. (Metal Treatment 14. 222—26. Winter 1947/48. Lancaster, Jas. Williamsen and Son Ltd.) 382.7092

—, *Untersuchung von Soja-Holzöl-Mischungen.* Mischungen von Sojaöl mit 20, 40 u. 80% Holzöl wurden bei  $550^\circ F$  ( $287,8^\circ C$ ), diejenigen mit 20% Holzöl auch bei  $575^\circ F$  ( $300,8^\circ C$ ) u.  $600^\circ F$  ( $315,6^\circ C$ ) bis Viskosität Y (nach GARDNER-HOLDT) eingedickt, mit Lackbenzin auf Viskosität E-G verd. u. mit 0,5% Pb u. 0,05% Co (in Form der Naphthenate) sikkativiert u. anschließend gegen entsprechend kalt hergestellte Mischungen von Holzöl- u. Sojastandöl sowie zur Kontrolle gegen Leinölstandöl auf Trocknungsverh. geprüft. Resultate: Sojaöl u. Holzöl können entweder getrennt oder zusammen polymerisiert werden. Niedrigere Verkohungstemp. ergibt niedrigere SZ. u. günstigere Trocknungsfähigkeit. Kombinationen mit 20% Holzöl ergeben schlechtere, solche mit 40% Holzöl gleiche oder bessere Trocknungseigg. als Leinölstandöl. Filme aus getrennt hergestellten Standölgemischen zeigen beim Altern eine gewisse Erweichungstendenz, Mischpolymerisate hingegen zunehmende Filmhärte. Verkohungszeit für 40 Holzöl-80 Sojastandöl ist kürzer als für Leinölstandöl. (Paint Ind. Mag. 63. 16—22. Jan. 1948.) 253.7096

**Ralph J. Curtis, James R. Scheibli und T. F. Bradley, Verdunstung von Lösungs- und Verdünnungsmitteln.** Dünnschichtverdunstung gegenüber Verdunstung aus der Masse und Instrumente zu ihrer Messung. Entw. eines Gerätes, mit dem sich die Verdunstung aus dünnen Filmen ermitteln läßt. Hiermit durchgeführte Verss. haben gezeigt, daß die relative Luftfeuchtigkeit, die Natur der Oberfläche, auf denen sich Verdunstung der Fl. vollzieht, sowie die chem. Konst. von Löser u. Gelöstem wesentliche Faktoren sind, die bei Verdunstung aus dünnen Filmen oft eine größere Bedeutung erlangen als bei der Verdampfung aus der Masse. (Amer. Paint J. 33. 11. 7/3. 1949. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 253.7116

**Joh. Hoekstra und H. A. W. Nijveld, Die Bestimmung der Härte organischer Filme.** Das von Vff. geschaffene Gerät enthält einen Stab mit einem VICKERS-6-Diamanten, der in den Film mit einem Druck von 10 g eindringt. Die Eindringungstiefe während u. nach der Belastung wird durch eine Mikrometerschraube bis auf  $0,1 \mu$  genau gemessen. Gleichung nach VICKERS zur Berechnung der Härte:  $HV = 380/i^2 \text{ kg/cm}^2$  ( $HV =$  Härte,  $i =$  Differenz der Eindringtiefe während u. nach der Belastung). An Messungen an Nitrocelluloselackaufstrichen wird gezeigt, daß die Härte bei einer Filmdicke über  $20 \mu$  von dieser unabhängig ist, darunter nimmt mit abfallender Dicke die Härte zu. Vff. erklären die Erscheinung durch den Einfl. des Metalluntergrundes. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 685—89. Nov. 1948. N. V. Philips-Eindhoven.) 340.7116

**S. D. Radosavljević und M. M. Dudić, Die Wirkung einer Mischung von Magnesiumchlorid bzw. Calciumchlorid mit Salzsäure auf den Harzfluß der Kiefer (Pinus nigra).** Unters. der Reizwrkg., die HCl auf den Ausfluß von Harzen bei der Kiefer ausübt, ergab, daß Zusätze hygroskop. Stoffe, die ein zu schnelles Verflüchtigen der Säure verhindern, wie  $MgCl_2$  oder  $CaCl_2$ , von günstiger Wrkg. sind. Anwendung eines etwas abgeänderten Rillenschnittverf. u. Bestäubung der frischen Anrisse mit 25%ig. HCl bzw. mit 25%ig.  $HCl + MgCl_2$  oder  $HCl + CaCl_2$  ergab in letzterem Falle eine Ertragssteigerung um ca. 20%. Die Harzausbeuten betragen ca.  $2,4 \text{ g/cm}^2$ . (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 219—44. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fakultät.)

L. Bettelheim und K. Nihlberg, *Die Herstellung von Resolen*. I. Mitt. Bei der Herst. von techn. Resolen durch Kondensation von Phenol oder Kresol mit  $\text{CH}_2\text{O}$  in Ggw. alkal. Katalysatoren wird der Zustand des Reaktionsprod. durch gewisse chem. u. physikal. Eigg. charakterisiert, die durch die Molekülgrößenverteilung, die Packung der Moll. im trockenen Harz, die Konzentration des Sols u. die chem. Struktur bestimmt werden. Der Zustand des Harzes wird von Vf. durch Messung des Brechungsindex, der Viscosität u. der D. im Verlauf der Kondensations-Rk. bis zum Ausfällen des Harzes untersucht. Diese Meßgrößen werden für die Kondensation von Kresol- $\text{CH}_2\text{O}$  (Molverhältnis 1:1,09 u. 1:0,98 u. von Phenol- $\text{CH}_2\text{O}$  (1:0,87) in Ggw. von 25%  $\text{NH}_3$  als Katalysator bei Temp. zwischen 80 u. 100° bestimmt. Auf Grund der Ergebnisse ist bei Einsatz der Komponenten in demselben Molverhältnis auch bei Änderung des Katalysators u. des Herstellungsverf. (z. B. Reaktionstemp.) für jeden Zeitpunkt der Rk. bis zum Ausfällen des Harzes der Zustand des Harzes durch Werte der D., Viscosität u. des Brechungsindex charakterisiert, die untereinander in einem bestimmten Verhältnis stehen, so daß der Zustand des Harzes durch eine dieser Größen eindeutig festgelegt werden kann. Dies gilt jedoch nicht bei Veränderung des Molverhältnisses der Reaktionspartner. (Brit. Plast. 20. 50—59. Febr. 1948. Perstorp, Schweden, Skånska Ättigfabriken A. B., Zentral. Unters.-Labor.) 468.7178

L. Bettelheim und K. Nihlberg, *Die Herstellung von Resolen*. II. Mitt. Im ersten Teil der Arbeit (vgl. vorst. Ref.) wurde der Verlauf der Kondensation von Phenol- u. Kresol- $\text{CH}_2\text{O}$ -Harzen durch Messung der D., der Viscosität u. des Brechungsindex in der ersten Phase der Rk. bis zur Ausfällung des Harzes untersucht. Diese Messungen werden nun auf den gesamten Reaktionsverlauf bis zur Herst. eines klaren Harzes gewünschter Konsistenz ausgedehnt, wobei zur Charakterisierung der Reifeperiode (von Erreichung der Reaktionstemp. bis zur Ausfällung des Harzes) u. der Nachreifeperiode (von der Ausfällung des Harzes bis zum Beginn der Dest.) nur der Brechungsindex in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurde. In einer Reihe von Verss. wurde Kresol u. Phenol mit  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lsg. in Ggw. wechselnder Mengen Ammoniak als Katalysator bei Reaktionstemp. von 80—100° umgesetzt. Bei einem Ansatz wurde der Brechungsindex, die D. u. die Viscosität während des gesamten Reaktionsverlaufs gemessen. Aus den Verss. ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Katalysatormenge u. Temp. anwächst. Bei der Herst. von Kresol- $\text{CH}_2\text{O}$ -Harzen nimmt dabei die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Katalysatormenge kontinuierlich zu, während sie bei Phenol- $\text{CH}_2\text{O}$ -Harzen ein Maximum erreicht, um dann mit wachsender Katalysatormenge wieder abzusinken. Während der Verdampfungsperiode (Dest. des abgedehnten W.) ändert sich der Zustand des Harzes nicht. Während der Konzentrationsperiode (Dest. des im Harz gelösten W.) steigen die Meßgrößen an, eine Erscheinung, die nur durch die Änderung der Harzkonzentration, nicht des Harzzustandes hervorgerufen wird. Für diese Reaktionsperiode stehen die einzelnen Meßgrößen nicht in einem bestimmten Verhältnis zueinander, so daß hier die Best. einer Meßgröße nicht zur Charakterisierung des Harzzustandes ausreicht. Zur Überwachung der Fabrikation der Harze muß so vorgegangen werden, daß der Zustand des Harzes vor Beginn der Vakuumdest. auf einen bestimmten Wert (charakterisiert z. B. durch einen bestimmten Brechungsindex) gebracht wird u. dann die Dest. so lange durchgeführt wird, bis ein durch eine bestimmte D., Viscosität oder Brechungsindex charakterisierter Endzustand erreicht ist. (Brit. Plast. 20. 108—13. März 1948. Perstorp, Schweden, Skånska Ättigfabriken A. B., Zentral. Unters.-Labor.) 468.7178

Milton A. Lesser, *Neuere Entwicklungen in der Anwendung von Glycerin und Alkydharzen in Anstrichstoffen*. Ersatz eines Teils des Glycerins durch Glycerylamid führt zu imidmodifizierten Alkydharzen (I), die wegen geringeren Gelatinierungsvermögens auch auf ölarme I von niederer SZ. verarbeitbar sind. Durch Kombination von Alkyd- mit Harnstoff- u. Melaminharzen erhält man Harze von guter Kratzfestigkeit, Trockenfähigkeit, Farbtonbeständigkeit u. chem. Resistenz. Kombination mit Siliconen ergibt zähc, harteste, harte u. wärmefeste Harze. Auch Alkyd-Styrolmischpolymere gewinnen an Bedeutung. (Amer. Paint J. 33. 48—52. 31/1. 1949. New York, Glycerine Producers' Assoc.) 253.7182

—, *Polytetrafluoräthylen. Neues plastisches Material von besonderer Beständigkeit*. Nach kurzen Ausführungen über organ. F-Verbb. bes. hinsichtlich der Herst. des Tetrafluoräthylens durch RUFF u. Mitarbeiter kommt Vf. auf die techn. Gewinnung dieser Verb. zu sprechen. Die chem., physikal. u. technolog. Eigg. des Polymerisates werden eingehend behandelt. Ferner wird auf die techn. Verwendung des Polytetrafluoräthylens (Handelsbezeichnung: PTFE) eingegangen. Wie aus Hinweisen hervorgeht, läßt sich das Prod. auch zu Mischpolymerisaten verarbeiten. (Chem. Age 60. 10—13. 14. 1/1. 1949.) 104.7186

F. Texier, *Die Mehrschichtprodukte in der Innendekoration*. Vf. beschreibt neue Werkstoffe für Wandbekleidung u. Möbelherst. aus verschied. Materialschichten, deren obere dekorativ wirkt u. widerstandsfähig gegen äußere Einfl. ist (Kunststoffe, Holzfuurniere mit Harzimprägnierung), gibt Anweisungen für ihre Verarbeitung u. erörtert die Vorzüge gegenüber den bekannten Werkstoffen. (Ind. Plastiques 4. 205—10. Mai 1948.)

407.7102

Thomas A. Dickinson, *Thermoplastische Stoffe für Modelle*. Plasticarve, Prod. der PLASTICARVE CORP., Pasadena, Calif., ist ein durchscheinend weißer Kunststoff (Zus. nicht genannt), der unterhalb 40° fest ist, zwischen 50 u. 55° nach Eintauchen in warmes W. plast. wird u. oberhalb 65° dünnfl. ist. Dieser Stoff ist bearbeitbar, kann jedoch auch für das Ausschmelzverf. bei Präzisionsguß benutzt werden. Es wird darauf hingewiesen, daß aus Platten dieses Stoffes über einem Modell ein Hohlmodell geformt werden kann. Von höher schm. Kunststoffen werden Äthylcellulose u. als Füllstoffe Ton, Wachs u. Teerderivv. kurz erwähnt. (Foundry 77. Nr. 3. 160—62. März 1949.)

