

354R

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

Im Auftrage der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen und der Gesellschaft Deutscher Chemiker

herausgegeben von  
Prof. Dr. Maximilian Pflücke

Chefredakteure: Dr. Eugen Klever und Prof. Dr. Maximilian Pflücke

121. Jahrgang  
1950



Akademie-Verlag GmbH., Berlin — Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

## Inhalt

### Geschichte der Chemie..... 249

A. Allgemeine und physikalische Chemie .....	250	H. Angewandte Chemie .....	324
A <sub>1</sub> Atombausteine. Atome. Moleküle .....	251	I. Allgemeine chemische Technologie ..	324
A <sub>2</sub> Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie ..	256	II. Feuerschutz. Rettungswesen .....	—
A <sub>3</sub> Thermodynamik. Thermochemie .....	257	III. Elektrotechnik .....	325
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung. Kolloidchemie ..	259	IV. Wasser. Abwasser .....	328
A <sub>5</sub> Strukturforschung .....	260	V. Anorganische Industrie .....	329
B. Anorganische Chemie .....	261	VI. Siliciumchemie. Baustoffe .....	330
C. Mineralogische und geologische Chemie ..	263	VII. Agrikulturchemie. Schädlings- bekämpfung .....	333
D. Organische Chemie .....	265	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metall- verarbeitung .....	336
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie .....	270	IX. Organische Industrie .....	341
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie. Naturstoffe ..	294	X. Färberei. Organische Farbstoffe .....	344
Mono- u. Oligosaccharide. Glykoside ..	—	XI. a) Farben. Anstriche. Lacke. Natur- harze .....	347
Alkaloide .....	294	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast. Massen) .....	349
Terpene .....	—	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata ..	349
Natürliche Farbstoffe .....	295	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik ..	352
Gallensäuren. Sterine .....	296	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke .....	353
Hormone. Vitamine .....	297	XV. Gärungsindustrie .....	355
Andere Naturstoffe .....	—	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	358
D <sub>3</sub> Makromolekulare Chemie .....	299	XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungs- mittel. Wachse. Bohnermassen usw. ..	358
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin ..	301	XVIII. a) Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum ..	359
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie .....	301	b) Textilfasern .....	361
E <sub>2</sub> Enzymologie. Gärung .....	302	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralele .....	362
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ....	303	XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel ..	367
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	307	XXI. Leder. Gerbstoffe .....	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	308	XXII. Leim. Klebstoffe usw. ....	368
E <sub>6</sub> Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene .....	311	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. ..	—
F. Pharmazie. Desinfektion .....	313	XXIV. Photographie .....	369
G. Analyse. Laboratorium .....	318		
a) Elemente und anorganische Verbindungen ..	320		
b) Organische Verbindungen .....	—		
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ..	—		
d) Medizinische und toxikologische Analyse ..	322		

Bibliographien: 250. 251. 256. 257. 260. 261. 263. 265. 302. 307. 308. 311. 313. 318. 324. 325. 328. 333. 336. 341. 349. 351. 352. 353. 355. 357. 359. 361. 362. 367. 368. 369. 372.

Buchbesprechungen: —

## Redaktionsstab des Chemischen Zentralblatts

### Redakteure für:

Teil A, B, C und G: Dr. Eugen Klever,  
Wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr.-Ing.  
Bertold Reuter. Auswärtige wissen-  
schaftliche Mitarbeiter: Prof. Dr. Carl  
Gottfried, Dr. Gerhard Schmidt.

Teil D: Dr. Willi Barz, Dr. Eugen Herr, Dr.  
Walter Rakow. Wissenschaftliche Mit-  
arbeiter: Dr.-Ing. Hans-Jürg. Nitzschke.

### Patentredaktion:

Dr. Julius Gante, Dr. Fritz Pangritz. Auswärtige  
redaktionelle wissenschaftliche Mitarbeiter:  
Dr. Hanns Donle, Dr. Walter Ganzzlin.

Ostsprachen: Dr. habil. Max Ulmann.

Teil E: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Dr. Willi  
Barz, Dr. Hans Schlottmann.

Teil F: Dr. Willi Barz, Dr. Eugen Herr.

Teil H: Dr.-Ing. habil. Paul Eckert, Dr. Otto  
Nouvel. Auswärtige wissenschaftliche  
Mitarbeiter: Dr.-Ing. Rudolf Karl Müll-  
ler. Für H VIII: Dipl.-Ing. Bernhard  
Habel, Dr.-Ing. Helmut Högel.

### Register-Abteilung:

Dr. Else Arnold, Dr. Walther Schicke. Wissen-  
schaftliche Mitarbeiter: Dr. Else Brandt, Dr.  
Gerda v. Krueger, Dipl.-Ing. Eilfriede Rosdorff.

Technische Redaktion: Alice Hawelek.

Ein vollständiger oder gekürzter Abdruck der Referate ist  
ohne Genehmigung der Redaktion und des Verlages verboten!

## Namenregister

- |  |  |  |                                |
|--|--|--|--------------------------------|
| Abel 299.                                      | Bieling [307].                             | Colgate-Palmolive-<br>Peet Co. 359.                                  | Dutton 320.                    |
| Abouzeid 272.                                  | Blijoet [261].                             | Collin 279.  | Duval 318.                     |
| Adamjan 263.                                   | Blschoff 342.                              | Commercial Sol-<br>vents Corp. 317.                                  | Eastman Kodak Co.<br>371. 372. |
| Adams, C. H. 349.                              | Blanc 338.                                 | Comp. Industrielle<br>& d'Applications<br>S. A. 330.                 | Eckert 304.                    |
| Adams, G. K. 266.                              | Blount jr. 309.                            | Compton 240.   | Eggart 369.                    |
| Agrosskin 363.                                 | Blum-Emerique 305.                         | Condon 312.  | Ehrenberg 347.                 |
| Aktiebolaget Stan-<br>dard Radlofabrik<br>323. | Bodendorf 288.                             | Conway 309.  | Ehrlich 311.                   |
| Allan 253. 254.                                | Böckmann 278.                              | Cook [318].  | Ek 303.                        |
| Allied Chemical<br>& Dye Corp. 341.            | Böhrer 312.                                | Coolley 356.   | Eméius 254.                    |
| American Cyanamid<br>Co. 347.                  | Böhme 271.                                 | Corn Products Re-<br>fining Co. 368.                                 | Emnick 274.                    |
| American Smelting<br>and Refining Co.<br>323.  | Bohlmann 295.                              | Cornils 356.   | Engelhart 336.                 |
| Andreas 372.                                   | Boltz 320.                                 | Coulson 265.   | Engels 393.                    |
| Anker 319.                                     | Bond 309.                                  | Coyner 283.  | Epelbohm 340.                  |
| Arditti 367.                                   | Borkowski [359].                           | Crandall 331.  | Epstein 253.                   |
| Armstrong 331.                                 | Born 252.                                  | Cregg 300.   | Erh 310.                       |
| Arterburn 336.                                 | Bosserhoff 314.                            | Crigez 285.  | Eschenbrenner 315.             |
| Atlas Powder Co.<br>343.                       | Bourland 305.                              | Cruess 353.  | Euler, v. 303.                 |
| Attané 265.                                    | Brand [313].                               | Cummings 276.  | Evans 301.                     |
| Attwood [257].                                 | Brauckhoff 324.                            | Curling 254.   | Everhart 331.                  |
| Austen [261].                                  | Braun [311].                               | Cyriax 340.  | Evers 268.                     |
| Avery 312.                                     | Braverman [357].                           | Danegger 369.  | Falk 251.                      |
| Awe 314.                                       | Bretteville jr., De<br>319.                | Danilov 267.   | Falkenhagen [250].             |
| Bacher 254.                                    | Brewer 275.                                | Danilowa 267.  | Farr 358.                      |
| Bashforth [341].                               | Brilliant 307.                             | D'Ans [251].   | Farran 340.                    |
| Bata, národní pod-<br>nik 351.                 | Brintzinger 269.                           | Danske Medicinal-<br>& Kemikalie-<br>Kompagni Aktie-<br>selskab 316. | Faust 313.                     |
| Batchelor 253.                                 | Brock 349.                                 | Darby 310.   | Fedorow [261].                 |
| Bayer [330].                                   | Brömmelhus 304.                            | Daßler [313].  | Felgel-Farnholz, v.<br>326.    |
| Bawn 260.                                      | Broster 308.                               | Davidson 260.  | Felix 300.                     |
| Beauchclair, de [261].                         | Brown [368].                               | Deiningering 322.  | Ferguson 348.                  |
| Becker, E. I. 284.                             | Bruckner 252.                              | Demelius 314.  | Fillimonowa 264.               |
| Becker, R. 251.                                | Buchheim [362].                            | Desreux 299.   | Finlonenka 263.                |
| Becker, R. A. 253.                             | Budnikow [251].                            | Dessauer [256].  | Finkel 260.                    |
| Becker, V. 312.                                | Bucking 277.                               | Deulofeu 294.  | Findley 349.                   |
| Beckum, Van 359.                               | Bugard 250.                                | Dickinson [367].   | Fink 339.                      |
| Beke 316.                                      | Burcham 254.                               | Dierkesmann 322.   | Fischer, H. 271.               |
| BeKke 322.                                     | Burgoyne 250.                              | Diesch 313.  | Fischer, J. 251.               |
| Belkow 264.                                    | Burton 260.                                | Diven 253.   | Flachsmann 301.                |
| Bendix Aviation<br>Corp. 327.                  | Butler jr. 329.                            | Dobrescu 321.  | Flower 253.                    |
| Benin 353.                                     | Butt 331.                                  | Dormaer, van 369.  | Fogel (Vogel) 324.             |
| Benson 356.                                    | Calbrera 260.                              | Doumani 265.   | Forst 322.                     |
| Boreshnoi [251].                               | Cady 359.                                  | Drake 336.   | Foster 312.                    |
| Berg 323.                                      | Calderbank 268.                            | Drosdow 249.   | Foulon 348.                    |
| Berger [318].                                  | Capdevielle 353.                           | Dshlepow 253.  | Fox 254.                       |
| Berinzaghi 294.                                | Carlfors Aktiebolag<br>352.                | Duffield 253.  | Frank, F. C. 260.              |
| Bernfeld 290.                                  | Cash 353.                                  | Dumanski 300.  | Frank, R. 271.                 |
| Besborodow 249.                                | Challin 340.                               | Dupont [353].  | Fraser [250].                  |
| Betechtinn 264.                                | Chastel 253.                               | Du Pont de Ne-<br>mours, E. I.,<br>& Co. 344. 345. 349.              | Frear [330].                   |
| Bick 294.                                      | Christiansen 356.                          | Dumais 253.  | Freyberg, J. 336.              |
| Biedeback 311.                                 | Ciba Akt.-Ges. 325.<br>335. 344. 345. 348. | Friend [251].  | Freyberg, W. 336.              |

Haber 275.  
Hadath [256].  
Hächler 332.  
Hague 339.

Hahn 303.  
 Hale 307.  
 Halford 270.  
 Halliday [349].  
 Halswick 355.  
 Hancock 337.  
 Hauselmann 318.  
 Hanson 253.  
 Harrison, G. R. [324].  
 Harrison, W. N. 331.  
 Hart 367.  
 Hartmann 268, 285.  
 Hartsough 262.  
 Hartwig 350.  
 Haryel Research Corp. 350.  
 Hauser 209.  
 Hayward 252.  
 Heimbüchel 332.  
 Heindze 259.  
 Heilmann 364.  
 Heinsen 310.  
 Heib [311].  
 Heferich 294.  
 Hempel 339.  
 Hemptinne, de 207.  
 Henisch [325].  
 Henkel [318].  
 Henneberg 307.  
 Henricke 314.  
 Henschel 268.  
 Herman 270.  
 Hermetikkindustriens Laboratorium 357.  
 Heroldendi 321.  
 Hess 310.  
 Hesse 277, 278.  
 Heuborger 341.  
 Hill 358.  
 Hirt 321.  
 Hixson 321.  
 Hjort 324.  
 Hoagland [308].  
 Hoch 282.  
 Hoehn 350.  
 Hoffmann 311.  
 Hoffmann-Ja. Roche, F., & Co., Akt.-Ges. 315, 316.  
 Holdermann 249.  
 Hont, J' 270.  
 Hopkins 314.  
 Houphart 350.  
 Hoyle 254.  
 Hürlmann 354.  
 Hüttenbain 263.  
 Huff jr. 339.  
 Iglauer 322.  
 Imperial Chemical Industries Ltd. 334, 335, 343, 347, 362.  
 Imschonetzki 303.  
 Inhoffen 295, 296.  
 Iwanow 249.  
 Iwanowa 330.  
 James [256].  
 Jancke 334.  
 Janistyn 352.  
 Jansa 324.  
 Jantsch [367].  
 Jarkow 333.  
 Jarmola 303.  
 Jellinek [252].  
 Jenning 387.  
 Jennings 338.  
 Jensen 270.  
 Jessin 202.  
 Jewell 339.  
 Jirgensons 301.  
 Johnson 328.  
 Joly 336, 337.