466.7198

Douglas Gillison Nicholson, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Reinigung von Titanhalogeniden*. Die durch Halogenierung von *Ilmenit* gewonnenen Titanhalogenide enthalten nach der Entfernung von Fe meist noch soviel  $VOCl_2$ , daß sie gelb gefärbt u. zur Herst. von Pigmenten ungeeignet sind. Diese Halogenide können durch Dest. mit „salzartigen“ Metallhydriden, wie LiH, NaH, KH,  $CaH_2$ ,  $BaH_2$  oder  $SrH_2$ , gereinigt werden. Man erhitzt das Halogenid mit Zusatz von 0,1—10%, vorzugsweise 0,5—5% seines Gewichts an Hydrid  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler u. dest. das Halogenid dann über. Als Zusatz verwendet man vorzugsweise 50%ig. techn.  $CaH_2$  von einer Korngröße, die durch ein 10-Maschensieb hindurchgeht. (A. P. 2 457 917 vom 23/9. 1947, ausg. 4/1. 1949.)

805.7091

Quaker Oats Co., Chicago, Ill., übert. von: Andrew P. Dunlop, Riverside, Ill., und Edward A. Reineck, Appleton, Wis., V. St. A., *Herstellung von Furfurylalkoholphenolharz* durch Erhitzen der beiden Komponenten in Abwesenheit eines Katalysators auf 100—220° u. mehr. Im Anfangsstadium der Kondensation sind die Prodd. Flüssigkeiten. Die Harze sind wärmehärtbar, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, wie  $H_2SO_4$  oder Hexamethylentetramin. Man kann die Harze mit Aldehyden, wie HCHO oder Furfural, kondensieren. Die Harze dienen zur Herst. von Gegenständen, zum Imprägnieren von Gewebe- u. Papierbahnen, die miteinander verpreßt werden. — Man erhitzt 1 (Mol) Phenol mit 2 Furfurylalkohol im Autoklaven bei 190—200°. 100 (Teile) des nach 20 Stdn. erhaltenen Harzes, 100 Weymuth-Kiefermehl, 20 Hexamethylentetramin u. 2 Ca-Stearat werden gemischt, die M. wird 6 Min. bei 235° F gewalzt u. gepulvert. Das Pulver kann bei 320° F u. 2000 lbs/sq. in. 5 Min. geformt werden. — Man erhitzt 1 (Mol) Kresol in 2 Furfurylalkohol 65 Stdn. auf 185—195° im Autoklaven. 26,5 g des Harzes, 0,5 Hexamethylentetramin werden in 50 ml Aceton gelöst; Papier wird damit imprägniert u. verpreßt u. das Harz bei 190° einige Stdn. gehärtet. (A. P. 2 453 704 vom 21/8. 1944, ausg. 16/11. 1948.)

811.7179

Hercules Powder Co., übert. von: Frank G. Oswald, Wilmington, Del., V. St. A., *Pentaerythritester-Kunstharz*. Man läßt Pentaerythrit (*Dipentaerythrit*, *Tripentaerythrit*, *Tetra-pentaerythrit*) mit Kolophoniumsäure (*Kolophonium* (I), *hydriertes I*, *dehydriertes I*, *polymerisiertes I*, *Abietin-*, *Pimar-*, *Sapietsäure*) u. einer gesätt.  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäure mit wenigstens 9 C in linearer Kette (*Sebacin-*, *Azelain-*, *Brassyl-*, *Thapsia-*, *Japansäure*), wobei nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  Mol letzterer pro Mol I angewandt wird. Harze mit höchstem F. erhält man mit polymerisiertem I oder polymerisierten I-Säuren; mit hydriertem I erhält man Harze mit guter Farbe u. Stabilität. Will man die Biegsamkeit erhöhen, so kann man einen Teil des Pentaerythrits durch einen mehrwertigen Alkohol, wie Glycerin, Glykol, Trioxybutan, Äthylen-, Diäthylen-, Triäthylen-, Hexaäthylen-, Nonaäthylen-, Propylen-, Trimethylen-, Butylenglykol ersetzen. Das Erhitzen von Pentaerythrit mit I erfolgt bei 250—310, vorzugsweise 285—300°, das mit den Dicarbonsäuren bei 200—275, vorteilhaft bei 225—245°. Man kann Pentaerythrit entweder mit der einen oder anderen Säure u. dann entsprechend weiterkondensieren oder alle Komponenten in einer Rk. umsetzen. — Man erhitzt 794 g Holzkolophonium u. 118 g Pentaerythrit unter  $CO_2$  6 Stdn. auf 295° (SZ. 12), erniedrigt auf 235°, gibt 88 g Sebacinsäure zu u. hält  $5\frac{1}{2}$  Stdn. bei 230—240° u. leitet weiter  $\frac{5}{8}$  Stdn.  $CO_2$  durch. Das erhaltene Harz hat SZ. 20, Tropf-F. 119°. — Die erhaltenen Harze sind in trocknenden Ölen lösl. u. können mit ihnen gekocht werden. Sie sind mit nicht trocknenden Ölen, wie Ricinusöl, verträglich, desgleichen mit Petroleum-lösungsmitteln. Die Harze können zur Herst. von *Firnissen*, *Überzügen*, *Lacken* verwandt werden u. geben *Filme* erhöhter Biegsamkeit, Härte, W.- u. Alkalifestigkeit. A. P. 2 459 581 vom 20/12. 1944, ausg. 18/1. 1949.)

811.7183

**Monsanto Chemical Co.**, übert. von: Harry R. Gamrath, St. Louis, Mo., V. St. A., *Plastiziermittel für Polyvinylacetale*, bestehend aus Alkylsuccinylalkylglykolaten der Formel  $X \cdot OOC \cdot R \cdot COO \cdot CH_2 \cdot COOX$  ( $R =$  Alkylen mit 2—4 C,  $X =$  Alkyl von 1—8 C), z. B. *Butylsuccinyläthyl-* oder *-butylglykolat*, *Hexylsuccinylhexyl-* oder *2-Äthylbutylsuccinyl-2-äthylbutylglykolat*, *Butylsuccinyl-n-octylglykolat*, ferner *Butylglutarylbutylglykolat*, *Butyladipylbutylglykolat*. Man verwendet die Plastiziermittel im allg. in Mengen von 30—80 Gew.-% des Harzes, bes. bei Polyvinylbutyral. So plastizierte Filme sind kautschukartig, nervig, sehr biegsam bei tiefen Temp. u. zeigen gute Haftung an Glas. — Man erwärmt 222 g Butanol u. 100 g Bernstein säureanhydrid zum Lösen u. dann 1 Stde. am Rückfluß (128—130°), gibt bei 80° in 15 Min. 69,8 g wasserfreies  $K_2CO_3$  in kleinen Mengen zu u. kocht vorsichtig 30 Min. am Rückfluß, entfernt W. durch Dest., gibt zu der Mischung in 20 Min. 150,5 g Butylchloracetat, läßt dabei auf 122° steigen, kocht 10 Stdn. am Rückfluß, dest. das meiste Butanol bei 60 mm ab, gibt nach Abkühlen 300 cm<sup>3</sup> W. zu dem Rückstand, wäscht das ölige Prod. mehrmals mit verd.  $Na_2CO_3$ -Lsg. bei 50—60°, 3mal mit verd.  $NaCl$ -Lsg. u. dest. mit Dampf, bis 1 Liter Destillat erhalten wird. Wäscht den Rückstand mit  $Na_2CO_3$ -Lsg. u.  $NaCl$ -Lsg. u. erhitzt mit Kohle 6 Stdn. auf 85—90°. Butylsuccinylbutylglykolat hat  $K_{755}$  ca. 305°,  $D_{25}^{25} = 1,0313$ . (A. P. 2 455 301 vom 8/5. 1946, ausg. 30/11. 1948.) 811.7187

**American Maize-Products Co.**, übert. von: Willard L. Morgan, Columbus, und Carl R. Faelten, Clinton Township, Franklin County, O., V. St. A., *Plastiziermittel für Prolamine u. Prolamin enthaltende Mischungen*, bestehend aus Amiden mit 1 oder mehr  $NH_2$ -Gruppen, in denen die Zahl der C im Mol. möglichst weniger als 24 betragen soll, der Formel  $RCONR'R''$ , worin R Alkyl, Aryl, Cycloalkyl oder einen heterocycl. Rest. bedeutet, oder von einer Terpensäure oder einer Harzsäure abgeleitet ist; R' bedeutet Alkyl mit einer oder mehreren prim. oder sek. Aminogruppen; R'' bedeutet H oder organ. Reste. Genannt sind *N-Aminoäthylölsäureamid*,  $C_{17}H_{33}CO \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$ , *N-Aminoäthylthioacetamid*, *N-Aminoäthyl-2-äthylhexanamid*, *N-Aminoäthyllauramid*, *N-Aminoäthylstearamid*, *N-Aminoäthylricinolamid*, *N,N'-Di-(aminoäthyl)-sebacamid*, *N-Aminoäthylphenylacetamid*, *N-Diaminodiäthylbenzamid*, *N-Diaminodiäthylundecylenamid*,  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$ , *N-Diaminodiäthyllauramid*, *-stearamid*, *-abietamid*, *-ölsäureamid*, *N-Diaminodiäthylcongolcopalamid*, *N-Triaminotriäthylacetamid*, *-läulinamid*, *-lauramid*, *-ricinolamid*, *N-Tetraminotetraäthylbenzamid*, *-stearamid*, *N-Aminoethylpropionamid*, *N-Aminoethyl-2-äthylbutyramid*, *N-Aminoethylsuccinylamid*, *N-Oxyäthylaminoäthyllauramid*, *N-Oxyäthylaminoäthylölsäureamid*, *-stearamid*, *-phenylacetamid*, *-abietamid*, *N-Oxyäthylaminoäthyl-*, „*petrex*“-*monoamid*, *N,N'-Di-(oxyäthylaminoäthyl)-*, „*petrex*“-*diamid*, dessen Monoacetylcylester  $CH_3COOC_2H_4NHC_2H_4 \cdot NOHCC_2H_4 \cdot CONHC_2H_4 \cdot NHC_2H_4 \cdot OH$ , *N-(3'-Amino-2'-oxypropyl)-2-äthylhexanamid*, *N-(3'-Amino-2'-oxypropyl)-stearamid*, *-benzamid*, *N-Phenylaminoäthylpropionamid*, *N-Aminoäthylbenzoesäureamid*; „*Petrex*“ ist eine aus Terpeneol-Maleinsäureanhydrid erhaltene harzartige 2-bas. Kondensationsssäure. — Statt der genannten Amide kann man auch Imide mit nicht mehr als 14 C im Mol. der nebenst. Formel worin R H, Alkyl, Aryl, Alkaryl, einen alicycl. oder heterocycl. Rest bedeutet, anwenden. Genannt sind *Phthalimid*, *Butanimid* (*Succinimid*), *N-Butyl-*, *N-Amyl-*, *N-(2'-Äthylhexyl)-*, *N-(Cyclohexyl)-*, *N-Benzyl-*, *N-(2'-Oxypropyl)-*, *N-(1'-1'-Methylpropyl)-*, *N-(1'-1'-Dimethylolpropyl)-*, *N-Aminoäthyl-*, *N-(Diaminodiäthyl)-*, *N-(Aminoäthyl)-*, *N-Furfuryl-*, *N-(p-Oxyphenyl)-* *butanimid*, *N-(1'-1'-Methylolpropyl)-butanimid*, Kp. 335°, *N-(Oxymethyl)-2-oxybutanimid*, *Hexenylbutanimid* (Kp. 345°), *N-(Oxyäthyl)-hexenylbutanimid* (Kp. 343°), *N-Allyl-*, *N-Amyl-*, *N-(Oxyäthyl)-* (Kp. 323°), *N-(1'-1'-Methylolpropyl)-* (Kp. 320°), *N-(1'-1'-Methylol-1-methyl- oder äthyl)-* (Kp. 320°), *N-(1'-1'-Dimethyloläthanol)-*, *N-(Oxyäthylaminoäthyl)-*, *N-(2'-Oxy-3'-aminopropyl)-*, *N-(Aminoäthoxyäthyl)-phthalimid*, *N-(Carboxymethyl)-phthalimidsäure*, Na-Salz der *N-(Carboxymethyl)-phthalimidsäure*, *3-Isopropyl-6-methyl-3.6-endoäthylen-Δ<sup>4</sup>-tetrahydrophthalimid* sogenannten „*Petrex*“-imid, *N-(2-Oxyäthyl)-*, „*petrex*“-imid. Als Plastiziermittel können auch durch Hitze oder W. modifiziertes Zein oder Zein-Acetat oder deren Verb. mit Aldehyden angewendet werden. Die MM. dienen zur Herst. von Überzügen, Imprägnierungen, Lacken, Filmen, Farben, Klebstoffen, plast. MM., Linoleum, Öltuch, geformten Gegenständen. — Man mischt 37 (Gewichtsteile) Zein u. 29,5 Dibutyltartrat u. 15 N-Aminoäthylölsäureamid oder 20 Dibutyltartrat u. 24,5 N-(1-Methylol-1-methyl- oder äthyl)-phthalimid 1 Stde. in Innenmischer, worauf 12 Ton u. 5 Ruß in kleinen Mengen zugegeben werden, wobei unter 80° gekühlt wird; man gibt schnell 5 oder 1,5 Trioxymethylen zu u. mischt ca. 5 Minuten. Man zieht auf der Kautschukwalze zu einem Fell, legt in eine Schuhsohlenform u. härtet ½ Stde. bei 130° unter 100—500 lbs/sq. in. Zähle, biegsame Massen. (A. PP. 2 452 313 vom 5/3. 1945 u. 2 452 315 vom 9/4. 1945. beide ausg. 26/10. 1948.) 811.7195

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

R. S. Havenhill, L. E. Carlson und J. J. Rankin, *Studium der elektrostatischen Änderungen beim Kneten von Kautschuk und GR-S*. Man bestimmt mit einem neuen elektrost. Feldstärkemeßgerät die Feldstärke u. Polarität der elektrost. Felder (stat. Elektrizität). Kautschuk beginnt beim Kneten mit einem sehr hohen negativen elektrost. Feld, das zunehmend weniger negativ, manchmal = 0, manchmal positiv wird. Dies weist auf Oxydations-Rkk. beim Kneten hin. Durch Feststellung einer besseren Dispersion läßt sich eine Qualitätsverbesserung erreichen. Es ergibt sich ein gewisser Zusammenhang der MOONEY-Plastizität mit dem elektr. Kontaktpotential u. Änderungen der elektrost. Feldstärken. Mit GR-S wurde eine solche starke Änderung der elektrost. Felder wie bei Naturkautschuk nicht beobachtet. (India Rubber Wld. 118. 1948. referiert nach Gummi u. Asbest 2. 11—12. Jan. 1949.) 134.7224

Manfred Rachner, *Über Vulkanisation, Vulkanisationsbeschleuniger, Aktivatoren, Antiscorcher und Kautschukgifte*. I. Mitt. Beschreibung der verschiedenen Vulkanisationsmethoden, der chem. u. physikal. Eig. der Vulkanisate u. der daraus hergeleiteten theoret. Vorstellungen von der Vulkanisation. (Kautschuk u. Gummi 2. 20—22. Jan. 1949.) 134.7226

G. M. Wolf und C. C. de Hilster, *Ultraschleuniger in GR-S-Kautschuk*. Untersucht wurden Tetramethyl-, -äthyl-, -n-propyl-, -n-butyl- u. -n-amyllthiurammono- u. disulfid, u. die Disulfide wurden aktiver als die Monosulfide u. die niederen Glieder aktiver als die höheren gefunden. Die Äthylderiv. sind zuverlässiger als die entsprechenden Methylverbindungen. Bei den Cu-, Se-, Zn- u. Pb-Dialkyldithiocarbamaten nimmt außerdem die Aktivität in genannter Reihenfolge ab. Gleiche Erscheinungen erhält man bei Verwendung der Beschleuniger mit Mercaptobenzothiazolbeschleunigern in verstärktem Maße. Se-Dialkyldithiocarbamate sind stärkere Beschleuniger als die entsprechenden Thiuramdisulfide. (India Rubber Wld. 118. 1948. referiert nach Gummi u. Asbest 2. 14. Jan. 1949.) 134.7236

C. F. Fryling, C. A. Uranek, W. M. St. John und S. H. Landes, *Emulsionspolymerisation bei niedrigen Temperaturen*. Die Mischpolymerisation von Butadien u. Styrol in wss. Emulsion bei +5 u. -10° unter Anwendung von Mitteln, die den Gefrierpunkt herabsetzen, bei verringerten Katalysatorkonz. u. von Diazoäther u. Fe-Pyrophosphatkomplexen als Katalysatoren führt zu einem Polymeren, das bei der Reifenherst. Naturkautschuk überlegen ist. Das Prod. ist als Philpreme A u. B im Handel. (India Rubber Wld. 118. 1948. referiert nach Gummi u. Asbest 2. 12. Jan. 1949.) 134.7238

Christe Joannides, Edgware, England, *Herstellung von Gaumenplatten aus Kautschuk*. Man verwendet als Füllstoffe TiO<sub>2</sub> u. Cd-Rot u. vulkanisiert; man kann die Farbe des Vulkanisats aufhellen, wenn man die Oberfläche nach Polieren mit Licht bestrahlt oder mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder mit Benzoylperoxyd in Chlf. oder Methylenchlorid behandelt. — Man mischt 40 (Gewichtsteile) Crepekautschuk, 12 S, 14 Cd-Rot u. 34 TiO<sub>2</sub>. — Die Vulkanisation kann durch Zusatz von Beschleunigern u. durch Anwendung von mit Metallpulver oder -teilchen gemischtem Gips beschleunigt werden. (A. PP. 2 454 456 vom 11/2. 1944 u. 2 454 457 vom 25/2. 1944, beide ausg. 23/11. 1948. E. Prior. 12/3. 1943.) 811.7229

Houdry Process Corp., Wilmington, Del., übert. von: George Alexander Mills, Swarthmore, Pa., V. St. A., *Herstellung eines aktiven Natriummetallkatalysators für die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen*, bes. von konjugierten Diolefinen zwecks Gewinnung von synthet. Kautschuk. — Ein inertes, nicht poröses Material, z. B. Glaswolle, wird mit einer Lsg. von Na-Metall in fl. NH<sub>3</sub> behandelt, u. danach wird das NH<sub>3</sub> verdampft, wobei der Zutritt von Luft u. Feuchtigkeit vermieden wird. — Mit diesem Katalysator wird ein Gemisch aus 75 (Vol.-%) getrocknetem Bzl. u. 25 frisch dest. Butadien bei 150 bis 160° F unter Kühlung polymerisiert. Das Polymerisat siedet zu 80% bei 101—170° F. (A. P. 2 456 525 vom 6/2. 1947, ausg. 14/12. 1948.) 808.7237

## XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

L. P. Ssofronjuk, *Mehr Aufmerksamkeit der chemischen Kontrolle in der Zuckerindustrie*. Hinweise auf die richtige Lagerung u. Aufbewahrung der Zuckerrüben. Ferner beschreibt VI. die zweckmäßigen Kontrollmethoden im Laufe der Produktion. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 22. Nr. 10. 15—17. Okt. 1948. Stalin-Zuckerfabrik.) 423.740

N. A. Ssytshew und M. I. Schmatowa, *Über das Aufhellen xylosehaltiger Lösungen mit Calciumoxyd*. Zum Fällen der Ligninsulfonsäuren aus 10—20%ig. Rohzuckerlsgg. (angewandt schokoladenbraunes Hydrolysat aus Roggenstroh, nach der 2. Krystallisation

mit 95% *d*-Xylose) genügen bei 15° 2% reines CaO (auf Zuckermenge berechnet) in Form von 10% ig. Kalkmilch, unter sorgfältiger Saturation nach 3 Min. mit SO<sub>2</sub> oder besser CO<sub>2</sub>, u. sogar bis zu 0,2% CaO bei anschließendem Erwärmen; die Ggw. von *Na-Oleat* u. -*stearat* wirkt günstig. Beim Erhitzen nach dem Filtrieren bis zum Kp. fällt noch etwas CaCO<sub>3</sub> aus. p<sub>H</sub> = 6—7. bleibt hierbei fast unverändert. 5% CaO bewirken bis 5%. 2% CaO nur 1,5% Zuckerverlust. Kakaobraune, trübe Lsgg. wurden strohgelb u. völlig durchsichtig, leicht filtrierbar u. kristallisierbar; wiederholte Krystallisationen unnötig. Eine Elektrodialyse verbessert weder die Kalkfällung noch kann sie diese ersetzen. Die Ndd. sind dunkelkaffeefarben, klebrig-salbenartig, in W. schlecht lösl., in A. u. Ae. unlösl. u. wahrscheinlich im techn. Maßstabe von Zuckerresten auswaschbar. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 655—58. Juni 1948. Stawropol, Landwirtschaft. Inst., Lehrst. für organ. u. biol. Chem.) 391.7460

Elmer H. Le Mense und James M. Van Lanen, Peoria, Ill., V. St. A., *Enzymatische Hydrolyse von Stärke und Stärkeprodukten* unter Verwendung von *Aspergilluskulturen* aus der Gruppe *Aspergillus niger*, *A. foetidus*, *A. flavus oryzae*, *A. fuscus*, *A. oryzae* u. A. wentii. Der p<sub>H</sub>-Wert der Hydrolyselsg. wird bei 4,5—6,0 gehalten. Temp. 22—30°. Die Enzym-Einw. findet unter Durchleiten von Luft statt. — Das Verf. dient z. B. zum Verzuckern von Stärke bei der Herst. von A. oder Sirup. (A. P. 2 451 567 vom 10/9. 1946, ausg. 19/10. 1948.) 808.7443

Robert J. Dimler, Peoria, Ill., V. St. A., *Herstellung von Weizenstärke* aus Weizenmehl durch Behandlung mit einer wss. NaOH-Lsg. zwecks vollständiger Dispergierung des Proteins. Danach wird die Stärke durch Schleudern oder durch Tischarbeit abgetrennt u. getrocknet. — Weizenstärke wird mit 6—12 Teilen wss. 0,02n bis 0,1n NaOH bei Temp. unter 25—40° ca. 10—30 Min. stehengelassen. Dabei bildet sich eine homogene Dispersion des darin enthaltenen Proteins. Die Stärke wird von der Dispersion getrennt u. bei 40° getrocknet. — Schemat. Zeichnung. (A. P. 2 455 981 vom 21/8. 1944, ausg. 14/12. 1948.) 808.7449

\* N. V. W. A. Scholtens Chemische Fabrieken, übert. von: W. A. van der Meer, *Stärkepräparat*. Eine Stärkesuspension wird mit 0,5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (berechnet auf Trockenstärke) bei einem p<sub>H</sub>-Werte um 7,0 auf eine Temp. zwischen 45° u. ihrer Verkleisterungstemp. solange erhitzt, bis das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verbraucht ist. Dann wird die M. getrocknet. Man suspendiert z. B. 1000 g Kartoffelstärke in 1400 g W., stellt mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> den p<sub>H</sub>-Wert auf 7 ein, erhitzt auf 53° u. gibt 1 cm<sup>3</sup> 30% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu. Nach ca. 6 Stdn. erhält man keine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rkk. mehr. Die M. wird dann getrocknet u. kann in der Textil- u. Papierindustrie sowie zur Herst. von Kindernährmitteln verwendet werden. (Holl. P. 60 862, ausg. 15/3. 1948.) 805.7449