Jones 310.  
 Jordan 251.  
 Jost 308.  
 Jovanovich 321.  
 Jummel 312.  
 Jung 300.  
 Jungers 270.  
 Jungk 370.  
 Kafka [324].  
 Karitzky 323.  
 Kautzsch 313.  
 Keldel 314.  
 Keller 356.  
 Kellogg, M. W., Co. 325.  
 Kemsley 261.  
 Kennard 336.  
 Kern 299.  
 Kesper 348.  
 Kessler [351].  
 Khan 208.  
 Killan [307].  
 Kimmig 309.  
 Kirschbaum 258.  
 Kleiber 350.  
 Kleinert 361.  
 Klimontowitsch 255.  
 Kllng 358.  
 Knoll Akt.-Ges., Chemische Fabriken 315, 317.  
 Koch 311.  
 Kodak-Pathé 370.  
 Koenigsberger [341].  
 Koestler 350.  
 Kohler 257.  
 Kohn 324.  
 Kolb [323].  
 Koljassow 333.  
 Kolkmeijer [261].  
 Kolomjetz 257.  
 Kondratjew 252.  
 Koning [336].  
 Kontorowa 261.  
 Kopf 310.  
 Korenman [324].  
 Kornilow 308.  
 Koton [311].  
 Krasnikow 333.  
 Kraus 268, 275.  
 Krause [341].  
 Krawtschenko 265.  
 Krebs & Co., Akt.-Ges. 330.  
 Krenzel 341.  
 Kretzmann 327.  
 Kring 208.  
 Krüge [256].  
 Krollpfeffer 285.  
 Kugler 339.  
 Kulkaren 350.  
 Kurssanow 273, 274.  
 Kusnetzow 329.  
 Labriola 294.  
 Lagermalm 300.  
 Lancaster Processes, Inc. 325.  
 Landermann 255.  
 Lang 322.  
 Lanin 364.  
 Latovo Akt.-Ges. 357.  
 Laure 367.  
 Lax [251].  
 Leblanc 350.  
 Le Fèvre 268.  
 Lehmann 288.  
 Lehmstedt 290.  
 Leibfried 251.  
 Leick 328.  
 Leiner 360.  
 Lepp 258.  
 Lester 282.  
 Levine 274.

Lewin 250.  
 Lewitsch 259.  
 Lidin 364.  
 Lieblich 311.  
 Lier [313].  
 Lindahl 302.  
 Lindström 252.  
 Lindvall 303.  
 Lingafelter 270.  
 Ljngane 322.  
 Ljnnell 272, 297, 298.  
 Litz 305.  
 Ljse 258.  
 Lockemann 249.  
 Loeser 310.  
 Loofbourow [324].  
 Lord [324].  
 Lüthi 353.  
 Lundin 302.  
 Luntak [302].  
 Maag, Dr. R., Akt.-Ges., Chemische Fabrik 334.  
 McAllister 322.  
 McCorkle 341.  
 McCoy 358.  
 McCullough 269.  
 Macek 257.  
 McElhinney 253.  
 MacGillavry [261].  
 McLean 330.  
 McMullen 340.  
 MacNabb 321.  
 Maecker 256.  
 Maganus 338.  
 Maier-Leibnitz 301.  
 Maitland 309.  
 Makarowa 308.  
 Mantel 365.  
 Marois 308.  
 Marschak 250.  
 Marshall 251.  
 Martin [318], 321.  
 Martraike [353].  
 Marwyck, van [307].  
 Marx 364.  
 Massey [256].  
 Mathieson Alkali Works 343.  
 Matsumae 340.  
 Maur 322.  
 Maurice 370.  
 Maxwell 262.  
 Mayo 300.  
 Meidinger 369.  
 Meisel 276.  
 Meisner 323.  
 Meissel 303.  
 Mellon 320.  
 Melnikowa 333.  
 Melstrom 277.  
 Mercier, F. 312.  
 Mercier, J. 312.  
 Mercier, P. 306.  
 Merckx 370.  
 Merrington [324].  
 Merz 324.  
 Messeri 344.  
 Metzner 354.  
 Meyenberg 311.  
 Meyer, E. 250.  
 Meyer, F. O. W. 312.  
 Meyer, G. [318].  
 Meyer, K. 314.  
 Meyer, R. 306.  
 Michailik 363.  
 Michailowa 307.  
 Mildner 288.  
 Miller [200].  
 Minkewitsch [359].  
 Mischusstin 249.  
 Misgeld 313.  
 Moeller, F. 318.  
 Moeller, T. 321.  
 Mössner 361.

Moise 350.  
 Mollère 251.  
 Monks 340.  
 Monnier 323.  
 Moosbrugger [313].  
 Morel 308.  
 Morrogh 337.  
 Mott [256].  
 Müller, G. 306.  
 Müller, R. W. [341].  
 Münster 258.  
 Mundet Cork Corp. 332.  
 Muraour [368].  
 Murguliescu 321.  
 N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij 336.  
 N. V. Phillips' Gloeilampenfabrieken 317, 328, 340, 342.  
 Nachtrieb 321.  
 Nashua Gummed and Coated Paper Co. 308.  
 National Lead Co. 358.  
 National Tank Co. 360.  
 National Technical Laboratories 323.  
 Naumowitsch 362.  
 Nekrassow 341.  
 Netz 353.  
 Neuroth 276.  
 Nicholas [367].  
 Nicholson 350.  
 Niemöller 313.  
 Nikolowski 313.  
 Nishina 340.  
 Nokes [333].  
 Nolte 328.  
 Northcott 339.  
 Nukiyama-340.  
 Nys 369.

Oel- & Chemie-Werk Akt.-Ges. 348.  
 Oreschko 362.  
 Osberg 349.  
 Ott 369.  
 Ousbey [349].  
 Partridge 261.  
 Pawlowa 255.  
 Pearl [265].  
 Pedroso 339.  
 Pekar 256.  
 Pérad [353].  
 Perdigon 311.  
 Perry, E. 299.  
 Perry, J. W. [362].  
 Peyer 314.  
 Pfeiffer, P. 287.  
 Pfeiffer, S. 320.  
 Pfell 270.  
 Philipp 249.  
 Phillips 274.  
 Pichler 364.  
 Pillot 306.  
 Pinto [369].  
 Pitin 363.  
 Pjatnitzki 265.  
 Plough 304.  
 Polaird Corp. 370.  
 Pollak [265].  
 Polynow 249.  
 Pommer 295.  
 Pope [367].  
 Porutzki 307.  
 Powell 252.  
 Pozzi-Scott 319.  
 Prichotko 267.  
 Proffitt jr. 282.  
 Pumphrey 338.

Raabe 323.  
 Rabel 249.  
 Radshabow 364.  
 Raison 293.  
 Rasskin 267.  
 Rath, G. 249.  
 Rath, H. 320.  
 Reich 284.  
 Rennie 309.  
 Retzloff 319.  
 Reynolds Metals Co. 341.  
 Richer 310.  
 Richert 303.  
 Richmond 331.  
 Rieber 276.  
 Riedel 330.  
 Ritter 352.  
 Roberts 302.  
 Rodionow 255.  
 Rodwell 364.  
 Rogers 274.  
 Roginski 250.  
 Rohrmann 325.  
 Ropp 283.  
 Rose, K. 340.  
 Rose, W. D. 371.  
 Rosenberg 256.  
 Rosenblum 319.  
 Rossi 251.  
 Roth 268.  
 Royer 291.  
 Ruben 327.  
 Rubinowicz 255.  
 Rusconi 320.

Sacland 266.  
 Sargoljanskaja 255.  
 Sanchez 320.  
 Sandor 361.  
 Sandoz Akt.-Ges. 335, 345, 346.  
 Sarx 347.  
 Saylor 336.  
 Schaefer 322.  
 Scheid 312.  
 Scheunert 309.  
 Schimank 249.  
 Schkolnik 308.  
 Schmeiser 301.  
 Schmidt, T. 285.  
 Schmidt, H. W. 334.  
 Schmitthenner 354.  
 Schneider 353.  
 Schneider 269.  
 Schnorrenberg 285.  
 Schön 312.  
 Schönbögen 312.  
 Schöpf 276.  
 Schou 357.  
 Schultz 313.  
 Schwalger 301.  
 Schwartz, A. M. [362].  
 Schwartz, H. A. 338.  
 Schwarz 300.  
 Schwizerische Milchkommission und Verlags-AG. Thun [357].  
 Scott, N. D. 274.  
 Scott, T. 353.  
 Seagram, J. E., & Sons, Inc. 354.  
 Segura 350.  
 Sester 312.  
 Seufferheld 334.  
 Severin 250.  
 Shaffer 270.  
 Shdanow 260.  
 Sheehnn 338.  
 Short 320.  
 Shull 260.  
 Siegbahn 252.  
 Siegel 309.  
 Simpson 353.  
 Sinclair Refining Co. 342.

# Chemisches Zentralblatt

## Mitteilung an unsere Abonnenten

Am 9. Dezember 1949 wurde die Vereinigung der beiden Chemischen Zentralblätter des Akademie-Verlags und des Verlags Chemie, sowie die Herausgabe im Auftrage der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen und der Gesellschaft Deutscher Chemiker beschlossen.

Das Chemische Zentralblatt soll künftig wieder, wie in den vergangenen 120 Jahren seines Bestehens, wöchentlich erscheinen. Da zur Zeit des Beschlusses bereits die ersten Hefte des Jahrgangs 1950 im Satz vorlagen, und bei einer so umfangreichen Informationsarbeit, sowie im Hinblick auf die Einhaltung der Herausgabetermine wie bisher rechtzeitig vorausgeplant werden muß, ist es erst ab 1. April möglich, den Wünschen der Wissenschaftler und Praktiker auf dem Gebiete der Chemie entsprechend, das wöchentliche Erscheinen einzuführen. Bis zu diesem Termin werden in etwas verstärkterem Umfange noch Doppelhefte herausgegeben werden.

Alle in den Kriegs- und Nachkriegsjahrgängen veröffentlichten und im Chemischen Zentralblatt noch nicht berücksichtigten Arbeiten werden in den Ergänzungsbänden der Jahrgänge 1946, 1947, 1948 und 1949 berücksichtigt werden, um den Jahrgang 1950 nicht mit altem Berichterstattungsstoff zu überlasten. Der Jahrgang 1950 soll möglichst nur die alleraktuellste Patent-, Zeitschriften- und Buchliteratur berücksichtigen.

Die in Aussicht gestellte und angestrebte Vollständigkeit der Berichterstattung wird sich nicht sofort erreichen lassen, da die Beschaffung ausländischer Zeitschriften- und Patentliteratur eine mühevollen Arbeit erfordert.

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Der Herausgeber

Prof. Dr. Maximilian Pflücke

# Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 5/6

1./8. Februar

## Geschichte der Chemie.

**K. Philipp, Otto Hahn 70 Jahre.** Würdigung der Arbeiten OTTO HAHN'S über Auf-  
findung u. Isolierung radioakt. Substanzen u. bes. über Spaltung des U-Kerns anlässlich  
seines 70. Geburtstages. (Physikal. Bl. 5. 129—31. 1949. Freiburg/Br.) G. SCHMIDT. 1

**W. Ziegelmayr, Arthur Scheunert 70 Jahre alt.** Würdigung der wissenschaftlichen  
Arbeit SCHEUNERT'S auf dem Gebiet der Ernährungsphysiologie. (Ernähr. u. Verpfleg. 1.  
85—70. April/Juni 1949.) EBERLE. 1

**K. Holdermann, Carl Bosch und die Naturwissenschaft.** Würdigung der Persönlichkeit  
u. des Lebenswerkes von CARL BOSCH, der am 27. August 1949 das Alter von 75 Jahren  
erreicht hätte. (Naturwiss. 36. 161—65. 1949. [ausg. Aug.]) SPEER. 1

**Je. Mischusstin, Das Mitglied der Akademie Boris Lawrentjewitsch Issatschenko.** An-  
lässlich seines am 17. 11. 1948 erfolgten Todes werden die Arbeiten von ISSATSCHENKO  
auf dem Gebiete der allg. Mikrobiologie gewürdigt. (Почвоведение [Bodenkunde] 1949.  
183—84. März.) JACOB. 1

**N. Ss. Drosdow, Kurze Übersicht über die wissenschaftliche Tätigkeit von Prof. I. A. Smo-  
rodinzew (1881—1946).** Hauptgebiete seiner Unterss. waren N-Extraktstoffe, Enzymologie  
u. Chemotherapie. Verzeichnis der wichtigsten Veröffentlichungen. (Журнал Общей  
Химии [J. allg. Chem.] 19 (81). 200—03. Jan. 1949.) LEVTAJ. 1

**Arthur H. Compton, Joyce Clennam Stearns 1893—1948.** Nachruf auf den am 11. 6. 1948  
verstorbenen amerikan. Physiker u. kurze Würdigung seiner Arbeiten auf dem Gebiet  
des Magnetismus u. der kosm. Strahlung. (Science [New York] 109. 43. 14/1. 1949. St. Louis,  
Washington Univ.) B. REUTER. 1

**Georg Lockemann, Robert Wilhelm Bunsen. Zu seinem 50. Todestag am 16. August 1899.**  
Veröffentlichung des Kapitels „BUNSEN als Persönlichkeit“ aus der BUNSEN-Biographie  
des Vf. (Wissenschaftliche Verlagsanstalt m. b. H., Stuttgart) anlässlich des 50. Todes-  
tages des genannten Forschers. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89. 571—72. 12/8. 1949.)  
KEBN. 1

**B. B. Polynow, Die Rolle von W. W. Dokuschajew und W. R. Williams in Natur-  
kunde und Landwirtschaft.** Würdigung der Bedeutung u. der Verdienste der beiden russ.  
Forscher. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 19. Nr. 2. 23—37.  
Febr. 1949.) KLEVER. 1

**H. Schimank, Georg Christoph Lichtenberg. Zur Erinnerung an die 150. Wiederkehr  
seines Todestages am 24. Februar.** Würdigung des Werkes LICHTENBERG'S als Deuter  
physikal. Erscheinungen. (Physikal. Bl. 5. 131—33. 1949.) G. SCHMIDT. 1