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

Lanco Products Corp., übert. von: Manfred Landers, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung überzogener Körnchen von trockener, wasserfreier Carboxymethylcellulose (I)*. Man überzieht I in trockenem, gekörntem Zustand mit dem Mono- oder Diglycerid einer höheren Fettsäure oder einem gemischten Glycerid einer höheren Fettsäure u. einer arom. Carbonsäure u. erhält mit den Estern überzogene Körnchen, welche die sonst beim Lösen in W. auftretende unangenehme Eig. der I (bes. bei der Herst. von *Eiscreme*), an ihrer Oberfläche zu gelieren, nicht mehr besitzen. Man verfährt dabei z. B. wie folgt: 5 lbs. Glycerinmonostearat (II) werden in einem geeigneten Mischer geschmolzen u. darin wenig über dem F. des II gehalten. In die Schmelze trägt man 1000 lbs. eines wasserlösl. Salzes der I ein, worauf das Salz mit dem Überzugsmittel ca. 20 Min. bzw. solange gemischt wird, bis eine gleichförmige Verteilung des letzteren eingetreten ist. Hierauf wird abgekühlt. Man erhält ein Prod., welches mit dem von der DOW CHEMICAL Co. unter dem Handelsnamen „CMC“ verkauften Prod. ident. ist. (A. P. 2 455 226 vom 23/3. 1946, ausg. 13/7. 1948.) 819.7729

\* Zwanenberg's Fabrieken N.V., *Pökeln von Fleisch* mit Nitratsalzlack, die bei p<sub>H</sub> = 3—5 gehalten wird. Z. B. werden 21 g Citronensäure in 1 Liter W. gelöst (I) u. 35,6 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in 1 Liter W. gelöst (II). Von Lsg. I werden 122,9 cm<sup>3</sup> u. von Lsg. II 77,1 cm<sup>3</sup> gemischt u. mit 50 g NaCl, 1,25 g NaNO<sub>2</sub> u. 20 mg NaNO<sub>3</sub> versetzt. p<sub>H</sub> = 3,4. Das Fleisch behält seine rote Farbe ohne Bldg. von Nitrosohämoglobin. (Holl. P. 62 273, ausg. 15/12. 1948.) 823.7751

United States, Secretary of War, übert. von: Agnes Fay Morgan, Berkeley, Calif., und Betty M. Watts, Pullman, Wash., V. St. A., *Trockenfleischpräparat*. Trockenfleisch wird fein gemahlen, mit Getreidemehl u. Gewürzen gemischt, gekocht, mit einem Zusatz von Antioxydationsmitteln (I) versehen u. in Formen gegossen. Als I verwendet man 0,02

bis 0,05% (bezogen auf das Fleischgewicht) an Ascorbinsäure, Tocopherol oder Reiskleieextrakt oder 1,5% Sojamehl. Das Fleisch soll nicht mehr als 15—18% Fett besitzen. (A. P. 2 457 063 vom 5/12. 1944, ausg. 21/12. 1948.) 805.7751

\* Rhedaza N. V., *Lecksteine für Rindvieh*, bestehend aus 33 (Teilen) NaCl, 33 CaHPO<sub>4</sub>, 33 CaCO<sub>3</sub>, 0,6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 0,3 CuSO<sub>4</sub>. Die M. wird mit 12,5% Zement u. genügend W. zu Blöcken verarbeitet. (Holl. P. 62 223, ausg. 15/12. 1948.) 823.7791

\* Károly Pelek, *Ergänzungsfuttermittel*. 22 (Teile) Knochenpulver, 22 Kalk, 8 CaCO<sub>3</sub>, 6 NaHCO<sub>3</sub>, 5 Kohlepulver, 10 NH<sub>4</sub>Cl, 3 NaCl, 2 MgSO<sub>4</sub>, 10 Citronenöl, 8 Honig, 3 Kamillenblüten u. 0,05 Pfefferminzöl werden gemischt mit 4 W. angerührt u. die M. gewöhnlichem Futter untergemischt oder übersprüht. (Ung. P. 134 244, ausg. 16/3. 1948.) 823.7791

American Dairies Inc., Kansas City, Mo., und Quaker Oats Co., Chicago, Ill., übert. von: Charles W. Turner und Ezra P. Reineke, Columbia, Mo., V. St. A., *Mittel zur Wachstumsbeschleunigung von Säugetieren und Vögeln* durch Behinderung der endokrinen Funktion der Thyroidea durch Zusatz von Thioharnstoff oder dessen Derivv., wie Thiouracil, zum Trinkwasser oder Futter in Mengen von 0,01—0,15%. Gleichzeitig kann Thyroprotein oder Jodcasein zugesetzt werden. Das Mittel bewirkt außer der Wachstumssteigerung noch einen schnelleren Fettansatz u. besseres Haarkleid bzw. Befiederung. Anwendungsbeispiele für Schlachtvieh (Rinder, Schweine, Schafe, Geflügel u. Kleinvieh). Der tägliche Bedarf liegt z. B. bei 3—12 mg je 100 g Lebendgewicht beim Geflügel. (A. P. 2 438 353 vom 8/12. 1948, ausg. 23/3. 1948.) 823.7791

Thiokol Corp., Trenton, N. Y., übert. von: Jonas Kamlet, New York, N. Y., V. St. A., *Viehfutterzusatz*. Zu Kleie, Getreide u. ähnlichen Futtermitteln gibt man 0,05—2,0% ihres Gewichts an Stoffen, die die Tätigkeit der Schilddrüsen regeln, in nichttox. Mengen, z. B. für eine Kuh täglich 20 g *Thioharnstoff*, *Thiouracil* oder *4-Methyl-2-thiouracil*. (A. P. 2 456 515 vom 6/1. 1948, ausg. 14/12. 1948.) 805.7791

Eduard Bechtold, Die Fleisch- und Wurstwarenherstellung. Stuttgart: Hugo Matthaes. 1947. (152 S.) DM 6,-  
Friedrich Kahrs und Herbert Löffler, Warenkunde des Lebensmittelhandels. 12. Aufl. Hamburg: Richard Herms. 1948.

—, Speiseeis. Herstellungstechnik, Kurzberichte, gesetzl. Bestimmungen. Nürnberg: H. Carl. 1949. (62 S. m. Abb.) 8° DM 4,80.

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

Joh. Tum, *Der Stand der holländischen Seifenindustrie nach dem Kriege (nach Mai 1945) mit besonderem Hinweis auf die Herstellung von Schmierseife*. Bericht über die rohstoffwirtschaftliche Entw. der Seifenherst. nach Kriegsschluß, die nach Ausschalten des Mersolats u. zwischenzeitlicher Belieferung mit einem schlechten überseeischen Soapstock zu qualitativ n. Rohstoffausstattung führte. Die Erzeugung von *Schmierseife* jedoch bereitet seit 1947 Schwierigkeiten, da zwecks Devisenersparnis 50% Cocosöl u. zeitweise Teesamenöl verarbeitet werden müssen. Zur Zeit wird die Fabrikation von *Tylose* eingerichtet. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 196—97. Sept. 1948. Utrecht, Holland.) 355.7906

K. L. Weber, *Toiletteseifen*. Angesichts der bevorstehenden Lockerung der Fett- u. Seifenbewirtschaftung erläutert Vf. seine Erfahrungen auf dem Gebiete der Toiletteseifen. Die Fehlerquellen u. besten Arbeitsmethoden der Seifenherzeugung (Verseifungsart u. Auswahl des Fettansatzes) werden besprochen. Im Hinblick auf die durch Seifen ausgelöste Reizwirkung unterscheidet Vf. zwischen *Hautreinigungsseifen* u. noch zu schaffenden *Hautpflegeseifen*. Die Anforderungen, die an diese sowie fl. Toilettescifen, Rasierseifen u. Glycerin-Transparentseifen zu stellen sind, werden umrissen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 257—59. 10/11. 275—77. 24/11. 1948.) 355.7906

Josef Augustin, *Rasierseife ohne Stearin und Cocosöl*. Die Unzulänglichkeit heutiger *Rasierseifen* veranlaßte Vf., aus Materialresten auf Talgbasis unter überwiegender Kaliverseifung Rasierseife in Creme- u. fester Form herzustellen. Die Wrkg. einiger Zusätze innerhalb der angegebenen Arbeitsvorschriften wird erläutert. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 247—48. 27/10. 1948. München.) 355.7906

Heinz Zilske, *Die Verseifung in Theorie und Praxis*. Vf. setzt sich für die wissenschaftliche Durchdringung der seifensieder. Arbeiten ein. Es werden die therm. u. kolloidchem. Vorgänge, die während der 3 Phasen der Emulsionsbldg., Verseifung u. Vollverseifung bei der Verseifung bei Siedetemp. u. auf halbwarmem Wege auftreten, für die Praxis erläutert. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 219—21. 13/10. 1948. Braunschweig.) 355.7908

R. E. Kistler, V. J. Muckerheide und L. D. Myers, *Die Stearin-Olefin-Trennung von Fettsäuren durch Lösungsmittel*. Die alte Meth., Stearin von Olein durch Pressen zu trennen, erfordert großen Arbeits- u. Kostenaufwand bei erheblichen Materialverlusten. Es wurde daher ein Verf. ausgearbeitet, in kontinuierlichem Gang vermittlels selektiv wirkender Lösungsmittel eine Trennung der Fettsäuren zu bewirken. Bei Abkühlung der Fettsäure-Lsg. scheidet sich Stearin-Palmitin aus. Als ein bzgl. seiner Stabilität u. Wiedergewinnbarkeit best geeignetes Lösungsm. wurde 90%ig. Methanol gefunden, aus dem sich Stearin-Palmitin in gut filtrier- u. auswaschbaren Nadeln ausscheidet. Nach diesem Verf. („Emersol Process“) arbeiten Anlagen in den USA. Der wichtigste Betriebsteil ist der Kristallisierapp., ein Syst. horizontaler, mit Schaberführern ausgestatteter, im Gegenstrom von Kältelsg. umpulter Röhren, in denen die Separation erfolgt. Techn. u. wirtschaftliche Zahlenangaben. (Soap and Oils 1946. Mai. referiert nach Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 277—79. 24/11. 1948. Blaw Knox Cy Pittsburgh [Emery Ind. Inc.] 355.7912)

Ernst Bartholomé und Karl-Friedr. Buschmann, *Über die Wirkungsweise von Celluloseäthern als Zusatz bei synthetischen Waschmitteln*. Untersucht wurde das Verteilungsgleichgewicht von Schmutz zwischen Waschflotte u. Faser u. dabei speziell die Rolle von Zusätzen an Celluloseäthern (Celluloseglykolat) zur Waschflotte näher überprüft. Die Meßergebnisse haben gezeigt, daß die Wrkg. der Celluloseäther nicht so sehr in der Waschflotte als auf der Faser zu suchen ist. Die Celluloseäther werden selbst kräftig von der Faser adsorbiert u. verdrängen dabei den adsorbierten Schmutz von den vorher von diesem eingenommenen Stellen. Angeführt wird eine schemat. Darst. des bei den Verss. verwandten lichtelektr. Photometers für Stoff- u. Fasermessungen. Die Versuchsergebnisse werden an Hand von Diagrammen diskutiert. — 6 Abbildungen. (Melliand Textilber. 30. 249—53. Juni 1949. Ludwigshafen/Rh., B. A. S. F., Ammoniaklabor.) 104.7918

M. W. Kellogg Co., Jersey City, übert. von: John T. Dickinson, Basking Ridge, N. J., Oliver Morfit, Scarsdale, und Leo J. Van Orden, Olean, N. Y., V. St. A., *Ununterbrochenes Verfahren zum Fraktionieren von natürlichen Fetten und Ölen unter Gewinnung von drei u. mehr Fraktionen*. Als Ausgangsstoffe kommen feste u. fl. natürliche Fette u. Öle von Tieren u. Pflanzen in Betracht. Diese werden mit einem niedrigsd. Lösungsm. zusammengebracht, dessen krit. Temp. nicht wesentlich oberhalb 450° F liegt, u. die Temp. u. der Druck werden dabei so gehalten, daß das Lösungsm. fl. bleibt u. wenigstens ein Teil des Öles in dem Lösungsm. gelöst wird. Die dabei erhaltene Lsg. wird in eine Rektifizierkolonne eingeleitet u. mit einem Gemisch von Öl u. Lösungsm. im Gegenstrom zusammengebracht, welches eine wesentlich geringere Menge Lösungsm. enthält als die erstgenannte Lsg. von Öl u. Lösungsmittel. Dabei strömt das ölereiche Gemisch in der Kolonne abwärts entgegen dem aufwärts steigenden ölärmern Lösungsmittelgemisch. In der Rektifizierkolonne findet eine teilweise Trennung in eine Ölphase u. in eine Lösungsm.- oder Extraktphase statt. Das Lösungsm. wird in eine zweite Rektifizierzone geleitet, in welcher ihm ein anderer, aufwärts geleiteter Lösungsmittelstrom entgegenfließt. Hier findet wieder eine Trennung in eine Öl- u. in eine Lösungsmittelphase statt. Das abgetrennte Öl enthält noch etwas Lösungsm. u. das Lösungsm. noch etwas Öl beigemischt. Durch Fraktionieren findet noch eine weitere Trennung statt. — 2 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 454 638 vom 20/1. 1945, ausg. 23/11. 1948.) 808.7875

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Myers F. Gribbins, Wilmington, Del., V. St. A., *Stabilisieren von Ölen und Fetten*, bes. von eßbaren pflanzlichen, tier. Ölen, Fischölen u. Tranen, Fetten u. Wachsen, welche geringe Mengen von Metallen enthalten, durch Erhitzen mit einer  $\beta$ -Mercaptopropionsäureverb. der allg. Formel  $\text{ROOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{X}$ , worin R = H oder ein KW-stoffrest ist. X bedeutet einen KW-stoffrest, welcher O-, S- u. N-haltig sein kann. Solche Verb. sind z. B. 3-Methylmercaptopropionsäure, 3-Oxymethylmercaptopropionsäure, 3-Mercaptoäthylmercaptopropionsäure, 3-Carboxäthylmercaptopropionsäure, 4,7-Dithiosebacinsäure, 3-Brenzthiazylmercaptopropionsäure u. die Ester davon. — Man stabilisiert damit hydrierte Öle u. Fette, welche noch geringe Mengen Katalysatormetalle, wie Cu, Fe u. Ni, enthalten u. schützt sie dadurch vor dem Ranzigwerden. (A. P. 2 457 227 vom 27/12. 1945, ausg. 28/12. 1948.) 808.7899

Colgate-Palmolive-Peet Co., Jersey City, übert. von: Gilbert De Wayne Miles, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von mechanisch haltbarer, nicht stäubender und nicht in feine Teilchen zerfallender durch Zerstäubung getrockneter Seife*. Die dabei erhaltenen feinen Seifenteilchen werden mit 0,01—10 Gew.-% einer wss. Lsg. von Stärke, Gummi oder Leim besprüht u. danach getrocknet. An Stelle der wss. Lsg. kann eine mit einem Mineralöl erhaltene Emulsion davon benutzt werden. — 500 (Gewichtsteile) durch Zerstäubung getrocknete Seife werden in einer Drehtrommel mit 13,7 einer 5%ig. wss. Lsg. von Maisstärke besprüht u. danach noch 5 Min. weiter gerührt. Man erhält ein nicht stäubendes Seifenpulver. (A. P. 2 456 437 vom 24/11. 1943, ausg. 14/12. 1948.) 808.7915

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

**R. F. York**, *Chemische Schädigung nichtproteinartiger Fasern*. Vf. gibt einen Überblick über bisher auf diesem Gebiet durchgeführte Arbeiten. Nach kurzen Ausführungen über den chem. u. strukturellen Aufbau der Cellulose wird auf Schäden eingegangen, die während der Reinigung, des Bleichens, des Färbens u. des Ausrüstens cellulosehaltiger Textilien entstehen können. Bes. hingewiesen wird auf die photochem. Rkk. gefärbter Cellulosefasern. Vor allem sind es gelbe, orangene u. rote Färbungen, die dieser Einw. in erster Linie unterworfen sind. Besprochen werden auch andere Ursachen, die einen Abbau der Cellulose bedingen. Eingehend behandelt werden ferner die analyt. Verfolgung des Celluloseabbaues, die Ermittlung der Faserschädigung sowie deren Verhütung. — 20 Literaturzitate. (Text. Recorder 67. Nr. 794. 82—84. Mai 1949.) 104.7968

**Daniel Frishman, Lydia Hornstein, Arthur L. Smith und Milton Harris**, *Reaktion zwischen Wolle und aktivem Chlor*. Gegenstand der Ausführungen ist die Behandlung von Wolle mit akt. Cl in wss. Lösung. Bekanntlich lassen sich auf diese Weise schrumpfmindernde Effekte erzielen, die jedoch von dem p<sub>H</sub>-Wert der wss. Lsgg. abhängig sind. Das Oxydationspotential der Lsg. nimmt mit abnehmendem p<sub>H</sub>-Wert zu. Es wurde nun gefunden, daß sich Wirkungsgrad u. p<sub>H</sub>-Wert umgekehrt zueinander verhalten. Die Reaktionsvorgänge in den verschiedenen p<sub>H</sub>-Bereichen, z. B. in denen zwischen 1,3 u. 7 sowie zwischen 9 u. 11, unterscheiden sich voneinander. Der Effekt der Cl-Behandlung kann an Hand des Gewichtsverlustes während der Behandlung, der Alkalilöslichkeit, des S- u. N-Geh. sowie des Bindevermögens für Säuren u. Alkalien der behandelten u. unbehandelten Wolle verfolgt werden. Die günstigsten Bedingungen für die Cl-Behandlung der Wolle liegen in einem p<sub>H</sub>-Bereich zwischen 8 u. 9. — 7 Abb., 35 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 2280—84. Dez. 1948.) 104.7992

**Paul Hoff**, *Schwierigkeiten beim Waschen und Walken der Stückware*. Die Abhandlung beschäftigt sich mit Schwierigkeiten u. Fehlern, die in der Ausrüstung auftreten u. die auf Weberei-, Spinnerei- u. Materialfehler zurückzuführen sind. Bes. wird in diesem Zusammenhang auf die Bedeutung der Schmalze hingewiesen. Nach der Betrachtung materialbedingter Schwierigkeiten u. Veränderungen der Ware beim Walken werden die Fehler besprochen, die dem Walker selbst bei seiner Arbeit unterlaufen. (Dtsch. Textilgewerbe 1. 78—80. April. 111—13. Mai 1949. Rheydt.) 104.7992

**Robert Zelinka**, *Über die Tuchwalke*. Behandelt wird der Einfl. der Fasermischung, der Garndrehung, der Fadenstellung im Gewebe, der Schmalzmittel, der Walkflotte sowie der Temp. im Walkzylinder auf die Walke. (Melliand Textilber. 30. 263—64. Juni 1949. Augsburg-Haunstetten.) 104.7992

**F. Moll**, *Holzforschung*. Kurzer Überblick über vergangene u. neuzeitliche Probleme auf dem Gebiet der Holzforschung, bes. hinsichtlich der Holzimprägnierung u. -trocknung. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 3. 90—92. 15/3. 1949.) 104.8010

**Joh. Kastl**, *Holzkonservierung*. Es werden folgende Holzschutzmittel unterschieden: ölige Schutzmittel (meist Teerölprodd.), ölartige synthet. Schutzmittel u. Imprägniersalze. Besprochen werden Schutzmittel für trockenes u. nasses Holz, ferner wird auf die Durchführung der Schutzbehandlung näher eingegangen. Mehrere prakt. gehaltene Abb. unterstützen die Ausführungen. — 9 Abbildungen. (Straßen- u. Tiefbau 3. Nr. 3. Straßen-dienst 9—12. März 1949. Dresden.) 104.8010

**Max Schädler**, *Beitrag zur Frage der selbsttätigen Stoffdichteregelung bei Papierstoff-aufschwemmungen*. Besprochen werden die Vorgänge bei der Stoffdichteregelung, u. es wird versucht, diese von der theoret. Seite her zu behandeln. Die mathemat. Ansätze werden an Hand prakt. Versuchsergebnisse anderer Autoren ausgewertet. (Papier 3. 215—23. Juni 1949.) 104.8020

**Walter Brecht**, *Die Zugfestigkeit der Papierbahn in der Papiermaschine*. Gemessen werden die absol. Zugfestigkeiten der Papierbahn an der Papiermaschine vom letzten Saugkasten des Siebes bis zum Rollapparat. Zur Messung wird ein Gerät verwendet, das der Vf. zur Best. der initialen Naßfestigkeit (vgl. C. 1949. I. 148) entwickelt hat. Die Unterss. haben gezeigt, daß die nasse Bahn eine äußerst geringe Festigkeit aufweist. Weitere Einzelheiten der Versuchsergebnisse werden besprochen. (Papier 3. 189—92. Juni 1949. Darmstadt, TH, Inst. für Papierfabrikation.) 104.8020

**G. Kaess**, *Ausgewählte Fragen der Papierveredlung*. Besprochen wird die heute gebräuchliche Veredlungstechnik für Papier, die vor allem in der Verwendung von Kunst-

harzen, wie Siliconen, Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Melaminharzen usw. besteht, Stoffe, die sich leicht im Holländer verarbeiten lassen. Auf die Vorteile des Verf. u. auf die dadurch bedingte Verbesserung der Papierqualität wird hingewiesen. (Angew. Chem., Ausg. B 20, 209. August 1948.) 104.8030

**A. I. Komarow**, *Aus den Versuchen der Zellstoffgewinnung für die Viscoseindustrie.* Schilderung der Arbeitsweise des SWERDLOW-Werkes zur Gewinnung von Zellstoff für die Viscosefaserindustrie u. der dort in den letzten Jahren durchgeführten Verbesserungen, die in der Hauptsache in einer Verlängerung der Bleichzeit u. in der Einführung einer stufenweisen Bleiche bestehen. Es werden Prodd. mit einem  $\alpha$ -Geh. von 91—91,8% u. einer Viscosität von 120—150 mP gewonnen. (Бумажная Промышленность [Papier-ind.] 24. Nr. 1. 21—26. Jan./Febr. 1949.) 146.8044

**Wilhelm Overbeck**, *Versuche zur Ermittlung der wahren Verluste an Cellulose und Holzzucker beim Zellstoffaufschluß von Buchenholz.* Vortragsreferat. Berichtet wird über Verss. hinsichtlich entstehender Verluste an Cellulose u. Holzpolyosen bei der Anwendung des Sulfitaufschlusses u. der alkal. Kochung bei Buchenholz. Die Analyse des Buchenholzes, bes. bzgl. der Cellulose u. des Gemathydrolysats, erfolgte zum Teil nach neuartigen Bestimmungsmethoden. Beim Sulfitaufschluß u. in der Vorhydrolyse wird kein Verlust an Cellulose beobachtet, dagegen tritt bei der Sulfitkochung ein Verlust ein, der von dem Grad der Zuckerauslösung (Zuckerausbeute + Zuckerverlust) in der Vorhydrolyse abhängig ist. Dieser Verlust an Cellulose beträgt bei unbehandeltem Buchenholz 1%, bei 20% Zuckerauslösung 9%. Es wurde weiter gefunden, daß die Zerstörung der Holzpolyosen im wesentlichen in der Lsg. u. nicht im Holz stattfindet, daß diese ferner in den Holzextrakten nach der gleichen Kinetik verläuft wie in Modellverss. mit reinen Zuckerlösungen. Weitere Einzelheiten über die Versuchsergebnisse werden besprochen. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 260—61. Nov. 1948.) 104.8044