**Paul von Walden, Persönlichkeit und Leistung in den Naturwissenschaften.** Voraus-  
setzungen der Persönlichkeitsbildung an Hand von einigen Beispielen, wie WILHELM OST-  
WALD, MICHAEL FARADAY, HUMPHRY DAVY u. JUSTUS LIEBIG. (Naturwiss. Rdsch. 2.  
5—9. Jan. 1949. Tübingen.) KLEVER. 1

**Gabriele Rabel, Die Geschichte des „Cavendish“.** Abriss der Geschichte des CAVENDISH-  
Labor. in Cambridge. (Physikal. Bl. 5. 17—21. Jan. 1949. Cheveley.) B. REUTER. 2

**Gernot Rath, Die Anfänge der Mineralquellenanalyse, Eine medizinhistorische Be-  
trachtung.** (Med. Mschr. 3. 539—41. Juli 1949. Bonn.) E. BRANDT. 2

**M. A. Besborodow, D. I. Mendelejew und die Glaserzeugung.** Vf. bespricht die von  
MENDELEJEW herausgegebenen Werke über die Glasindustrie, in denen auf Grund  
wissenschaftlicher Erkenntnisse über die chem. Natur der Si-Verbb., die Kristallisation  
von Gläsern u. die Rolle der einzelnen Rohstoffe in der Glasschmelze die Technologie der  
Glaserzeugung in Übereinstimmung mit dem heutigen Stande der Wissenschaft dargelegt  
ist. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 6. Nr. 2. 13—15. Febr. 1949.) R. RICHTER. 2

**Ss. S. Iwanow, Aus der Vergangenheit der russischen Rübenzuckerfabrikation.** 1. Be-  
schreibung der ersten russ. Zuckerfabrik von Aljabjewsk (gegr. 1802). Bes. wird die  
Reinigung des Saftes mit Kalkmilch hervorgehoben gegenüber der Fabrik von ACHARD  
(Asche u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u. LAMPADIUS (Ochsenblut). — 2. Nach Vf. hat ALEXEI FEDOSSJEJEW

etwa 1851—1853 durch Zufall die Möglichkeit entdeckt, Zucker auf Kristallkorn zu kochen. Es wird daher die Priorität für FEDOSSEJEW vor dem Deutschen WALKHOFF (1853) beansprucht. — 3. Bericht über MENDELEJEWS Tätigkeit auf dem Gebiete der Zuckerindustrie. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 23. Nr. 6. 11—17. Juni 1949. Leningrad, Inst. der Nahrungsmittelindustrie.) KRAFT. 2

Hans Falkenhagen, Die Naturwissenschaft in Lebensbildern großer Forscher. Zürich: Hirzel. 1949. (224 S.) 8°. DM 10,—.

Charles G. Fraser, Half-hours with great scientists: the story of physics. London: Chapman & H. 1948. (528 S. m. Abb.) s 36,—.

Charles Singer, The Earliest Chemical Industry: an Essay in the Historical Relations of Economics and Technology illustrated from the Alum Trade. London: Folio Society. 1948. (XVIII + 337 S.) 6°

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Erwin Meyer und Hans Severin, *Über einige Demonstrationsversuche mit elektromagnetischen Zentimeterwellen*. Übersicht über einige im Rahmen einer Vorlesung gemachte Verss. mit cm-Wellen über die Ausbreitung elektromagnet. Wellen. Als Sender dient ein tonfrequent modulierte 10 cm-Magnetron. Die Empfangsanlage u. Anzeigevorr. besteht aus Detektor, NF-Verstärker u. Oscillograph. Die beschriebenen Experimente betreffen Schwingbereiche des Magnetronsenders, Nah- u. Fernfeld eines HERTZschen Dipols, das Strahlungsfeld eines magnet. Dipols, Eig. elektr. u. magnet. Empfänger, stehende Wellen in Luft u. im Dielektrikum, einen absorbierenden Wandabschluß, sowie den schrägen Einfall ebener elektromagnet. Wellen auf eine leitende Ebene u. schließlich die Hohlraumleiter. (Z. Physik 126. 711—20. 1949. Göttingen, Univ., III. Physikal. Inst.) SPEER. 6

J. H. Burgoyne und N. Thomas, *Wirkungen sehr kleiner fester Teilchen auf die Ausbreitung von Flammen*. Die Teilchen werden in das Brennstoff-Luft-Gemisch eingeführt, indem die Luft oder nur ihr N<sub>2</sub>-Bestandteil vor dem Mischen durch einen Lichtbogen geleitet wird, der zwischen Metallelektroden brennt. Die Mischung wird dann in ein langes, senkrecht Glasrohr (Durchmesser ca. 5 cm) zur Messung der Zündgrenzen geleitet. Wenn der Lichtbogen in Betrieb ist, wird die untere Zündgrenze (bei Aufwärtsausbreitung) für H<sub>2</sub> in Luft von 4 auf 3,5% u. für Äthylen (I) von 3,4 auf 2,7% herabgesetzt. Die Fe-Konz. in I-Luft-Gemischen beträgt ca. 10<sup>-2</sup> Gew.-%. Die Teilchen sind Fe-Oxyd von der Größenordnung 300—500 Å im Durchmesser. Spektroskop. Beobachtungen der stationären I-Luftflamme zeigen, daß bei Verwendung von Fe-Elektroden gewisse Fe-Linien hoher Anregung bei ca. 3000 Å nur im inneren Flammenkegel auftreten. Mit Cu-Elektroden werden CN-Banden erhalten. (Nature [London] 163. 765—66. 14/5. 1949. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol.) FREIWALD. 28

W. I. Lewin und Ss. Ss. Roginski, *Kinetik von Kontaktreaktionen*. 1. Mitt. *Prozesse an homogenen Oberflächen*. Die durch die letzten experimentellen Ergebnisse bewirkte veränderte Betrachtung der heterogenen katalyt. Rkk. wird diskutiert u. eine Theorie der Geschwindigkeit der Kontaktprozesse an homogenen Oberflächen entwickelt. Für die Prozesse, deren Gesetzmäßigkeiten durch die Bewegung der Atome u. Moll. als Ganzes bestimmt sind, werden die mathemat. Gleichungen für die Geschwindigkeit u. Konz. der akt. Komplexe abgeleitet. Je nach Art der an der Oberfläche adsorbierten Stoffe, die mit der Volumenphase im Gleichgewicht stehen oder nicht, werden 3 typ. Fälle unterschieden: 1. Zwischen den adsorbierten Teilchen u. denen des Vol. herrscht Gleichgewicht. 2. An der Oberfläche gibt es keine mit dem Gas oder der Lsg. im Gleichgewicht stehenden Teilchen. 3. An der Oberfläche existieren Teilchen von Zwischenprod. im Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen. Hierbei wird bei 1 die in der Kinetik der Kontakt-Rkk. bisher nicht berücksichtigte Möglichkeit der Reaktionsselbstvergiftung unter Beteiligung eines Stoffes formelmäßig erfaßt. Die Gesetzmäßigkeiten der Kontaktvergiftung durch Blockierung werden abgeleitet u. in Gleichungen für die Vergiftung durch Rk.- u. Zwischenprod. ausgedrückt. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 134—43. März/April. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 31

A. N. Frumkin, *Adsorptions- und Oxydationsprozesse*. Zusammenfassender Vortrag über einige Besonderheiten bei Adsorptionsprozessen unter Beteiligung von O<sub>2</sub>, über die Beziehungen zwischen den Adsorptionseigg. der Adsorbenten u. dem Oxydoreduktionspotential u. über den Einfl. von Oxydationsprozessen auf die Eigg. der Adsorbenten unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten des KARPOW-Instituts. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 9—21. Febr. 1949. Moskau.) LEBTAG. 31

Bugard, *Die Ultraschallwellen. Ihre Anwendungsmöglichkeiten*. Zusammenfassende Darst. über Ultraschallwellen. Behandelt werden: Erzeugung von Ultraschall, Ultra-

schallsirene, Ausbreitung, ponderomotor., physikal.-chem. u. biol. Wirkungen, Lichtbeugung, Werkstoffprüfung, Entgasung u. anderes. (Atomes 1949. 199–206. Juni.) FUCHS. 60

J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (VIII + 1896 S.) DM 36.—

R. G. Austen, Aids to Physical Chemistry. 2nd ed. London: Baillière, Tindall and Cox. 1949. (444 S.) 7 s. 6d.

P. P. Budnikow und A. Ss. Bereshnoi, Reaktionen in festen Phasen. M. Promstrolsdat. 1949. (88 S.) 5 Rbl. 65 Kop. [in russ. Sprache.]

J. Newton Friend, Textbook of Physical Chemistry. 2nd ed. London: Charles Griffin & Co. 1948. (XV + 566 S.) s 42.—

### A<sub>1</sub>. Atombausteine. Atome. Moleküle.

P. Jordan, *Wann wird die Physik abgeschlossen sein?* Lediglich Ausschnitte der Physik, die in bestimmter Weise hinsichtlich der von ihnen einbezogenen Probleme umgrenzt sind, können zu einem Abschluß kommen, der für weitere Grundlagenforschung keine Möglichkeiten mehr offen läßt. Als Beispiel hierfür werden die Gesetze der Quantenmechanik angeführt. Durch die Elementarlängenphysik erfährt die teilweise abgeschlossene Atomphysik für physikal. Gebilde in Abmessungen unterhalb der Elementarlänge eine wesentliche Ergänzung. Nach HEISENBERG wird die Elementarlänge als ein Maß für die Energie- u. Impulsumsetzung gedeutet, welches überschritten werden muß, damit die Elementarlängeneffekte (wie z. B. Explosionsschauer) verwirklicht werden können. (Physikal. Bl. 5. 101—07. 1949. Hamburg, Univ.) G. SCHMIDT. 80

R. Becker und G. Leibfried, *Zur Methode der Quantisierung von Wellengleichungen.* Ausgehend von der Wellenfunktion der klass. Theorie, z. B. für Kathodenstrahlen, wird in der vorliegenden Arbeit der Übergang zur Quantenmechanik so vollzogen, daß den Wellenfunktionen Matrizen bzw. Operatoren zugeordnet werden. Aus diesen Operatoren wird ein HILBERTScher Raum aufgebaut, wobei als seine Basisvektoren die Eigenvektoren der Operatoren aufgefaßt werden. Nach Durchführung der Quantisierung, einmal im endlichen Vol., dann ohne Normierungsvol., werden die entsprechenden SCHRÖDINGER-Gleichungen für die Elemente des HILBERT-Raumes aufgestellt. Abschließend wird die Anwendung des Verf. auf mehrere Wellengleichungen angedeutet. Der Vorteil des angegebenen Verf., das naturgemäß keine grundsätzlich neuen Ergebnisse liefern kann, liegt in der anschaulicheren Handhabung des HILBERT-Raumes gegenüber dem äquivalenten Matrizenschema. (Z. Physik 125. 347—58. 1949.) SPEER. 80

B. Tuschek, *Zum analytischen Verhalten Schrödingerscher Wellenfunktionen.* Die SCHRÖDINGERSche Fassung der Quantenmechanik, deren wesentlichstes Charakteristikum die Stetigkeit der Eigenfunktionen zu sein scheint, liefert unstetige Resultate, wobei z. B. an den Wirkungsquerschnitt für Stoßanregung gedacht wird, der für alle Werte der Energie unter einem bestimmten Schwellenwert verschwindet u. der bei Überschreitung des Schwellenwertes plötzlich von Null verschied. Werte annimmt. Vf. zeigt an einem einfachen Beispiel, wie Unstetigkeiten in der Parameterabhängigkeit von Wirkungsquerschnitten zustandekommen. Das für diesen Zweck gewählte Beispiel muß geschlossen integrierbar sein, um sicherzustellen, daß der SCHRÖDINGERSche Formalismus allein u. nicht erst mit Hilfe eines Näherungsverf. die erwarteten Unstetigkeiten zustandebringt. Bei der Durchführung einer Näherungsrechnung sind die Stellen, an denen Unstetigkeiten zu erwarten sind, immer schon aus Energie- u. Impulsüberlegungen bekannt. (Z. Physik 125. 293—97. 1949. Glasgow.) G. SCHMIDT. 80

Gottfried Falk und Hans Marschall, *Das Schrödinger-Wellenfeld.* Vf. betrachten die SCHRÖDINGER-Theorie unter dem Gesichtspunkt einer Feldtheorie. Hauptzweck dieser Betrachtung besteht darin, die in der Theorie der Wellenfelder formulierten Erhaltungssätze für den speziellen Fall des SCHRÖDINGER-Feldes zu untersuchen. (Z. Naturforsch. 4a. 131—36. Mai 1949. Marburg, Inst. für Struktur der Materie.) G. SCHMIDT. 80

Bruno Rossi, *Deutung der in kosmischen Strahlen vor sich gehenden Erscheinungen.* Wiedergabe der C. 1949. II. 1045 referierten Arbeit mit ergänzenden Bemerkungen über russ. Veröffentlichungen zu diesem Thema. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 38. 222—91. Juni 1949.) KLEVER. 85

Gert Molière, *Zur Theorie der Luftschauer. Die mittleren Quadrate der räumlichen und Winkelablenkung.* (Vgl. C. 1942. I. 2745) Beim Eindringen eines genügend energiereichen Elektrons oder Lichtquants in Materie entsteht eine Kaskade von vielen Elektronen u. Lichtquanten. Die wichtigste Erscheinung dieser Art stellen die ausgedehnten Luftschauer dar, die von energiereicher kosm. Strahlung in der Atmosphäre erzeugt werden. Daneben werden kleine, z. B. in Pb ausgelöste Kaskaden in der WILSON-Kammer beobachtet.