**Irwin A. Pearl**, *Verwertung von Sulfitablauge.* Behandelt werden Verff. zur Wieder-gewinnung von Wärme u. anorgan. Chemikalien sowie die Verwertungsmöglichkeiten auf Basis der physikal. u. chem. Eigg. der Ablauge. Ferner wird die Nutzung der Sulfit-ablauge für die Herst. von organ. Chemikalien u. anderer Prodd. besprochen. Auch die Vergärung u. die Herst. von Vanillin finden Erwähnung. (Chem. Engng. News 26. 4/10. 1948. referiert nach Wbl. Papierfabrikat. 77. 67—68. März 1949.) 104.8044

**E. R. Mueller, P. L. Eness und E. E. McSweeney**, *Darstellung von Tallölestern.* Verss. der Veresterung von Tallöl mit Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit u. Prüfung des Einfl. von Temp., Katalysator, CO<sub>2</sub>-Durchleitungs- u. A.-Überschuß auf Veresterungsgeschwin-digkeit u. Estereigenschaften. Resultate: Temp. unter 475° F ungeeignet, bes. wenn niedrigere SZ. erreicht werden soll; bei 526—585° F ergaben sich mit u. ohne Katalysator keine wesentlichen Unterschiede. Mit Glycerin u. Pentaerythrit wurden niedrigere SZZ. von 10—15, mit Sorbit von 25 erzielt. Die dargestellten Tallölester unterschieden sich nicht merklich in Farbe, Viscosität u. Trockenfähigkeit. (Amer. Paint J. 33. 11—12. 7/3. 1949. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.) 253.8044

—, *Dampfverbrauchsversuche an einer Wallin-Svensson-Kochlaugenzirkulation.* Durch-geführt wurden die Verss. in einer nordschwed. Zellstoffabrik. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengefaßt. — 1 Abbildung. (Papier 2. 372—73. Okt. 1948.) 104.8044

**Richard Bartunek**, *Viscosierungshemmungen beim Zellstoff durch die Eigenarten der Einzelfaser und des Blattes.* Vortragsreferat. Die Viscosierungsschwierigkeiten beim Zell-stoff, die sich im schlechten Filtrationsvorgang äußern, sind auf den ungenügenden Auf-schluß u. Bleichgrad einzelner Fasern u. beim Tauchprozeß auf die unvollständige Alkali-sierung infolge ungünstiger Blatt-Eigg. zurückzuführen. Bes. Ligninreste erweisen sich als außerordentlich störend. Im weiteren Verlauf der Ausführungen werden im Hinblick auf die Viscoseherst. die ungünstigen Blatt-Eigg. besprochen. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 260. Nov. 1948. Obernburg/M.) 104.8048

**H. Busath**, „*Naß-Baratte und Vissolver.* Es handelt sich um eine einfache Xanthat-maschine, in der sulfidiert u. durch Zugabe von Lauge die erste Stufe der Viscosebereitung eingeleitet wird. Das Fertiglösen mit dem Zerreiben der Knollen findet dann in dem nach-geschalteten Vissolver statt. Herstellerin ist die amerikan. Firma BAKER PERKINS. Weitere Einzelheiten werden besprochen. — 3 Abbildungen. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 213—14. Juni 1949.) 104.8048

**Albert Wehrung**, *Spinnen, Strecken, Stauchen beim Viscoseverfahren.* Einleitend werden die verschied. Möglichkeiten zum Spinnen feiner Einzeltiter erörtert u. dann die Beziehungen zwischen Spinnpumpenleistung — Düsenbohrung — Abzugsgeschwindigkeit

u. der Austrittsgeschwindigkeit der Viscose behandelt u. rechner. verfolgt. Die erforderlichen Formeln werden angeführt. Besprochen werden ferner die in der Technik gegebenen Möglichkeiten der Verstreckung, wobei eingehend die Beziehungen zwischen Verstreckung u. Spinnbad Erwähnung finden. Die auf diesem Gebiet bekannt gewordene Zeitschriften- u. Patentliteratur wird diskutiert. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 195—202. Juni 1949.) 104.8048

Hs. Nitschmann, L. Karasoy und R. Signer, *Über die Beeinflussung der Naßreißfestigkeit von formaldehyd- und chromgegerbten Caseinfasern durch Nachbehandlung in Bädern*. Zur Verbesserung der Naßreißfestigkeit von Caseinfasern wurden nach dem Trockenspinntverf. gewonnene Fasern mit Formaldehyd (I)-Dampf gehärtet u. mit  $\frac{1}{2}$  bas. Chromalaun-Lsg. gegerbt u. einer Nachbehandlung mit 1% ig. I unterzogen. Der optimale pa-Wert betrug 5,8 bei Verwendung von Acetatpuffer. Mit steigender Konz. der Pufferlsg. nimmt die Festigkeit ab. Die Erhöhung der Festigkeit erreicht in 1—2% ig. I-Lsgg. bei einer Flotte von 1:50 einen Grenzwert. Man geht bei 50° ein, steigert in 30 Min. auf 85—90° u. hält diese Temp. weitere 15 Minuten. Vff. nehmen an, daß I mit den Chromkomplexen reagiert, was sich durch Modellverss. wahrscheinlich machen ließ. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 182—86. Mai 1949. Bern, Univ., Organ.-Chem. Inst.) 285.8048

Herbert Rein, *Die synthetischen Fasern. Ein Überblick über ihre bisherige und künftige Entwicklung*. Besprochen werden nur Fasern, welche bereits Eingang in die Textilindustrie gefunden haben, wie *PeCe, Vinyon, Saran, PeCe 120, Orlon, Vinyon N, Nylon, Perlon I, Terylene, Perlon U*. Angeführt wird ein Aufbauschema der wichtigsten synthet. Fasern, u. die verschied. Herstellungsarten (Polymerisation, Kondensation, Polyaddition) der Ausgangsmaterialien (Harze) für die Fasererzeugung werden behandelt. Weitere Einzelheiten werden beschrieben. (Melliand Textilber. 30. 243—46. Juni. 299—301. Juli 1949. Augsburg.) 104.8052

Herbert Rein, *Polyacrylnitril-Fasern*. Nach einem Überblick über die amerikan. Literatur hinsichtlich der Acrylnitrilfaser, deren Herst. (DU PONT), Eigg. u. Verwendung kommt Vf. auf die deutschen Arbeiten (I. G. FARBEN) auf dem Gebiet der Acrylonitrilfaser zu sprechen. Eine Zusammenstellung deutscher Patentmeldungen der ehemaligen I. G. FARBEN über die Herst. von Polyacrylnitril u. deren Weiterverarbeitung auf Fasern wird gegeben. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 159—61. Juni 1948. Augsburg.) 104.8052

W. Ernst und M. Sorkin, *Bestimmung der Kunstharzmenge auf der Faser. Vorschlag für einen Analysengang von Formaldehyd-Harnstoff-Melaminharzen und deren Mischungen mit diversen Appreturmitteln*. Nach einem Überblick über die bekannten Methoden der Analyse von Formaldehydharzen (CH<sub>2</sub>O, Melamin (I) u. Harnstoff (II)) berichten Vff. über eigene Versuche. Abschätzung des Harzgeh. durch Anfärbemethoden. Mittels alkal. Silberdiaminlsg. wurde die CH<sub>2</sub>O-Menge an Gewebe sichtbar gemacht. Zur quantitativen Best. von CH<sub>2</sub>O wurden die Gewebe mit 10% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dest. u. der Geh. an CH<sub>2</sub>O colorimetr. mit Silberdiaminlsg. ermittelt. I wurde mit Hilfe von NaOCl (Orangefärbung) nachgewiesen u. colorimetr. bestimmt. II wurde gasanalyt. nach Rk. mit NaOCl unter N<sub>2</sub> Abspaltung gemessen. II ließ sich mit 3% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vom Gewebe abspalten. Es wird ein ausführlicher qualitativer u. quantitativer Analysengang vorgeschlagen (Harzmenge, CH<sub>2</sub>O, I, II, Quellung). — 2 Abbildungen. 3 Tabellen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 237 bis 247. Juli 1949. Winterthur.) 285.8080

M. Leblanc und A. Laborde, *Geeignete Apparate zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Fasern*. (Vgl. C. 1949. I. 1434.) Es wird ein neuer hydraul. arbeitender mit Schreibvorr. versehener Festigkeitsprüfer beschrieben. Mit Hilfe dieses App. werden die technolog. Eigg. der verschiedensten Fasern untersucht, u. die Ergebnisse werden diskutiert. (Ind. textile 66. 10—12. Jan. 51—55. Febr. 77—80. März 1949.) 104.8080

P. A. Koch, *Der Bruchverdrehungswinkel als Faserstoff-Kriterium*. Zur Messung der Torsion von Fasern wird ein einfaches Verf. der Bruchverdrehungsprüfung vorgeschlagen. Der aus der Bruchdrehzahl einer Faser mit Hilfe eines Garndrehungsprüfers berechnete Bruchverdrehungswinkel stellt ein Maß für die Sprödigkeit von Faserstoffen in Querrichtung dar. An Hand eines umfangreichen Versuchsmaterials wird gezeigt, daß die Bruchdrehzahlen materialabhängig sind, so daß der neuen Prüfmeth. diagnost. Bedeutung zukommt. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 199—211. Juni 1949. Netstal [Kt. Glarus].) 285.8080

—, *Spezialaufsatz zum Garndrehungsprüfer*. Konstruktion eines Zusatzgerätes zum Faserprüfer, um die Faserbruchverdrehungsprüfung nach P. A. KOCH (vgl. vorst. Ref.) durchzuführen. — 1 Abbildung. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 257. Juli 1949. Basel 9, Firma N. ZIVY & CO.) 285.8080

Claire Lesslie, Lamont Hagan und John D. Gluthrie, *Die Bestimmung des Wachsgehaltes in Rohbaumwolle*. Nach Arbeiten von KNECHT u. STREAT sowie von FARGHER u. HIGGENBOTHAM werden höhere Werte hinsichtlich des Wachsgeh. von Baumwolle erhalten, wenn diese vor der Extraktion einer Behandlung mit HCl unterworfen wird. Die genannten Autoren haben es jedoch übersehen, daß diese höheren Werte auf eine intensivere Extraktion zurückzuführen sind. Im weiteren Verlauf der Ausführungen wird hierauf näher eingegangen. (Analytic. Chem. 21. 190—91. Jan. 1949.) 104.8082

Wilhelm Kilpper, *Entwicklung einer Schnellmethode zur Bestimmung der Faserlänge von Fasergemischen für betriebliche Zwecke*. Zur Best. der mittleren Faserlänge von Papierstoff bedient sich Vf. gleichfalls des mkr. Meß- u. Auszählverfahrens. Es wird eine mathemat. Formel abgeleitet, die es gestattet, die mittlere Faserlänge eines Fasergemisches rechner. zu ermitteln. Zur Erhöhung der Genauigkeit des Verf. wird vorgeschlagen, den prakt. in Frage kommenden mittleren Faserlängenbereich in 12 Längenklassen einzuteilen u. die zu messenden mittleren Faserlängen jeweils diesen Klassen zuzuordnen. Die Dauer der Best. beträgt ca. 30—40 Minuten. — 5 Abbildungen. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 160—64. Juni 1949.) 104.8097

### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Zs. de Gálócsy, *Bewertung der Heizgase besonders für die Beheizung der Kokereiföfen*. Aus den brenntech. Eigg. reiner Einzelbrongase u. techn. Heizgasgemische geht hervor, daß für die Beheizung von Gaswerks- u. Kokereiföfen die besten Ergebnisse mit sogenannten Oxygasen (gewonnen durch Vergasung fester Brennstoffe unter Verwendung von Sauerstoff teilweise oder vollständig an Stelle von Luft als Vergasungsmittel neben Dampf) zu erwarten sind. Bei Ofenunterfeuerung wird gegenüber Kokereigas eine Wärmeersparnis von mindestens 5% errechnet u. gegenüber Koksgeneratorgas eine solche von 40%. Auch lassen sich die Oxygase wegen ihrer hohen Verbrennungstemp. bes. für die Beheizung von SIEMENS-MARTIN-Öfen verwenden. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 29. 69—77. April 1949.) 252.8158

O. Horn, *Die Entwicklung der Benzinsynthese in den USA*. Vortragsreferat. — In den USA arbeiten heute fast alle Hochschulinstitute über die FISCHER-TROPSCH-Synthese. Mit Rücksicht auf die beabsichtigte viel größere Kraftstoffproduktion, die mit FISCHER-Kontaktöfen baustoffmäßig nicht durchzuführen wäre, wurde das „fluidized catalyst“-Verf. mit Fe-Kontakten entwickelt (schemat. Darst.). Angaben über den Kontakt, Vgl. zwischen den Wirkungsweisen des festen u. des „fluidized“-Kontakts u. Übersicht über die damit gewonnenen Prodd. u. die Preisverhältnisse. — Arbeiten über die Verwertung der Nebenprodd. laufen in den USA erst an. (Erdöl u. Kohle 2. 142—43. April 1949.) 241.8184

Sol Weller, L. J. E. Hofer und R. B. Anderson, *Die Rolle des Cobaltcarbides bei der Fischer-Tropsch-Synthese*. Durch Verss. mit vorausgehender Carbiddldg. (70% Co in Co<sub>2</sub>C übergeführt) an FISCHER-TROPSCH-Katalysatoren [100 (Teile) Co, 6 ThO<sub>2</sub>, 12 MgO u. 200 Kieselgur], teilweise auch unter nachfolgender Wiederentfernung des Carbides durch Hydrierung wird gezeigt, daß die Carbiddldg. die Aktivität des Katalysators für die KW-stoffsynth. stark schädigt. Nach der KW-stoffsynth. konnte in den Katalysatoren durch Röntgenanalyse kein Co-Carbid nachgewiesen werden. Frisch red. Co-Katalysatoren enthalten das bei niedrigen Temp. instabile kub. Co. Diese Struktur wird durch die Synth. nicht verändert. Durch eine Überführung des Co in das Carbid u. nachfolgende Red. bei 200° wird jedoch ein Co mit hexagonaler Struktur erhalten. Alle diese Verss. zeigen, daß eine Umwandlung des Co in das Carbid weder die intermediäre Phase darstellt, noch daß Co-Carbid das katalyt. akt. Substrat für die KW-stoffsynth. nach FISCHER-TROPSCH ist. (J. Amer. chem. Soc. 70. 799—80. Febr. 1948.) 295.8184

N. C. McGowen und R. M. Bauer, *Anstieg der nachgewiesenen Erdgasvorräte*. Übersicht über die in Nordamerika seit 1934 nachgewiesenen Erdgasvorräte u. den Erdgasverbrauch seit 1935. Anteil der einzelnen Staaten. Erdölvorräte u. Vorräte an Flüssiggasen u. fl. KW-stoffen. (Amer. Gas Assoc. Monthly 31. 2—6. 44—45. April 1949.) 252.8188

A. de Waele, *Thixotropes Verhalten von Petroleum-Gallerte*. Beschreibung eines einfachen qualitativen Vers. mit einer Petroleumgallerte, wonach sich diese als thixotrop im Sinne der ursprünglichen FREUNDLICHschen Thixotropiedefinition erweist. (Nature [London] 163. 248. 12/2. 1949. London N 17, Gestetner Ltd.) 300.8190

Vladimir Haensel und Melvin J. Sterba, *Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen*. Ausführlicher Überblick über die techn. Entw. der therm. u. katalyt. Crackverf. in dem Zeitraum von 1940—47. Gek. ist dieser durch die Einführung des katalyt. Crackverf. zur Erzeugung

von hochklopffestem Benzin. Weitere mit der Pyrolyse der KW-stoffe im Zusammenhang stehende Einzelheiten werden besprochen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1660—69. Sept. 1948.)

440.8196

—, *Analyse von Hochofen- und Koksogengas*. Beschreibung einer an die ORSAT-Analyse angelehnten Analysentechnik für Hochofen- u. Koksogengase sowie einiger Fehlerquellen u. ihrer Eliminierung nach einem Vortrag von B. DUPUIS, Le Boucau, Frankreich. (Iron Coal Trades Rev. 158. 23—24. 7/1. 1949.)

212.8250

Je. A. Karshawina, *Bestimmung organischer Schwefelverbindungen im Wassergas*. Bei größeren Mengen S-Verbb. empfiehlt es sich, 15—20 Liter Gas zu verbrennen, im Absorber die SO<sub>2</sub> in 0,025—0,1n Alkali (+ etwas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) aufzufangen, den Überschuß an Alkali mit Säure in Ggw. von Methylorange oder Methylrot zurückzutitrieren, am besten direkt im Absorber. Bei geringen S-Mengen empfiehlt es sich am meisten, eine nephelometr. Meth. anzuwenden; auch hier werden 20 Liter Gas verbrannt, die Verbrennungsprodd. in 10 cm<sup>3</sup> 3%ig. NH<sub>3</sub> aufgefangen, der NH<sub>3</sub>-Überschuß durch Kochen entfernt, mit 0,2 cm<sup>3</sup> 0,1n HCl angesäuert, mit 1 cm<sup>3</sup> 10%ig. BaCl<sub>2</sub> gefällt u. nephelometriert. Suspensionen von 0,01 mg S/25 cm<sup>3</sup> reifen in 9, mit 0,03 mg in 7, mit 0,1 mg S in 3 Minuten. Überschuß an NH<sub>4</sub>Cl u. lösl. Stärke sind nicht zu empfehlen. Auch mit Pb-Acetat kann in 50%ig. A.-Lsg. ebenso empfindlich gearbeitet werden. Das angewandte Nephelometer u. die Handhabung zur Steigerung der Empfindlichkeit werden ausführlich beschrieben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 16—24. Jan. 1948.)

261.8250

H. Luther und Elisabeth Lell, *Anwendbarkeit der Raman-Analyse auf die Mineralöluntersuchung*. Nach Beschreibung der Aufbereitung der Öle durch Dest., selektive Extraktion, adsorptive Entfärbung zu Hellölen, selektive Adsorption u. Desorption u. Bewertung der Ringanalyse nach WATERMAN zeigen Vff. die Möglichkeiten u. Grenzen des Verf., das nach allen bisherigen Erfahrungen ausbaufähig erscheint. Es wurden speziell die Hellölfractionen von Kogasin-Synthesölen bis zu den Steinkohlenteerölen u. Ölschiefer-Schwerteerölen ramanspektroskop. untersucht u. die Nachweisgrenzen von Einzelkomponenten festgelegt. Aufnahmetechnik, charakterist. Frequenzen verschied. KW-stoffgruppen u. die prakt. Anwendung des Verf. auf aromatenbas. u. paraffinbas. Synthesöle werden eingehend behandelt u. die charakterist. Spektren in 8 Tabellen wiedergegeben. Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Angew. Chem. 61. 63—70. Febr. 1949. Göttingen, Univ., u. Braunschweig, TH.)

241.8252

Carl Zerbe und Helmuth Höter, *Inhaltsanalyse von Schmierölen durch selektive Adsorption*. Mit „Inhaltsanalyse“ bezeichnen Vff. die Best. der in den Schmierölen enthaltenen hochwertigen Schmierstoffe, aus der man die theoret. günstigste Ausbeute u. Qualität an gesuchten wertvollen Schmierölen aus dem Ausgangsmaterial ermitteln kann. Bei der selektiven Adsorption (Chromatographie) (I) bedient man sich der unterschiedlichen Adsorptionsaffinität an einem bestimmten Adsorptionsmittel, bedingt durch die verschied. chem. Konst. der im Gemisch vorhandenen KW-stoffverbindungen. Die Vorzüge der I gegenüber der selektiven Extraktion (II) liegen in der Ersparnis an Zeit, an großem apparativem Aufwand u. darin, daß man mit nur sehr geringen Mengen Ausgangsmaterial (50 g) arbeiten kann. Beschreibung der Arbeitsweise für Natur- u. Syntheseschmieröle an akt. Bleicherde (im Vgl. zu der II nach TIJMSTRA). Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die I Schmieröle mit einer Trennschärfe zerlegt, die hinreicht, um daraus eine Inhaltsanalyse aufzubauen bzw. zu ermitteln, welche analyt. Merkmale u. Schmier-Eigg. die einzelnen Komponenten aufweisen. Beim Chromatographieren von in der gleichen Menge PAe. gelöstem Öl über vorher bei 120° getrockneter akt. Bleicherde im Verhältnis 1:10 überträgt die Trennschärfe die der II. Es wird eine graph. Darst. entwickelt, die es gestattet, aus dem Brechungsindex einer Aufmischung der Fraktionen den dazu gehörigen Viscositätsindex abzulesen. — 11 Abbildungen u. 11 Zahlentafeln. (Erdöl u. Kohle 2. 133—41. April 1949. Hamburg.)

241.8258

Pan American Refining Corp., New York, übert. von: Chalmers G. Kirkbride, College Station, und Mark C. Hopkins, Texas City, Tex., V. St. A., *Entsätzen von Rohölkohlenwasserstoffen und Brechen von Rohöl-Salzwasseremulsionen* durch Zusatz von ca. 5—10% Frischwasser u. durch anschließendes Erhitzen auf 150—300° F. Danach wird das Gemisch durch eine Glasfaserschicht filtriert u. das Filtrat absitzen gelassen, wobei sich eine Öl- u. eine wss. Schicht abtrennt. Das Öl ist frei von Salzen. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 454 605 vom 4/10. 1945, ausg. 23/11. 1948.)

808.8191

Pure Oil Co., übert. von: Michael Savoy, Chicago, Ill., V. St. A., *Brechen von Wasserin-Öl-Emulsionen* durch Zusatz einer geringen Menge eines Alkali- oder NH<sub>4</sub>-Salzes von sulfoniertem Pinen oder sulfoniertem Limonen: — 60 g Pinen (Kp. 312—316° F) werden

mit 40 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> gemischt u. unter Kühlen mit 51,3 g ClSO<sub>3</sub>H bei ca. 41° F verrührt. Es wird zunächst 1 Stde. nachgerührt, dann auf 95° F erwärmt u. bei dieser Temp. 1 weitere Stde. gerührt. Daraus wird das NH<sub>4</sub>-Salz von *sulphoniertem Pinen* hergestellt. — Weiterhin geeignete Sulfonierungsprodd. sind z. B. sulphoniertes Limonen, sulphoniertes Terpinolöl, sulphoniertes Eucalyptusöl, welche in Form ihrer Alkali- oder NH<sub>4</sub>-Salze als Entemulgerungsmittel verwendet werden. (A. P. 2 457 735 vom 5/4. 1946, ausg. 28/12. 1948.) 808.8191

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Everett W. Fuller und Henry S. Angel, Woodbury, N. J., V. St. A., Stabilisieren von viscosen Mineralölfraktionen gegen Oxydation u. Zerstörung durch Zusatz von Oxydationsverhinderern in Form der Einwirkungsprodd. von 1 Mol P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> auf 4 Mol Pinen oder eines anderen dicycl. Terpens, wie Camphen oder Fenchen, u. durch weiteren Zusatz von geringen Mengen eines Esters aus einer organ. Säure u. einem mit höhermol. Paraffinresten substituiertem Phenol. Von letzteren sind z. B. genannt die Benzoesäure- u. Phthalsäureester von Phenolen, welche z. B. mit 4 höhermol. Alkylresten von höhermol. Paraffin-KW-stoffen substituiert sind. — 100 g Pinen u. 100 g eines Motorenöls (Viscosität S.U.V. 45 bei 210° F) worden gemischt u. mit 41 g P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> erhitzt. Es tritt eine exotherme Rk. ein, u. die Temp. steigt in wenigen Min. auf 190°. Das Reaktionsgemisch wird filtriert u. als Filtrat erhält man ein viscoses Öl mit 11,7% S u. 4,78% P, welches als Antioxydationsmittel dient. (A. P. 2 455 668 vom 3/5. 1945, ausg. 7/12. 1948.) 808.8193**