Zur quantitativen Deutung der Experimente berechnet Vf. die auf Vielfachstreuung beruhenden mittleren Quadrate der Winkel- u. räumlichen Ablenkung der Schauerteilchen auf Grund eines direkt anschaulichen Verfahrens. Den Rechnungen liegt zunächst die Annahme kleiner elementarer Streuwinkel (Vielfachstreuung) zugrunde, jedoch mit nachträglicher Berücksichtigung des Einfl. der Einfachstreuung. Von der Kaskadentheorie benutzt Vf. nur einige Ergebnisse u. greift im übrigen direkt auf die BETHE-HEITLERschen Formeln für die Bremsstrahlung u. Paarerzeugung zurück. Als wesentlichstes Ergebnis wird eine um ca. einen Faktor 3 größere räumliche Ausdehnung des Schauers gefunden. Zu der Annahme, daß der Schauer in seinen Außenbereichen von harter Strahlung (Mesonen) begleitet sei, liegt kein Grund mehr vor. (Z. Physik 125. 250—68. 1949. Hechingen, KWI für Phys.) G. SCHMIDT. 85

D. W. Skobelzyn, *Über den Gang der „Korrelationskurve“ der Auger-Schauer auf große Entfernungen*. Registrierung der Koinzidenzen in zwei Zählergruppen bei sehr großer Entfernung voneinander. Es zeigt sich, daß die Koinzidenzen nicht dem allg. Bilde der Kaskadenschauer (AUGER) entsprechen. Die Berechnungen sind ziemlich kompliziert, so daß verschied. Ungenauigkeiten der Kaskadentheorie das Resultat beeinflussen können, bes. bei der Bewertung des Schauerradius. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 255—58. 11/7. 1949.) G. SCHMIDT. 85

W. N. Kondratjew, *Energetische Niveaus der Atomkerne*. Ausführliche zusammenfassende Übersicht mit einer tabellar. Zusammenstellung der energet. Kernniveaus sämtlicher Elemente mit den dazugehörigen Kernreaktionen. — 259 Literaturangaben. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 38. 153—221. Juni 1949.) KLEVER. 90

Kai Siegbahn und Gunnar Lindström, *Magnetische Momente von Deuterium 2, Lithium 7 und Fluor 19*. Vff. konstruieren einen App. zur Präzisionsbest. der magnet. Momente der Kerne unter Benutzung der magnet. Resonanzabsorptionsmethode. Besondere Sorgfalt wurde auf die Erzielung eines ausgedehnteren homogenen magnet. Feldes gelegt. Im Magnetfeld werden 2 extrem homogene Stellen gefunden, an denen die Resonanzabsorption gleichzeitig untersucht werden kann, u. zwar eine Stelle für das Proton, die andere für das unbekannt magnet. Moment. Die Homogenität entspricht einer Linienbreite an den beiden Stellen von ca. 0,1 Gauß. Wird das Protonenmoment als Einheit benutzt, so werden folgende magnet. Momente erhalten: für <sup>2</sup>D: 0,3070183 ± 0,0000015; für <sup>7</sup>Li: 1,165833 ± 0,000050; für <sup>19</sup>F: 0,940934 ± 0,000015. (Nature [London] 163. 211. 5/2. 1949. Stockholm, Nobel Inst. for Phys.) G. SCHMIDT. 90

Max Born, *Elementarteilchen und das Reziprozitätsprinzip*. Die Auffindung verschied. Arten von Mesonen mit Ruhmassen, die sich über einen weiten Bereich erstrecken, ruft eine grundlegende Änderung in der Lsg. des Problems der Elementarteilchen hervor. Es ist künftigt mit einer sehr großen, wahrscheinlich mit einer unendlichen Anzahl von Teilchen mit verschied. Ruhmassen zu rechnen, von denen die meisten instabil sind, während einige eine lange Lebensdauer besitzen. Solange nur eine kleine Anzahl von Teilchen (Elektron, Proton, Neutron, Yukawa-Meson) vorhanden war, konnte jedes dieser Teilchen getrennt behandelt u. durch Wellengleichungen gemäß den mehr oder weniger bekannten Eigg. (Ruhmasse, Spin) beschrieben werden. Dieses Verf. erweist sich als unzulänglich bei der Behandlung der Frage der Wechselbeziehungen der Teilchen u. bes. ihrer Ruhmassen. Es wird eine Ausschau auf die Theorie gehalten, die erst nach Vorliegen weiteren experimentellen Materials aufgestellt werden kann. (Nature [London] 163. 207—08. 5/2. 1949. Edinburgh, Univ., Dep. of mathemat. Phys.) G. SCHMIDT. 100

Keith Brueckner, Walter Hartsough, Evans Hayward und Wilson M. Powell, *Über die Streuung von Protonen durch Neutronen bei 90 MeV*. Es werden die Ergebnisse experimenteller Unters. über die Winkelverteilung gestreuter Protonen bei Energien bis zu 90 MeV mitgeteilt, während die bisherigen Beobachtungen nur bis zu 15 MeV reichten. Es wurde das 184 in.-Cyclotron in Verb. mit einer H<sub>2</sub>-gefüllten WILSON-Kammer verwendet. Die alten Unters. hatten eine isotrope Streuung im Massenmittelpunkt ergeben. Dagegen waren starke Veränderungen zu erwarten, wenn die DE BROGLIE-Wellenlänge der Neutronen kleiner als die Reichweite der Kernkräfte wurde. Es wurden Winkel- u. Energieverteilung gemessen, während in Parallelvers. HADLEY mit Zählrohren arbeitete (C. 1949. I. 1201). Der Neutronenstrahl wurde mittels einer Paraffinblende auf 16 mm Durchmesser gebündelt. Beobachtet wurde im Winkelbereich 0—84° in dem Energieintervall 40 bis 90 MeV. Als Ergebnis wird festgestellt, daß die Streuung im Massenmittelpunkt nicht isotrop ist u. bei Winkeln bis 90° nicht symm. bleibt, was bei geringeren Neutronenenergien falsch erkannt wurde. Weiterhin muß aus dem geradlinigen Teil des Protonenstrahls geschlossen werden, daß zwischen Neutron u. Proton ein gewisser Ladungsaustausch stattfindet. (Physic. Rev. [2] 75. 555—64. 15/2. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California.) SPEER. 100

R. Batchelor, J. S. Eppstein, B. H. Flowers und A. Whittaker, *Einfang langsamer Neutronen in Helium*. Der Wirkungsquerschnitt für den Einfang therm. Neutronen in He gemäß der Rk.  ${}^3\text{He} + n \rightarrow {}^3\text{H} + p + 750 \text{ keV}$  wird relativ zu der gleichen Rk. in N gemessen:  ${}^{14}\text{N} + n \rightarrow {}^{14}\text{C} + p + 600 \text{ keV}$ . Die Meth. der Vff. vergleicht die Anzahl der Ausschläge, die in einer Ionisationskammer erzeugt worden sind. Die Kammer wird abwechselnd mit atmosphär. He, das  $1,2 \cdot 10^{-8}$  Teile  ${}^3\text{He}$  enthält, u. Ar, das geringe Beimengungen von N enthält, gefüllt. Das Gas wird mit therm. Neutronen ( $10^5$  Neutronen/cm<sup>2</sup>/Sek.) bestrahlt. Für den Wirkungsquerschnitt von  ${}^3\text{He}$  ergibt sich ein Mittelwert von  $(3,700 \pm 250) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Falls noch ein N-Geh. von maximal  $10^{-4}$  Teilen vorhanden ist, würde der oben angegebene Wert um ca. 6% zu hoch liegen. (Nature [London] 163. 211—12. 5/2. 1949. Harwell, Didcot, Atomic Energy Res. Establishment.) G. SCHMIDT. 100

J. McElhinney, A. O. Hanson, R. A. Becker, R. B. Duffield und B. C. Diven, *Schwellenwerte für verschiedene Kernphotoreaktionen*. BALDWIN u. KOCH haben schon 1943 mit Hilfe eines 22 MeV-Betatrons die Schwellenwerte einiger Elemente für die Kernphoto-Rk. ( $\gamma, n$ ) bestimmen können (C. 1945. II. 942). Vff. dehnen diese Unterss. mit einem Betatron gleicher u. genau bestimmbarer Höchstenergie auf 23 Photo-Rkk. aus, u. zwar ( $\gamma, n$ ) bzw. ( $\gamma, p$ ) bei den Elementen H, Be, Li, C, N, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Fe, Cu, Br, Sb, J, Ta, Bi. Es zeigte sich, daß die einzelnen Anregungskurven in der Nähe der Schwellenwerte qualitativ einen außerordentlich ähnlichen Verlauf haben mit Ausnahme der Rk.  ${}^{181}\text{Ta}(\gamma, n)$   ${}^{180}\text{Ta}$ . Diese Kurve besitzt bei 18 MeV einen plötzlichen Knick in die Horizontale, d. h. von hier ab ruft eine Steigerung der Röntgenstrahlenergie keine Steigerung der  $\beta^-$ -Aktivität mehr hervor. Als Erklärung wird der verminderte Wirkungsquerschnitt oberhalb der krit. Energie angegeben. Die beobachteten Schwellenwerte selbst zeigen mit den aus dem Packungsanteil bzw. den Bindungsenergien berechneten Werten Übereinstimmung bei Abweichungen bis höchstens 15%. (Physic. Rev. [2] 75. 542—54. 15/2. 1949. Champaign, Ill., Univ., Phys. Res. Labor.) SPEER. 103

B. Ss. Dshelepov, *Über radioaktive Kerne vom Typus  ${}^{2Z-1}_Z M$* . Die Gesetzmäßigkeiten der radioakt. Kerne vom Typ  ${}^{2Z-1}_Z M$  werden untersucht. Das Zerfallsschema dieser Kerne läßt sich voraussagen. Die Auswertung eines experimentellen Materials von über 280 radioakt. Kernen, für die die Halbwertszeiten, die oberen Grenzen der  $\beta$ -Spektren u. die Energien der  $\gamma$ -Strahlen vorliegen, liefert folgende Schlüsse: 1. Alle Kerne vom Typ  ${}^{2Z-1}_Z M$  zerfallen unter Abgabe von Positronen. 2. Der  $\beta$ -Zerfall dieser Kerne ist ein erlaubter Übergang auf das Grundniveau des resultierenden Kernes. 3. Der  $\beta$ -Zerfall auf das Grundniveau wird nicht von  $\gamma$ -Strahlung begleitet. 4. Das  $\beta$ -Spektr. des Überganges auf den Grundzustand folgt der FERMI-Formel. 5. Die Formeln für die Energie des  $\beta$ -Zerfalls, für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit eines K-Einfangs zur Abgabe von Positronen, für die Halbwertszeit, den Wirkungsquerschnitt des  $\beta$ -Zerfalls sowie für die Kernmassen lassen sich aufstellen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 361—82. Mai 1949. Radium-Inst. Akad. der Wiss. der UdSSR.)

G. SCHMIDT. 103

Raymond Chastel und Pierre Süe, *Über die Entdeckung eigentümlicher Bahnsuren, die durch  $\beta$ -Strahlen in lichtempfindlichen Emulsionen hervorgerufen werden und einige weitere photographische Phänomene*. Vff. lassen punktförmige  $\beta$ -Strahlenquellen, z. B.  ${}^{60}\text{Co}$ ,  ${}^{137}\text{Cs}$ ,  ${}^{90}\text{K}$ ,  ${}^{76}\text{As}$  oder Ra E, auf silberreiche Elektronenplatten einwirken. Sie beobachten dabei eigenartige Kornanhäufungen am Ende der Bahnsuren speziell an der Grenzfläche Glas-Emulsion u. bei Verwendung feiner Spitzen zur Strahlenübertragung eine als Abrasionseffekt bezeichnete Erscheinung. Es wird festgestellt, daß Spezialemulsionen, wie Ilford C 2 u. Eastman Kodak NTB diese Erscheinung wohl erkennen, jedoch nicht quantitativ auswerten lassen, so daß eine Verbesserung der Elektronenplatten erwünscht wäre. (Sci. Ind. fotogr. [2] 20. 81—84. März 1949. Paris, Coll. de France, Labor. de Chimie nucléaire.) W. GÜNTHER. 103

H. R. Allan und Christiane A. Wilkinson, *Die Verwandlung von Magnesium, Aluminium und Silicium durch Deuteronen*. Mg, Al u. Si wurden mit Deuteronen der Energie zwischen 700 u. 1000 keV bombardiert u. die dabei emittierten Protonen studiert. Die Q-Werte dieser ( $d, p$ )-Rkk. wurden genau bestimmt. Beobachtungen der in den Schichten erzeugten Radioaktivität u. Vgl. mit Q-Werten in analogen Kernen gestatten die Zuweisungen zu Isotopen. Der Ertrag der Protonengruppe aus  ${}^{25}\text{Mg}(d, p)$   ${}^{26}\text{Mg}^*$  zeigt eine Resonanz bei einer bombardierenden Spannung von 955 kV ebenso wie der Ertrag von radioakt.  ${}^{26}\text{Al}$ , das in der Rk.  ${}^{25}\text{Mg}(d, n)$   ${}^{26}\text{Al}$  gebildet wird. Dieses zeigt ein Resonanzniveau in  ${}^{27}\text{Al}$  bei einer Anregungsenergie von 17 MeV an. Die maximale Energie der  $\beta^+$ -Strahlen von  ${}^{26}\text{Al}$  wurde zu 2,8 MeV gemessen. Die erhaltenen Q-Werte führen zu Kernmassenwerten, die aber nicht in befriedigender Übereinstimmung mit den veröffent-

lichten Q-Werten für gewisse andere Rkk. stehen. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 194. 132—45. 28/7. 1948. Cambridge, Univ., Trinity Coll. u. Newnham Coll.) HERFORTH. 103

H. R. Allan, Christiane A. Wilkinson, W. E. Burcham und C. D. Curling, *Zertrümmerung der getrennten Isotopen von Magnesium durch Deuteronen*. In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. vorst. Ref.) werden getrennte Isotopen mit Deuteronen beschossen. Protonengruppen werden bei Schichten von Mg 24, 25 u. 26, die auf Stahl niedergeschlagen worden sind, beobachtet. Die Energie der Deuteronen beträgt 930 keV, die Protonen werden unter rechtem Winkel zum einfallenden Bündel beobachtet. Die bei <sup>24</sup>Mg festgestellten Protonengruppen sind die gleichen bzgl. Reichweite u. relativer Intensität wie bei gewöhnlichen Mg-Schichten. Neben dem 5,03 MeV-Wert werden 2 weitere angeregte Zustände beim <sup>25</sup>Mg bei 0,58 u. 0,98 MeV gefunden. Der Umwandlung liegt die Rk. <sup>24</sup>Mg (d, p) <sup>25</sup>Mg zugrunde. Die bei <sup>25</sup>Mg beobachteten Protonengruppen scheinen von Verunreinigungen durch <sup>24</sup>Mg herzurühren. Die bei der Umwandlung <sup>26</sup>Mg (d, p) <sup>26</sup>Mg erwartete Protonengruppe von 35 cm Reichweite konnte nicht festgestellt werden. Die bei <sup>26</sup>Mg beobachtete Protonengruppe von 32 cm Reichweite liefert einen  $4,21 \pm 0,1$  MeV-Wert für die Rk. <sup>26</sup>Mg (d, p) <sup>27</sup>Mg. Die getrennten Schichten konnten auch zur Bestätigung der Rk. <sup>26</sup>Mg (d, α) <sup>24</sup>Na benutzt werden. Die 15 Stdn.-Aktivität von <sup>24</sup>Na wird beobachtet u. folgt aus der <sup>26</sup>Mg-Schicht nach Deuteronenbeschießung, während die Aktivität dieser Komponente aus <sup>24</sup>Mg- u. <sup>25</sup>Mg-Schichten mindestens 10mal geringer ist. (Nature [London] 163. 210. 5/2. 1949. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol.; Cambridge, Cavendish Labor.) G. SCHMIDT. 103

H. J. Emeléus, *Einige neuere Fortschritte in der Radiochemie*. Zusammenfassender Bericht über die Entw. der Radiochemie seit der Entdeckung der Ursplattung unter besonderer Berücksichtigung der Probleme der chem. Trennung der Spaltprodd. von U u. anderen spaltbaren Elementen, der Einreihung der vielen neuen radioakt. Isotope der schweren Elemente in die Modifikationen der klass. Zerfallsreihen u. der Unters. der Chemie der neuen Transurane sowie der Elemente mit den Kernladungszahlen 87, 85, 61 u. 43. (Nature [London] 163. 624—26. 23/4. 1949.) G. SCHMIDT. 104

L. Tordai, *Die Aufgabe der Radiochemie*. Zusammenfassender Bericht des Aufgabenbereiches der Radiochemie, der sich über die Mikroanalyse, die Verwendung von Spurenelementen im Organismus u. bei anorgan. Prozessen, die radioakt. Nachweismethoden sowie über gesundheitsphysikal. Prüfungen erstreckt. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 20. 313—17. Juli 1949. Durham, Univ., Londonderry Laborr. für Radiochem.) G. SCHMIDT. 104

John Fox, *Wirtschaftliche Ausblicke der Atomenergie*. Aus der Notwendigkeit der Beschaffung wirtschaftlich günstiger Energiequellen u. unter Berücksichtigung der beschränkten Reserven an Kohle, Öl u. Gas wird auf das Wirtschaftspröblem bei Verwendung der Atomenergie verwiesen. Neben den hohen Gestehungskosten für den Bau von Atomkraftwerken sind bei Behandlung dieser Frage für England bes. die höheren laufenden Kosten für die Einfuhr u. den langen Transportweg der U- u. Th-Erze ausschlaggebend. (Refractories J. 25. 242—45. Juli 1949.) G. SCHMIDT. 104

Robert F. Bacher, *Forschung und Entwicklung der Atomenergie*. Vf. berichtet über den Organisationsplan der Atomenergiekommission (US AEC). Die Hauptaufgabe der Kommission besteht in der Beschaffung der Rohstoffe, der Erzeugung von Spaltprodd. u. deren Verwertung. Zum augenblicklichen Aufgabenbereich gehören ferner: die Trennung des U-Isotopen durch elektromagnet. Methoden, die Kondensation von <sup>3</sup>He, Best. der magnet. Momente von <sup>3</sup>H u. <sup>3</sup>He (<sup>3</sup>H: Halbwertszeit 12 Jahre, maximale Energie der β-Strahlen ca. 18 kV), die Verwendung von <sup>3</sup>H als Spurenelement für chem., medizin. u. biol. Zwecke, Unters. der Strahlungswirkungen auf lebende Zellen, weitgesteckte biol. Unterss. von der Photosynth. bis zur Verwendung der Düngemittel, Verwendung von radioakt. J in der medizin. Diagnostik usw. Auf dem Gebiet der Grundlagenforschung wurde bes. der Ursprung der Bindungskräfte des Kerns untersucht. Auf dem Gebiet der Atomergietechnik erstreckt sich das Hauptinteresse der Kommission auf die Umwandlung der bei den U-Brennern freiwerdenden Wärmeenergie in elektr. Energie sowie auf die Entw. eines beweglichen U-Brenners. Die Hoffnung auf baldige Verwirklichung dieser Probleme im techn. Maßstab wird als berechtigt angesehen. (Science [New York] 109. 2—7. 7/1. 1949. U. S. Atomic Energy Commission.) G. SCHMIDT. 104

F. Hoyle, *Sternbildung und das sich ausdehnende Universum*. Die Theorien über die Ausdehnung des Universums beruhen auf den Tatsachen, daß die Verteilung der Nebel nahezu gleichmäßig ist, u. daß eine Relation zwischen der Rotverschiebung des Gesamtspektr. eines Nebels u. seiner sichtbaren Größe besteht. Aus astrophysikal. Verss. ergeben sich weitere Postulate über die Lichtstärke, die ständige Umwandlung von H in He, die Bldg. der Nebel als Kondensationsprod. sowie über die Haufenbildg. der Nebel. Bei der Behandlung des Problems werden folgende Fälle unterschieden: Oscillator-Universa.

Universa mit kosm. Konstante Null, Universa mit kosm. Konstante ungleich Null (LEMAÎTRE-EDDINGTON-Universum u. LEMAÎTRE-Universum). Folgende Schlüsse können gezogen werden: Das sich ergebende Universum besitzt sowohl eine endlich begrenzte Vergangenheit als auch eine endliche Zukunft, durch welche die großräumlichen Eigg. unverändert bleiben müssen. Die Thermodynamik hat nur eine lokale Bedeutung. (Nature [London] 163. 196—98. 5/2. 1949. Cambridge, John's Coll.) G. SCHMIDT. 113

Ss. F. Rodionow und Je. N. Pawlowa, *Über Strahlungsemission von atmosphärischem Natrium*. Die Unters. der Strahlungsemission von atmosphär. Na ist sowohl für die allg. Probleme des Aufbaus der Atmosphäre als auch für die Erforschung der aufsteigenden Ströme der Stratosphäre, durch die das Na ird. Herkunft Höhen bis zu 80—100 km erreicht, von großer Bedeutung. Vff. wenden die photoelektr. Meth. zur Unters. des Spektr. des Himmels in der Abenddämmerung an. Die Ggw. der D-Absorptionslinie des Na bei der Dämmerung kann durch die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz des Na infolge der Dissoziation der NaCl-Moll. in niedrigen atmosphär. Schichten erklärt werden, so daß anzunehmen ist, daß Na nicht nur in größeren (60 km u. mehr) Höhen, sondern auch in beträchtlich niedrigeren Schichten vorkommt. Die Existenz einer Relation zwischen der Ursprungszahl u. der mkr. Konstanten weist darauf hin, daß die Theorie in ihrer gegenwärtigen Form weit davon entfernt ist, vollständig zu sein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 251—54. 11/7. 1949. Leningrad, Shtanow-Univ., Physik. Inst. u. Wissenschaftl. Elbrus-Expedition der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 113

A. Rubinowicz, *Die Multipolstrahlung in den Atomspektren*. Fortschrittsbericht auf dem Gebiet der multipolaren elektromagnet. Atomstrahlung. In der Hauptsache werden die opt. Spektren berücksichtigt, doch werden auch die übrigen Spektralbereiche erwähnt. Dagegen verzichtet Vf. auf die multipolare Molekülstrahlung. Bes. werden behandelt: Identifizierung der multipolaren Spektralbereiche; Methoden zur experimentellen Best. des multipolaren Charakters von Lichtquellen; ZEEMAN-Effekt bei quadrupolaren elektr. u. dipolaren magnet. Strahlungen u. deren Hyperfeinstruktur; oktopolare elektr. u. quadrupolare magnet. Strahlung. — Ausführlicher Literaturnachweis. (J. Physique Radium [8] 10. 33 D—44 D. Mai 1949.) SPEER. 114

Je. W. Sagorjanskaja, *Messung der relativen Übergangswahrscheinlichkeit von einigen Cr II-Linien und Bestimmung der Temperatur des kondensierten Funkens zwischen Stahlelektroden*. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten einiger Cr II-Linien werden im Spektr. eines Bogens zwischen Kohleelektroden mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZnO-Füllung durch Messung der relativen Intensitäten dieser Linien (2875,95; 2870,4; 2862,58 u. 2860,94 Å) bestimmt. Anschließend wird die Temp. eines kondensierten Funkens zwischen Stahlelektroden gemessen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 447—50. Mai 1949. Moskau, Staatl. Univ.) G. SCHMIDT. 114

Carl-August Landfermann, *Zur Frage der Leuchtwirkung der Flamme*. Es wird vom spektroskop. Standpunkt die Frage erörtert, warum der Wärmeübergang im Hochtemperaturofen durch eine gelb strahlende Flamme wesentlich gesteigert werden kann. Voraussetzung für diese Intensitätssteigerung der Flamme im Gelb ist ein gewisser Luftmangel, der jedoch noch oberhalb des zur Rußbildg. erforderlichen Ausmaßes liegen muß. Die Emissionszentren der in Frage kommenden Moll. müssen jedenfalls Elektronensprünge im Spektralbereich um 0,5  $\mu$  aufweisen. Eine Tabelle zeigt, daß hierfür nur die SWAN-Banden des C<sub>2</sub>-Radikals in Frage kommen, die tatsächlich bei leichtem Luftmangel eine wesentliche Verbreiterung erfahren. Die in der Flamme vorhandene Anzahl der C<sub>2</sub>-Radikale geht mit der KW-stoffkonz. parallel, so daß das Zusammenfallen des Strahlungsmaximums bei 0,5  $\mu$  mit dem Maximum der KW-stoffbildg. verständlich ist. Abschließend wird die Wirkungsweise der die Flamme entleuchtenden „Carburierungsgifte“ H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO u. H<sub>2</sub> erörtert. Diese Stoffe hindern die Anregung der C<sub>2</sub>-Radikale durch eine Verschiebung des Strahlungsmaximums nach größeren Wellenlängen, d. h. niedrigerer Temp., ein Effekt, der mit fallender Hauptfrequenz des Mischungspartners wächst. Die monoton abfallende Folge dieser Zahl stimmt tatsächlich mit der genannten Reihenfolge überein. Die Entleuchtung der Flamme bei sehr hohen Temp. läßt sich auf ein Absinken der C<sub>2</sub>-Konz. zurückführen. (Gas- u. Wasserfach 90. 79—80. 28/2. 1949. Gevelsberg.) STAHL. 114

Ju. L. Klimtowitsch und W. Ss. Furssow, *Einfluß der Wechselwirkung zwischen den Molekülen auf die Bremsstrahlung in der klassischen Theorie der Lichtstreuung*. Eine Komponente der Bremsstrahlung, die beim Aufbau der Theorie der Dispersion u. Absorption des Lichtes gemäß den LORENZschen Gleichungen von Bedeutung ist, hängt von thermodynam. Parametern ab. Die sich ergebenden Koeffizienten für die Brechung u. Absorption führen zu einem Auslöschungskoeff., der mit dem nach der Schwingungstheorie berechne-

ten Koeff. zusammenfällt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 819—25. Sept. 1949. Moskau, Staatl. Univ.) G. SCHMIDT. 122

G. W. Rosenberg, *Polarisation von sekundär gestreutem Licht im Falle der molekularen Streuung*. Vf. weist die grundsätzlichen Mängel der bisherigen Berechnungsmeth. für die Polarisation des sek. gestreuten Lichtes nach u. ermöglicht durch die Einführung des „Polarisationsellipsoides“ eine halbquantitative Betrachtung. Es wird gezeigt, daß entgegen der herrschenden Ansicht bei rein mol. Lichtstreuung bei Tages- u. Dämmerlicht der Polarisationsgrad des sek. in der Erdatmosphäre gestreuten, in Zenitrichtung beobachteten Lichtes verhältnismäßig hoch ist u. bei  $\zeta \approx 90^\circ$  0,5—0,7 beträgt. Die Ebene der vorwiegenden Polarisation deckt sich mit der Ebene der Sonnenvertikale u. kann selbst bei stark asymm. Helligkeitsverteilung des einfach gestreuten Lichtes nur unwesentlich davon abweichen. Die am Himmelzelt beobachteten neutralen Punkte können als Rundungspunkte des Polarisationsellipsoides angesehen werden. Die Polarisationsanomalien im Dämmerlicht können nicht mit der sek. Streuung erklärt werden, wenn diese monomol. ist. Dasselbe gilt bis zu einem gewissen Grade auch für die nichtmol. Streuung. Depolarisationsgrad u. Wrkg. der Asymmetrie auf die Lage der Polarisationsebene sind jedoch stark  $\mathcal{A}'$ -abhängig u. nehmen mit steigendem  $\mathcal{A}'$  rasch zu. (Известия Академии Наук СССР, Серия Географическая и Геофизическая [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geogr. geophysik. Ser.] 13. 154—61. März/April 1949. Geophysikal. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEVITAG. 122

F. Dessauer, *L'Energie Atomique et ses Applications*. Neuchâtel: Editions de la Baconnière. 1948. (300 S. m. 54 Abb.)

Gunby Hadath, *The atom*. London: Oxford U. Pr. 1949. (186 S. m. Abb.) s 6, —.