**Gustave T. Reich, Philadelphia, Pa., Aufarbeitung von Säureschlamm von der Mineralölraffination mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwecks Gewinnung von Schlammsäuren u. von Kohle als Brennstoffnebenprodukt. Der Säureschlamm wird im Vakuum konz. u. danach bei gewöhnlichem Druck auf höhere Temp., aber unterhalb des Kp. gebracht, z. B. in Retorten auf 300° F u. ansteigend auf 360° F. Dabei findet eine Verkokung der organ. Substanzen statt. Die kohlehaltige Säure wird aus den Retorten in eine Kugelmühle gebracht u. fein gemahlen. Das Mahlprod. wird mit der gleichen Volumenmenge konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verrührt u. das kohlige Material abgetrennt. Die Säure wird danach weiter konzentriert. — Zeichnung. (A. P. 2 463 204 vom 23/7. 1942, ausg. 1/3. 1949.) 808.8199**

**Pure Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Hillis O. Folkins, Skokie, Ill., V. St. A., Cracken von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in Ggw. von bromhaltigen Terpenverbb., z. B. d-Limonentetrabromid, Dipententetrabromid, Brommenthon, 1.4.8-Tribrom-p-menthan, d-Carvonhydrobromid, d-Bromcampher, 2-Bromcampher-3-carbonsäure, ω-Bromcamphen, Bromfenchon, Bromepicampher, Bornylbromid, Chlorbromcamphan, Pinendibromid. Von der Bromverb. werden 0,05—3% von der KW-stoffmenge verwandt. Cracktemp. 650 bis 1200° F. — Pennsylvania-Gasöl wird bei 890° u. 500 lbs/sq.in. in Ggw. von 0,1—0,5 Gewichts-% d-Bromcampher gecrackt. Es werden dabei 28—29 Gewichts-% des Gasöls in KW-stoffe mit einem Kp. unter 400° übergeführt. Die Oktanzahl der Fraktion 100 bis 400° F beträgt 59—60. (A. P. 2 441 142 vom 14/12. 1944, ausg. 11/5. 1948.) 808.8201**

**Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Eger V. Murphree, Summit, N. J., V. St. A., Katalytisches Cracken mit anschließendem Reformieren von Kohlenwasserstoffen zwecks Gewinnung von Flugmotoren-Gasolin mit einem hohen Geh. an aromat. u. paraffin. Seitenketten-KW-stoffen. — Gasöl wird in Ggw. eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>-Gel-Katalysators gecrackt u. die Crackfraktion (Kp. 200—350° F) wird danach in Ggw. eines Dehydrierungskatalysators aus 10% MoO<sub>3</sub> oder Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 90% ZnO unter Zuleiten von H<sub>2</sub> bei erhöhten Temp. reformiert. Dabei werden die gebildeten Seitenkettenolefine in Seitenkettenparaffine u. die Naphthene in aromat. KW-stoffe u. die n. Paraffin-KW-stoffe in aromat. KW-stoffe übergeführt. Das Hydroformieren geschieht bei 900—950° F u. einem Druck von 215 lbs/sq.in. — Zeichnung. (A. P. 2 451 041 vom 14/7. 1944, ausg. 12/10. 1948.) 808.8201**

**Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Carl B. Linn, Riverside, Ill., V. St. A., Entfernung geringer Mengen organischer Fluorverbindungen aus Kohlenwasserstoffen, welche mit akt. Fluoridkatalysatoren synthet. hergestellt oder behandelt worden sind, in fl. Phase, gegebenenfalls unter Druck, durch Behandlung mit einem fl. Gemisch von HF u. den organ. Bestandteilen eines HF-Schlammes von der katalyt. Umwandlung von KW-stoffen in Ggw. von HF als Katalysator, z. B. von der Alkylierung von KW-stoffen. — Zeichnung. (A. P. 2 451 568 vom 25/10. 1945, ausg. 19/10. 1948.) 808.8201**

**Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Homer Z. Martin, Roselle, N. J., V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen u. zur Regenerierung des pulverförmigen festen Katalysators in mehreren Zonen, von denen die eine unter höherem Druck steht als die andere. Das den Regenerator**

verlassende Gemisch von KW-stoffgasen u. festen Katalysatorpartikeln wird durch einen COTTRELL-Abscheider geleitet, von wo die gewonneneren Katalysatoranteile in den Regenerator zurückgelangen. — Zeichnung. (A. P. 2 440 482 vom 15/12. 1943, ausg. 27/4. 1948.) 808.8201

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

Hansjürgen Saechtling und Karl-Heinz Mielke, *Kunstharzleime und ihre Anwendung*. Beschrieben wird die Gruppe der Kunstharzleime u. deren Verwendungszweck (Lagenleim u. Montageleim). Ferner werden Vorschriften über die Art u. Weise der Verarbeitung der Kunstharzleime gegeben. Genauere Einzelheiten, bes. hinsichtlich der Eigg. der Leime u. der Verleimung, finden sich im Original. (Kunststoffe 38. 85—94. Mai/Juni 1948. Troisdorf.) 253.8388

G. S. Ramsay und G. I. Petelin, *Neopren AC-Harz-Klebmittel*. Für Vorklebung von *Kautschuk* oder *Kunstkautschuk* (*Neopren*, *Gr-R-S*, *Thiokol PR-I*, *Butylkautschuk*, *N-Typ*-Mischpolymerisat) mit Metall (Sn), Holz, Baumwolltuch sowie aneinander werden Mischungen von Neopren AC u. reinem *Phenolharz* u. modifizierten Phenolharzen angewandt (100 Teile Neopren u. 50 Teile Harz). Reines Phenolharz gab gute Haftfestigkeit an den genannten Stoffen. Geklebte Neoprensichten konnten mit 1,05 kg/cm<sup>2</sup>, Butylkautschuk- u. Thiokolschichten mit 0,7—0,84 kg/cm<sup>2</sup> getrennt werden; die Kautschuk-GR-S-Haftung war gering. (India Rubber Wld. 118. 1948. referiert nach Gummi u. Asbest 2. 13—14. Jan. 1949.) 134.8388

J. W. Hollister, R. E. Morris und P. A. Mallard, *Vergleich von Klebmitteln für die Verbindung von Nitrilgummi mit Stahl*. Handelsüblicher *Chlorkautschuk-Zement* u. *Phenolharz-Klebmittel* sind gleich zuverlässig; Phenolharzklebungen sind fester gegen arom. Treibstoff u. erhöhte Temp., Chlorkautschukklebungen besser gegenüber sd. Wasser. (India Rubber Wld. 118. 1948 referiert nach Gummi u. Asbest 2. 13. Jan. 1949.) 134.8388

F. Wehmer, A. F. Lindner und G. F. Schmelzle, *Die Eigenschaften einiger ölbeständige Klebmittel*. Die Klebstoffe wurden auf *Neopren*-, *Thiokol*- u. Mischpolymerisat vom *N-Typ*-Basis hergestellt u. einige von ihnen für sehr brauchbar befunden. (India Rubber Wld. 118. 1948. referiert nach Gummi u. Asbest 2. 13. Jan. 1949.) 134.8388

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Edward L. Kropa, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Bindemittel für optische Elemente*, wie Linsen, Prismen, Filter, bestehend aus einer Mischung von wenigstens 25 Gewichts-% wenigstens eines Stoffes mit der CH<sub>2</sub>:CH-Gruppe mit einem Kp. von wenigstens 100° mit einem Brechungsindex von wenigstens 1,5 (*Styrol*, *Diallylphthalat*, *Diallyl-o*-, *-m*- oder *-p*-*monochlorphthalat*, *Diallyldichlorphthalat*, *o*-, *m*-, *p*-*Methylstyrol*, *o*-, *m*-, *p*-*Isopropenyltoluol*, *Dimethylstyrol*, *Dichlorstyrol*, *Nitrostyrol*, *Oxystyrol*, *Bromstyrol*, *Vinylnaphthalin*, *o*-, *m*-, *p*-*Vinyldiphenyl*), wenigstens 25 Gewichts-% eines damit mischbaren polymerisierbaren ungesätt. *Alkydharzes* (*Diäthylenglykolfumaratsebatharz*, *Propylenglykolfumaratharz*, das mit Tetrahydroabietylalkohol modifiziert ist, *Diäthylenglykolfumaratadipatharz*), einem Polymerisationskatalysator u. geringen Mengen eines Polymerisationsverzögerers. — Man erhitzt 6 (Mol) Diäthylenglykol, 5 Fumarsäure u. 1 Sebacinsäure auf ca. 180° zweckmäßig unter CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>, bis nach 8—12 Stdn. eine SZ. von ca. 50 erreicht ist. 70 dieses Harzes, 30 polymerfreies Styrol u. 25 Teile pro Million tert.-Butylcatechol werden gemischt u. pro 1000 dieser Mischung 0,3 Lauroylperoxyd homogen eingemischt. Man bringt diese Mischung zwischen die Linsenteile u. heizt darauf ca. 2 Stdn. bei ca. 80°. Man erhält eine klare Linse, die gegen Erwärmen, W., A., Glycerin fest ist. Um die Induktionsperiode bei der Polymerisation abzukürzen, erhitzt man die peroxydfreie Mischung, bis sich die Anfangsviscosität verdoppelt oder verdreifacht hat, worauf man den Katalysator zusetzt, das opt. Element zusammenfügt u. erwärmt. — Statt der oben genannten Fumaratverb. kann man die entsprechenden Maleatharze (z. B. *Athylenglykolmaleatsebatharz*) mit gleichem Erfolg verwenden. (A. PP. 2 453 665 vom 29/12. 1943, 2 453 666 vom 21/1. 1944, ausg. 9/11. 1948.) 811.8389

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79 u. 61 91; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin, Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/1207/17-18 II. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres vierzehntäglich in Doppelnummern, später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 55.—, Einzelheft DM 5.—, Doppelheft DM 10.—, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis vier Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.

Durch unser

# Medizinal-Adreßbuch 1949

wird Ihnen ein Werk angeboten, das durch seine Reichhaltigkeit allen Interessenten ein wertvoller Ratgeber sein wird. Der Arzt wird mit einem Blick feststellen können, wo er seine Instrumente, Medikamente und alles, was er zur Ausübung seines Berufes sonst noch braucht, beziehen kann. Industrie und Handel finden schnell ihren Abnehmerkreis, was heute besonders wichtig ist, da einerseits viele Erzeugnisse erst jetzt wieder lieferbar sind, andererseits das alte Adressenmaterial zum größten Teil überholt ist.

## AUS DEM INHALT:

*Teil 1: Verzeichnis der Ärzte- und Apothekerkammern der Westzonen*

*Teil 2: Alphabetisches Verzeichnis, länder- und ortsweise gegliedert:*

*A. Ärzte (1. praktische Ärzte, 2. Fachärzte)*

*B. Apotheken*

*C. Krankenhäuser und Kliniken (1. städtische, 2. private)*

*D. Heilanstalten (staatliche und städtische)*

*E. Kuranstalten, Sanatorien, Heilbäder*

*Teil 3: Bezugsquellenverzeichnis*

*Teil 4: Markenverzeichnis der Medikamente, Präparate und Heilmittel, alphabetisch geordnet, mit Herstellerfirma*

*Teil 5: Krankenversicherungen*

VERLAG GÜTL K.-G., NÜRNBERG  
FLASCHENHOFSTRASSE 35

**WABAG**

WASSERREINIGUNGSBAU KULMBACH  
Zweigniederlassung ZWENKAU (Bez. Leipzig)  
baut in modernster Ausführung

**Wasseraufbereitungsanlagen DRP.**

jeder Art und Leistung

Als Basenaustauscher zur Enthärtung sowie Teil- und Voll-Entsulfung  
verwenden wir **Wofatit** das den höchsten Ansprüchen  
genügende Kunstharzerzeugnis



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 7

***Chemisches Zentralblatt***

ältere Jahrgänge zu kaufen oder gegen

**„Ullmann“ 2. Auflage**

zu tauschen gesucht

**Promassol-Werk  
Erfurt**

**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**