R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. London: G. Bell & Sons. 1948. (XV + 623 S.) s 80, —.

F. A. Kröger, *Some aspects of the luminescence of solids*. New York and Amsterdam: Elsevier Pub. Co. 1948. (XII + 310 S.) s 5, 50.

N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The theory of atomic collisions*. 2nd ed. London: Oxford U. Pr. 1949. (388 S.) s 35, —.

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

Johannes Fischer, *Alle und neue elektrische Einheiten. Eine Übersicht*. Auf Grund eines Beschlusses der Generalkonferenz u. des internationalen Komitees für Maß u. Gewicht ist für alle Staaten, die die Meterkonvention unterzeichnet haben, das bisherige Syst. der internationalen elektr. Einheiten durch das Syst. der absol. elektr. Einheiten ersetzt worden. Zur Erläuterung dieser Maßnahme beschreibt Vf. die Entw. der Einheiten der Elektrizitätslehre von den C. G. S.-Einheiten bis zu den jetzt gültigen absol. Einheiten mit allen Vor- u. Nachteilen. (Arch. Elektrotechn. 39. 340—58. Febr. 1949. Karlsruhe, Schirmerstr. 6.) FAHLENBRACH. 130

W. Fucks, *Ähnlichkeitsverhalten von Gasentladungen mit Fremddionisierung*. Kurze Mitt. theoret. Inhalts, in der für Gasentladungen mit Fremddionisierung Ähnlichkeitsbeziehungen abgeleitet werden. Die Möglichkeit zu Rückschlüssen auf die Rückwrkg. wird an Hand von früheren Vers. des Vf. (vgl. C. 1941. I. 1397) über Entladungen in H<sub>2</sub> im Bereich des TOWNSEND-Aufbaues gezeigt. (Naturwiss. 35. 282—83. 1948, ausg. Febr. 1949. Aachen, TH, Physikal. Inst.) FUCHS. 133

H. Maecker und J. Sperling, *Über das Temperaturfeld im freibrennenden Niederstromkohlebogen*. Der Temperaturverlauf bei einem vertikal brennenden Lichtbogen wird mit einem abgeänderten Gitterblendenverf. ermittelt. Die Gitterblende ist dabei durch einen verschiebbaren Spalt ersetzt, den ein Filmapp. nach jedem Bild horizontal um ein definiertes Wegelement weitertransportiert (20 Aufnahmen in 1 Sek.). Die Werte der Helligkeit wurden über 5 Aufnahmeserien gemittelt. Es wurde so ein 10 Amp-Bogen in 5 Querschnitten von verschied. Höhe gemessen. Bis zu einem Radius  $r = 0,15$  cm des Bogens ist die Ableitung reine Wärmeleitung. Bei größeren Werten von  $r$  strömt der größere Teil der Wärme durch Konvektion ab. (Naturwiss. 35. 253—54. 1948, ausg. Febr. 1949. Kiel, Univ.) KUNZE. 133

Eberhard Spenke, *Inhomogene Störstellenverteilungen in Trockengleichrichtern*. Theoret. Arbeit über die Störstellenverteilung in Trockengleichrichtern, falls die Störstellendichte nicht homogen, sondern von der Entfernung von der Deckelektrode abhängig ist. Behandelt werden: Ableitung einer streng gültigen Form der Kennliniengleichung; Beziehungen zwischen dem Konzentrationsverlauf der Störstellen u. der Randfeldstärke; Einfl. ortsveränderlicher Störstellendichte bei Sperrbelastungen; sprunghafte Störstellenverteilung bei Flußbelastungen. (Z. Naturforsch. 4a. 37—51. April 1949. Pretzfeld bei Erlangen, Siemens-Schuckert-Werke A. G.) FUCHS. 135

Ss. I. Pekar, *Über die Theorie der Polarionen*. Bei der Unters. der Polarionen im Kristall wird die M. des Polarians in seiner fortschreitenden Bewegung berechnet. Die verschied. Polaronzustände besitzen ein kontinuierliches Energiespektrum. Die Streuung

der Polarionenwellen wird opt. Schwingungen der Ionen zugeordnet; die freie Weglänge u. die Beweglichkeit werden berechnet. Die Beweglichkeiten fallen größenordnungsmäßig mit den gemessenen Beweglichkeiten der Ionen in Halbleitern zusammen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 796—806. Sept. 1949. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der Ukr. SSR.) G. SCHMIDT. 135

B. T. Kolomijetz, *Photowiderstände*. Übersicht. Es werden die bei Photowiderständen auftretenden Unregelmäßigkeiten untersucht, bes. wurde die beträchtliche Temperaturabhängigkeit des Widerstandes u. des Photostromes mit Erfolg beseitigt. *Se*-Photowiderstände sind sehr instabil u. haben daher nur noch histor. Interesse. Bei  $Tl_2S$ -Widerständen muß die lichtempfindliche Schicht im Vakuum untergebracht sein, um von Unregelmäßigkeiten frei zu werden. *PbS*-Widerstände haben wegen großer Empfindlichkeit über einen breiten Spektralbereich die größte techn. Anwendung gefunden. *PbTe*-Widerstände sind nur im Temperaturgebiet der fl. Luft brauchbar. Es werden ferner Angaben über Spektralbereiche u. Empfindlichkeit von Photowiderständen aus *Si*, *CdS*, *CdSe*, *CdTe*, *Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>* gemacht. Die Photoleitfähigkeit von *CdS* im Gebiet der Röntgen-,  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen ist aufgeführt. Es wird eine Zusammenstellung der Ergebnisse von 20 Literaturarbeiten gegeben. (Электричество [Elektrizität] 1949. Nr. 3. 57—62. März. Leningrad, Physikalchem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KUNZE. 135

O. Macek, *Neues synthetisches piezoelektrisches Material*. Ba- u. Ba-Sr-Titanate lassen sich durch starke polarisierte Potentiale piezoelekt. induzieren, wobei die Zwillingsbildung in den polykristallinen keram. Körpern unter dem Einfl. des elektr. Feldes rückgängig gemacht wird. Die Überschlagnsgrenze für das Material liegt bei ca.  $8 \text{ V}/\mu$ . Die Polarisation des Einkristalls von Ba-Titanat ist um eine Größenordnung höher als die von Rochellesalz. Die „induzierte“ Piezoelektrizität hat eine formale Ähnlichkeit mit dem Ferromagnetismus. Gegenüber dem natürlichen piezoelekt. Material (z. B. Quarz) zeigt das „synthet.“ durch Induktion erzeugte, wesentliche Unterschiede. Statt orientierter Schnitte von Einkristallen wird polykristallines Material verwendet. Der induzierte Effekt kann willkürlich erregt u. rückgängig gemacht werden. Es können entgegengesetzt induzierte angrenzende Bereiche auf ein u. denselben Streifen liegen. Bereiche mit verschied. Lage der dielekt. u. piezoelekt. Polarisation können nebeneinander existieren. Die Körper sind im Gegensatz zu Rochellesalz nicht hygroskopisch. Die Piezokonstante beträgt ca.  $100 \cdot 10^{-8} \text{ e. El./dyn}$ . Für Wandlung großer Leistungen (Lautsprecher) ist das Material wegen des hohen pyroelekt. Effekts nicht geeignet, weil durch Eigenerhitzung der piezoelekt. Effekt bei Erreichung des CURIE-Punktes ( $120^\circ$ ) verschwindet. Es sind Meßwerte über die Frequenzabhängigkeit des Effektes bei Tonabnehmern u. Mikrophonen sowie über die Temperaturabhängigkeit u. die Trägheit (Zeitkonstante der piezoelekt. Induktion) angegeben. (Frequenz 3. 84—86. März 1949.) KUNZE. 135

M. A. Grabowski, *Veränderungen der magnetischen Eigenschaften von Magnetit unter der Einwirkung mechanischer Spannungen*. Die Unters. von WILSON (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 101. [1922.]) über die Wrkg. der Druckbelastung auf die magnet. Eigg. von Magnetit (I) werden an I von den Lagerstätten Wyssokaja Gora u. Blagodan in erweiterter Form wiederholt.  $10 \cdot 10 \cdot 100 \text{ mm}$ -Blöcke werden mit u. ohne Druckbelastung zwischen den Polen des AKULOW-Elektromagneten untersucht. Der Kompressionsgrad wird mit dem an der Oberfläche mit Celluloid u. Aceton befestigten Tensiometer qualitativ gemessen. Nach den Induktionskurven wird durch die Druckbelastung die I-Permeabilität vermindert. Die Induktionsverringering erreicht 15—20%, mitunter 25%. Die bei steigenden Feldhöchstwerten aus den einzelnen Hysteresisschleifen ermittelte remanente Induktion wird bei  $300\text{—}400 \text{ kg/cm}^2$  um 25—30%, in Einzelfällen um 35% gesenkt. Dies zeigt, daß bei der I-Belastung infolge innerer Veränderungen die Magnetisierungsbedingungen stark geändert werden. Alle I-Proben besitzen positive Magnetostriktion, deren Bestätigung durch Zugvers. mißlang, da die Blöcke vor der möglichen ballist. Best. zerstört wurden. Auf der MANN-Maschine wird die Zugfestigkeit  $75\text{—}110 \text{ kg/cm}^2$  u. die Druckfestigkeit  $800\text{—}1000 \text{ kg/cm}^2$  erhalten. Die Wrkg. der Druckbelastung auf die magnet. Eigg. von I ist völlig reversibel. (Известия Академии Наук СССР, Серия Географическая и Геофизическая [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geogr. geophysik. Ser.] 13. 143—50. März/April 1949. Geophysikal. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 137

Stephen S. Atwood, *Electric and magnetic fields*, 3rd ed. London: Chapman & H. 1949. (474 S.)  
a 33, —.

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

Max Kohler, *Eine Ähnlichkeitsregel für die Wärmeleitfähigkeit der Metalle*. Durch Verwendung extrem reiner Metalle u. tiefer Temp. konnte erst in neuerer Zeit die für Wismut schon bekannte Tatsache nachgewiesen werden, daß die Wärmeleitfähigkeit eines Metalles allg. durch ein Magnetfeld in ähnlicher Weise herabgesetzt wird wie dielekt. Leitfähigkeit.

Vf. gibt ein zur elektr. Widerstandszunahme analoges Ähnlichkeitsgesetz an, nach dem die Wärmewiderstandszunahme eine monoton wachsende, jedoch sonst unbestimmte Funktion der Feldstärke, des feldfreien Wärmewiderstandes, der absol. Temp. u. des SOMMERFELDSchen Wertes der WIEDEMANN-FRANZ-LORENZschen Zahl ist. Die verschied. zitierten experimentellen Arbeiten anderer Autoren bestätigen einen glatten, ansteigenden Kurvenverlauf. Als Ergebnis wird festgestellt: Die relative Widerstandszunahme ist um so größer, je kleiner der feldfreie Wärmewiderstand u. je tiefer die Temp. ist. Die aufgestellte Beziehung gestattet wenigstens qualitativ einen Einblick in den Einfl. der verschied. Einzelfaktoren. (Naturwiss. 36. 186. 1949, ausg. Aug. Horb/Neckar.)

SPEER. 147

**Arnold Münster, Moleklorientierung und Mischungsentropie.** Im Gegensatz zu den bisherigen rechner. Ergebnissen, die aussagen, daß der Zusatzterm zur Verdünnungsentropie  $\Delta S_2^E$ , unabhängig vom Vorzeichen der Mischungswärme stets positiv ist, stehen die Aussagen von Verss. an niedrigmol. Systemen, bei denen der Zusatzterm zur totalen Mischungsentropie  $\Delta S_m^E$  negativ ist. (Am Syst. *Chlf.-Aceton* [I] von KIREJEV, C. 1941. II. 170, gefunden.) Vf. unterscheidet folgende Haupttypen der Wechselwrkg. des Lösungsm. mit dem gelösten Stoff: 1. 1—1-Koppelung. Die gelösten Moll. orientieren sich untereinander. 2. 2—2-Koppelung. Die Moll. des Lösungsm. werden durch die gelösten Moll. orientiert, während in reinen Lösungsmitteln freie Rotation herrscht. Solche Orientierungseffekte liegen wahrscheinlich im Syst. I vor; denn das stark gelockerte H-Atom im Chlf. kann mit der Acetonmol. eine H-Brücke bilden. Die mathemat. Betrachtung dieser 1—2-Koppelung ergibt für den Zusatzterm zur totalen Mischungsentropie den Ausdruck:

$$\frac{\Delta S_m^E}{RT} = Z \left\{ \ln \left[ \frac{e^{-\xi_{or}} + p - 1}{p} \right] + \xi_{or} \cdot \frac{e^{-\xi_{or}}}{(e^{-\xi_{or}} + p - 1)} \right\} x - \frac{z}{2} \left\{ 1 - p^2 e^{-\xi} / (e^{-\xi_{or}} + p - 1)^2 [1 + \xi - 2 \xi_{or} \cdot e^{-\xi_{or}} / (e^{-\xi_{or}} + p - 1)] \right\} x^2, \text{ wobei } \xi \equiv \frac{W}{RT}; \xi_{or} \equiv \frac{W_{or}}{RT};$$

R = Gaskonstante; T = absol. Temp.; z = mittlere Zahl der nächsten Nachbarn eines Mol.; p = Zahl der energet. gleichwertigen Orientierungen im reinen Lösungsm.;  $W_{or}$  = bevorzugte Orientierungsenergie des Lösungsm.; W = Wechselwirkungsenergie zweier gelöster Moll. u. x der Molenbruch des Gelösten. Danach beginnt die Zusatzentropie mit negativen Werten u. fällt ( $W_{or} > W$ ) schwächer als linear bis zu einem Minimum. Auch andere Eig. der genannten Größen lassen sich experimentell zeigen. (Naturwiss. 35. 343. 1948, ausg. März 1949. Marburg, Univ., Physikal.-chem. Inst.) ZIMMER. 154

**Emil Kirschbaum, Neue Erkenntnisse über den Verdunstungsvorgang.** 1. Mitt. *Theoretische Grundlagen.* Die Beziehungen zwischen den einzelnen Kenngrößen beim Verdunstungsvorgang werden beim natürlichen Verdunstungsvorgang u. mit Hilfe des MOLLIER-Diagramms u. dem Begriff der Kühlgrenze ausführlich diskutiert. Die in Abhängigkeit von den physikal. Kenngrößen der Stoffe aufgestellten Beziehungen sind für turbulente Strömung u. für den Fall der freien Konvektion durch die Versuchsergebnisse bestätigt worden, während für den Fall der laminaren Strömung Abweichungen bestehen, die zum Teil auf Wärmeeinstrahlungen auf das bei den Messungen verwendete feuchte Thermometer u. zum Teil auf Wärmeleitung im feuchten Körper zurückzuführen sind. (Chemie-Ing. Techn. 21. 89—92. März 1949. Karlsruhe.) W. SCHÄFER. 155

**Emil Kirschbaum und Josef Lise, Neue Erkenntnisse über den Verdunstungsvorgang.** 2. Mitt. *Versuche als Nachweis für die Gültigkeit der theoretischen Ergebnisse.* (1. vgl. vorst. Ref.) Zur Prüfung der theoret. Ergebnisse über den Verdunstungsvorgang (vgl. 1. c.) wird eine Versuchseinrichtung entwickelt, durch welche die Fehler durch Wärmestrahlung u. -leitung weitgehend vermieden werden. Die Versuchsanordnung u. -durchführung werden eingehend besprochen. Ablesungen u. Auswertungen werden angegeben. Die Ergebnisse zeigen für laminare u. turbulente Strömung eine gute Übereinstimmung mit den theoret. Werten für  $\alpha/\sigma \cdot c_p$  ( $\alpha$  [kcal/m<sup>2</sup> h °C] = Wärmeübergangszahl,  $\sigma$  [kg/m<sup>2</sup> h] = Verdunstungszahl,  $c_p$  = spezif. Wärme) nach KIRSCHBAUM. (Chemie-Ing. Techn. 21. 92—94. März 1949. Karlsruhe.) W. SCHÄFER. 155

**Henry Lepp, Thermodynamische Analyse des Reaktionsgleichgewichtes  $6 Cu + SO_2 \rightleftharpoons 2 Cu_2O + Cu_2S$ .** Im Syst.  $Cu_2O + Cu_2S$  entsteht bei Abscheidung von Cu gasförmiges  $SO_2$  bis zu einem Optimum bei 700—730°. Darüber hinaus nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit laufend ab, u. im fl. Cu geht sogar  $SO_2$  wieder in Lösung. Vf. zeigt, daß es sich hierbei u. auch bei allen anderen Systemen Gas-fl. Metall nicht um ein physikal., sondern um ein chem. Problem handelt. Durch thermodynam. Berechnungen mit der Näherungsformel

für die freie Energie  $F: \Delta F = -4,573 T \cdot \log K_p$  wird bewiesen, daß in guter Übereinstimmung mit der Praxis die optimale Entw. von  $\text{SO}_2$  (1 at) bei  $725^\circ$  liegt. Über  $725^\circ$  wird der bisher exotherme Prozeß mehr u. mehr endotherm. Der Prozeß beim Schmelzen eines Metalles ist im Prinzip endotherm, bei weiterem Erhitzen aber scheinbar exotherm, da der Energieinhalt im Verhältnis zur Änderung der freien Energie sehr viel größer ist u. nach dem Schmelzen wieder weniger Wärme verbraucht wird. Das bewirkt wiederum eine schnelle Gleichgewichtseinstellung fl. Metall-absorbiertes  $\text{SO}_2$ . Die Gleichung von SIEVERTS gilt nur für 2-atomige Gase, nicht aber für das 3-atomige  $\text{SO}_2$ . Im fl. Cu sind die Absorptionsreaktionsprodd.  $\text{Cu}_2\text{O}$  u.  $\text{Cu}_2\text{S}$  ionenmäßig gelöst (Widerstandserhöhung). Zum Schluß wird ein Vgl. zwischen den Rechnungswerten u. den experimentellen Ergebnissen von CHIPMAN u. FLOE zwischen  $1100^\circ$  u.  $1300^\circ$  gezogen. Der Schnittpunkt der beiden Kurven ( $\log K_p$  über  $1/T \cdot 10^4$ ) bei  $1230^\circ$  entspricht dem F. von  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Die Lösungswärmen von  $\text{Cu}_2\text{O}$  u.  $\text{Cu}_2\text{S}$  in fl. Cu dürfen bei der Rechnung nicht vernachlässigt werden, sind aber nicht bekannt. Ihr Wert ist aber sicher sehr klein. (Rev. Métallurg. 46. 155—59. März 1949.) KLEFFNER. 156

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

Erhard Gruner, *Die wichtigsten Ergebnisse der kolloidchemischen Bentonitforschung in der ausländischen Literatur der Jahre 1940—1947*. Übersicht mit 109 Literaturangaben. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 114. 49—54. Juli 1949. Clausthal.) KLEVER. 160

F. M. Marschak, *Fraktionierung von feinen polydispersen Pulvern durch einen Luftstrom*. Bei erforderlicher Pulverisierung des Materials zur Kolloid- oder Vorkolloidgröße bedient sich Vf. in seinem Windsichter eines dem PONOMAREWSCHEN ähnlichen Stahlzylinders, andernfalls einer verengten Glaskapsel, deren Boden mit einigen Schichten feiner Metallnetze ausgelegt ist. Die Ergebnisse der Windsichtfraktionierung von Kaolin, Quarz, Goethit, Pyrit u. Galenit werden mittels Mikroaufnahmen u. Sedimentationsanalyse nachgeprüft. Durch entsprechende Berechnung der Einzelteile, der für den Laminarstrom erforderlichen Anfangslänge des Trennröhres u. der Stromgeschwindigkeit können Fraktionen bestimmter Teilchengröße erhalten werden. Ihre obere Grenze beträgt  $0,9 \mu$  für Quarz u.  $0,7 \mu$  für Goethit. Im Goethit beträgt die  $0-14,7 \mu$ -Fraktion  $\sim 90\%$ . (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 30—33. Jan./Febr. 1949. Geolog. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Verwitterungsprozesse.) LEBTAG. 160

W. G. Lewitsch, *Bewegung von Gasblasen bei großen Reynolds-Zahlen*. Es wird eine Theorie der Grenzschicht Fl./Gas entwickelt, die von der PRANDTL-Schicht an der Oberfläche des festen Körpers verschieden ist. Die Flüssigkeitsbewegung an der Oberfläche der Gasblase ist anders als an der festen von Fl. umströmten Sphäre. Nahe der Blasenoberfläche gibt es eine dünne Grenzschicht zäher Strömung. Sie unterscheidet sich von der Grenzschicht fester Körper durch eine andere Geschwindigkeitsverteilung. Die auf die Blase wirkende dissipative Kraft unterscheidet sich von der Kraft an der festen Kugel bei kleinen REYNOLD-Zahlen ( $Re$ ) nur durch den Faktor 2. Die Widerstandskraft ist gegenüber der dissipativen gering, wenn  $12 \pi \gg 1/Re$ . Der Widerstand bei  $Re \gg 1$  ist vorwiegend dissipativ u. der Viscosität der Fl. u. der 1. Potenz der Geschwindigkeit proportional. Für die Geschwindigkeit des Gasblasenaufstieges folgt  $u_\infty = \mu R^2 g/9 \mu$ . Entgegen der Theorie bleibt die Blase beim Aufstieg in der Fl. nur bei  $2 \sigma/R \gg f/S$ , wo  $2 \sigma/R =$  Capillardruck,  $f/S =$  Widerstand/1  $\text{cm}^2$  Phasenoberfläche undeformiert. Bei mit der Capillarkonstante der Fl. vergleichbarem Bläschenradius beginnt die Deformation des Bläschens zu einer Scheibe, an deren Rand die Trennung erfolgt, wodurch das Widerstandsgesetz geändert u. mit dem der festen Kugel ident. wird. Dies führt zur Begrenzung von  $Re$  auf 1000—1500, bei welchen  $Re \gg 1$  an der Wirklichkeitsgrenze liegt. Die Unmöglichkeit der  $r$ -Änderung in weiten Grenzen begrenzt die experimentelle Nachprüfung der dissipativen Kraft u. der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Viscosität. Im Zylinderrohr ist die Geschwindigkeit von dest. W. viel größer als bei festen Kugeln, bei doppelt dest. W. noch größer. Die beobachteten Geschwindigkeiten weichen von den berechneten um 15—20% ab. Der Widerstand der festen Sphäre ist das ca. 2—3fache der Blasen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 18—24. Jan. 1949. (Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.)) LEBTAG. 166

M. v. Stackelberg und H. Heindze, *Die Grenzflächenspannung mischbarer Flüssigkeiten*. Vf. geben eine Richtigstellung der Auffassungen von FREUNDLICH u. QUINKE, wonach auch völlig mischbare Fl. eine dynam. Grenzflächenspannung aufweisen sollen. Auch die Ansicht W. OSTWALDS über die Existenz einer negativen Grenzflächenspannung wird abgelehnt. Auf Grund eigener experimenteller Unters. nach der Methode des schwingenden Strahles (FREUNDLICH) kommen Vf. zu dem Schluß, daß zwischen mischbaren Fl. keine Grenzflächenspannung existieren kann. Die Annahme einer positiven ist falsch, die Postu-

lierung einer negativen Grenzflächenspannung ist unzweckmäßig. Bei der anfänglichen Begrenzung der beiden Komponenten handelt es sich um eine diffuse Grenzschicht, bei der es sinnlos ist, tangentielle Spannungen zu lokalisieren. (Naturwiss. 36. 187—88. 1949, ausg. Aug.) SPEER. 166

A. R. Millar, The adsorption of gases on solids. London: Cambridge U. Pr. 1949. (133 S.) 12 s. 6 d.  
—, The principles of rheological measurements. London: Nelson. 1949. (224 S.) s 30, —.

### A<sub>5</sub>. Strukturforschung.

L. G. Finch, Eine Korrektur der gemessenen Durchmesser von diffusen Ringen auf Röntgenaufnahmen. Gitterkonstantenmessungen von kaltverformten Metallen können zu beträchtlichen Fehlern führen, wenn nicht die Verschiebung der gemessenen Lage des Linienmaximums gegenüber der wirklichen Lage des  $K_{\alpha_1}$ -Maximums infolge des Einfl. der  $K_{\alpha_2}$ -Linie berücksichtigt wird. Vf. legt die Linienform  $I = \text{sech}^2 hx$  zugrunde ( $h =$  Parameter der Breite) u. berechnet die Verschiebung in Einheiten des Abstandes des  $\alpha_1\alpha_2$ -Dubletts für die prakt. in Frage kommenden Werte von  $h$ ; sie kann bis zu  $\frac{1}{3}$  betragen. Verss. an Stählen haben Werte ergeben, die einer Gitterkonstantenänderung von 0,04% äquivalent sind. Vf. weist darauf hin, daß das Korrekturverf. modifiziert werden kann, um die Unsicherheit in der Festlegung des wahren Schleieruntergrundes zu beseitigen. (Nature [London] 163. 402—03. 12/3. 1949. Sheffield, Univ., Dep. of Metallurgy.)

KOCHENDORFER. 181

W. K. Burton, N. Cabrera und F. C. Frank, Die Rolle von Versetzungen beim Kristallwachstum. Die Theorie des Kristallwachstums aus dem Dampf von VOLMER sowie BECKER u. DÖRING, sowie eine Verfeinerung derselben durch Vff. ergibt bei kleinen Übersättigungen wesentlich kleinere Werte der Wachstumsgeschwindigkeit, als sie beobachtet werden. Es wurde daher von FRANK angenommen, daß die Theorie das Wachstum idealer Kristalle beschreibt, aber nicht das der wirklichen, nichtidealen Kristalle. Vff. weisen darauf hin, daß ein wirklicher Kristall stets Versetzungen enthält. Endet eine solche von schraubenförmigem Typus in einer Kristalloberfläche, so besteht in derselben eine ausgeprägte Erhebung (Klippe), die bei jeder neuen Lage von Atomen bestehen bleibt. Dadurch entfällt der bisher verzögernde Faktor, nämlich die Bldg. neuer Keime in einer Fläche, da das Wachstum von dieser Erhebung aus fortschreiten kann, sofern sie mehr als eine krit. Entfernung von dem Kristallrand oder von einer anderen Erhebung entfernt ist. Vff. schließen, daß ein Kristall bei kleinen Übersättigungen nur wächst, wenn er Versetzungen enthält, aber andererseits nicht zu viele, u. somit ein Kristall entsteht, der den höchst erreichbaren vollkommenen, aber nicht den exakt vollkommenen Zustand darstellt. Demnach ist der Habitus eines Kristalls in allen Fällen, in denen für den idealen Zustand zweidimensionale Keimbldg. erforderlich wäre, durch die Struktur der Versetzungen bestimmt. (Nature [London] 163. 398—99. 12/3. 1949. The Frythe, Welwyn, Herts., Butterwick Res. Laborr., I. C. I. Ltd. u. Bristol, Royal Fort, H. H. Wills Phys. Labor.)

KOCHENDORFER. 190

W. A. Shdanow und N. L. Wischnewskaja, Zur Theorie der Stabilität von binären Gittern. Die Stabilität des binären raumzentrierten Würfelgitters wird unter der Annahme zentraler Bindekräfte untersucht. Es wird als aus 2 einfachen Gittern a u. b bestehend betrachtet, deren Verschiedenheit durch die Einführung verschied.  $r_0$ - u.  $\varphi$ -Werte in die Energieformel erreicht wird. Mit steigendem  $\alpha$  sinken die Elastizitätsmoduln u.  $c_{11}-c_{12}$  ist nur bei  $0,95 \leq \alpha \leq 1,05$  negativ. Größere Verschiedenheit der Teilchenradien führt zu scharfem  $c_{11}-c_{12}$ -Anstieg. Bei  $y \approx 0,02$  wird  $c_{11}-c_{12}$  positiv u. steigt bei höherem  $y$  rasch an. Es genügen geringe Unterschiede der „Dissoziationsenergien“  $\varphi_{aa}$ ,  $\varphi_{ab}$ ,  $\varphi_{bb}$ , damit das binäre raumzentrierte Gitter stabil wird. Beim Übergang des 1-atomigen Gitters zum binären raumzentrierten führt die geringste Veränderung des Kraftfeldes ( $\alpha \approx 0,05$ ,  $y \approx 0,02$ ) zu einem stark erhöhten Schubwiderstand. Im einfachen bin. Würfelgitter bleibt  $c_{44}$  bei  $\alpha > \sim 0,5$  u.  $y > \sim 4,2$  negativ; es ist positiv, wenn die Teilchenvoll. sehr verschied. sind u. die „Dissoziationsenergie“ von (aa) u. (bb) viel größer ist als die des Mol. (ab). Dadurch ist die Realisierung dieses Gitters sehr begrenzt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 231—34. März 1949. Tomsk, Staatl. Univ., Physik.-techn. Inst.)

LEBTAG. 190

E. O. Wollan, W. L. Davidson und C. G. Shull, Neutronenbeugungsuntersuchung der Struktur des Eises. Die Kristallstruktur des Eises wurde mit Hilfe von Neutronenbeugung untersucht. Aufnahmen wurden hergestellt an gepulvertem  $D_2O$ -Eis bei einer Temp. von  $-90^\circ$ . Die B-Atome sind in dem Gitter tetraedr. angeordnet mit einem weiteren O-Atom im Zentrum der Tetraeder. Die hexagonale Elementarzelle enthält 4 Moll. Eis. Betreffs der Lage der H-Atome im Gitter sind 4 verschied. Vorschläge gemacht worden: Nach BAENES (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 125. [1929.] 670) liegen die H-Atome in der Mitte zwischen je zwei O-Atomen; nach BERNAL u. FOWLER (J. Chem. Phys. 1. [1933.]

515) besitzen die  $H_2O$ -Moll. in dem Kristall angenähert dieselbe Struktur wie im Dampfzustand. Aus dem Dipolmoment u. aus spektroskop. Daten folgt, daß das freie  $H_2O$ -Mol. zwischen den H-Bindungen einen Winkel von ca.  $105^\circ$  besitzt u. daß der Abstand O—H ca. 0,96 Å beträgt. Die Molekülgruppen werden in den Kristall gelegt mit einem H-Atom auf jeder der Tetraederkanten, die benachbarte O-Atome verbinden; es liegen dann zwei H-Atome dicht ( $\sim 0,96$  Å) bei jedem O-Atom. In einem anderen Modell wird angenommen, daß  $H_2O$ -Moll. um die O-Atome als Zentren rotieren. Nach PAULING (J. chem. Soc. [London] 57. [1935.] 2680) besitzen die  $H_2O$ -Moll. eine gewisse regellose Orientierung, jedoch mit der Einschränkung, daß nur ein H-Atom auf jeder der Linien liegt, die ein O-Atom mit seinem benachbarten O-Atom verbindet. Auf der Grundlage der verschied. Modelle werden die zu erwartenden Neutronbeugungsdiagramme berechnet u. mit dem erhaltenen Diagramm verglichen. Es ergab sich, daß nur bei Annahme des PAULINGschen Modells eine Übereinstimmung zwischen den berechneten u. beobachteten Intensitäten zu erreichen war. (Physic. Rev. [2] 75. 1348—52. 1/5. 1949. Bak Ridge, Tenn., National Labor.) GOTTFRIED. 195

D. S. Kemsley, *Verformung von Zinnekristallen in Lösungen von Oleinsäure*. REHBINDER u. Mitarbeiter hatten beobachtet, daß die Streckgrenze von Sn- u. Zn-Einkristallen durch Dehnung in einer 2% ig. Lsg. von Oleinsäure in einem nichtpolaren Paraffinöl um 50% gegenüber ihrem n. Wert erniedrigt werden u. der elektr. Widerstand einer verformten Probe auf den 5fachen Betrag einer in Luft verformten Probe ansteigen kann. Als Vorarbeit zu weiteren Unters. dieser Verhältnisse hat Vf. die Vers. von REHBINDER wiederholt. Er hat jedoch an Kristallen, die ohne u. mit Oxydhaut in Luft gedehnt wurden, u. solchen, die in reinem Paraffinöl u. in einer 2% ig. Lsg. von Oleinsäure in Paraffinöl gedehnt wurden, keinen bedeutenden Unterschied in den Werten der Streckgrenze u. des elektr. Widerstandes gefunden. Die Frage der „Red. der Härte durch Adsorption“ bedarf also noch weiterer Klärung. (Nature [London] 163. 404. 12/3. 1949. Melbourne, Univ., Council for Scient. and Industrial Res., Tribophys. Div.) KOCHENDÖRFER. 200

T. A. Kontorowa und O. A. Timoschenko, *Verallgemeinerung der statistischen Festigkeitstheorie für den Fall des inhomogen gespannten Zustandes*. Da bei Vers. außer bei Zug u. Druck der Maßstabfaktor auch bei der Biegeprobe wirksam ist, wird die für den homogen gespannten Zustand entwickelte statist. Sprödfestigkeitstheorie von KONTOROWA (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 16. [1946.] 1461) auf den inhomogen gespannten Zustand ausgedehnt. Neben der räumlichen Verteilung der Defekte, ihrer Qualität, den Beziehungen zwischen den möglichen Fluktuationswerten ihres Parameters zur Dimension des Probestückes u. der Sprödfestigkeit des homogen gespannten Materials werden Biege- u. Torsionsfestigkeit bei kleiner u. großer Dimension u. der Einfl. des Maßstabfaktors an inhomogen gespanntem Material mathemat. betrachtet. Die Formeln für den homogen gespannten Zustand zeigen Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine experimentelle Nachprüfung für den inhomogenen Zustand war unmöglich, da quantitative Versuchszahlen über den Einfl. des Maßstabfaktors fast ganz fehlen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 355—70. März 1949. Leningrad, Kalinin-Polytechnikum u. Physik.-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 200

- W. de Beaulacq, *Verfahren und Geräte zur mehrdimensionalen Fouriersynthese*. Berlin: Akademie-Verl. 1949. (VIII + 71 S. m. Abb., 1 gef. Bl.) gr. 8° (Best.-u. Verl.-Nr. 5012/1) = Beaulacq: Untersuchungen über die Fouriersynthese der Ladungsverteilung in Kristallen. Bd. 1. DM 15.—
- J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer en C. H. Mac Gillavry, *Röntgenanalyse von kristallinen*. 2e druk. Amsterdam: D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij. N. V. 1948. (300 S. m. 220 Fig.) fl. 17,60.
- Ja. Ss. Fedorow, *Symmetrie und Struktur der Kristalle*. Klassiker der Wissenschaft. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1949. (630 S.) 32 Rbl. [In russ. Sprache]

## B. Anorganische Chemie.

—, *Schwefeltrioxyd*. Überblick über die Literatur betreffend die Modifikationen absol. wasserfreien Schwefeltrioxyds u. über die Stabilisierung einzelner Modifikationen. (Ind. chimique 36. 49—50. März 1949.) GERHARD GÜNTHER. 238

Everett P. Partridge, *Vorschläge zur Nomenklatur der Phosphate*. Vf. diskutiert die verschied. bisher bekannten Natriumphosphate u. bes. Metaphosphate an Hand tabellar. Zusammenstellungen. Zur Beseitigung des Durcheinanders der Bezeichnungen schlägt Vf. vor, die Phosphate einheitlich nach folgenden Richtlinien zu benennen: 1. Kristalline Phosphate sollen mit Hilfe empir. Formeln u. Namen unter Verwendung der griech. Zahlwörter als Vorsilben bezeichnet werden (z. B.  $NaH_2PO_4$  oder Mononatriumdihydrogenorthophosphat;  $Na_5P_3O_{10}$  oder Pentanatriumtriphosphat). 2. Verschied. Kristallformen der gleichen empir. Zus. sollen lediglich durch eine röm. Zahl oder einen Buchstaben voneinander unterschieden werden. Griech. Zahlwörter als Vorsilbe zur Bezeichnung des

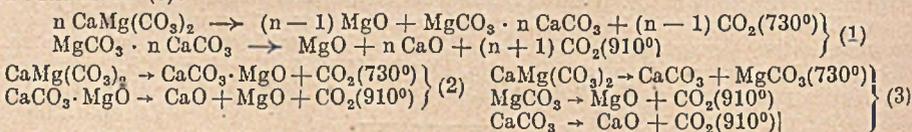
Polymerisations- oder Assoziationsgrades sollen nicht verwendet werden (z. B. die drei krist. Formen des sogenannten Natriumtrimetaphosphats,  $(\text{NaPO}_3)_3$ , sollen danach als Natriummetaphosphat I, I' u. I'' bzw. als  $\text{NaPO}_3\text{I}$ ,  $\text{NaPO}_3\text{I}'$ ,  $\text{NaPO}_3\text{I}''$ , MADRELLS Salz soll als  $\text{NaPO}_3\text{II}$  u.  $\text{NaPO}_3\text{III}$  u. KURROLS Salz als  $\text{NaPO}_3\text{IV}$  bezeichnet werden). 3. Bei Phosphatgläsern sollen lediglich die relativen Mengen der beteiligten Oxyde genannt werden. Griech. Zahlwörter als Vorsilben zur Bezeichnung der Existenz spezif. Verb. sollen nicht benutzt werden (z. B. GRAHAMs Salz,  $(\text{NaPO}_3)_6$ , soll danach Natrium-(1:1)-phosphatglas oder  $\text{Na}_2\text{O}(1:1)\text{P}_2\text{O}_5$ -Glas genannt werden). — Die Arbeit enthält die Abb. von DEBYE-Aufnahmen von sechs verschied. krist. Formen von Natriummetaphosphat. (Chem. Engng. News 27. 214—17. 24/1. 1949. Pittsburgh, Pa., Hall Laborr.)

B. REUTER. 265

G. Trömel, *Die Modifikationen des Calciumorthosilicates  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$* . Vf. untersucht die Stabilität der verschied. Modifikationen des  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  im Bereich von 20—1000° u. findet, daß die bisher angenommenen Stabilitätsbereiche der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Modifikationen nicht richtig sind. Die  $\beta$ -Modifikation ist nicht bei hohen Temp. stabil. Sowohl  $\beta$ - als auch  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ergeben beim Erhitzen bereits erheblich unterhalb 1000° ein Diagramm, das mit dem des  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  u. dem des durch Zusätze stabilisierten  $\alpha'$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  weitgehend übereinstimmt. Beim Abkühlen ist  $\alpha'$  noch bei 700° beständig. Erst bei noch tieferen Temp. entsteht ein neues, mit  $\beta'$  bezeichnetes Diagramm, das ident. mit dem früher als kennzeichnend für die  $\alpha$ -Modifikation angesehenen ist. Weiter wird  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  noch bei 750°, also oberhalb des bisher angenommenen Umwandlungspunktes von 675°, festgestellt. Es bildet sich beim Abkühlen nicht zurück. Zu klären ist noch, ob  $\beta'$  tatsächlich eine neue Modifikation ist. — Wie bereits von BREDIG festgestellt ist, nehmen  $\alpha'$ - u.  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  Ionen geeigneter Größe auf, wodurch ihre Umwandlungstemp. stark herabgesetzt werden. Im Syst.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  werden mit steigendem Phosphatgeh. die Umwandlungstemp. so stark erniedrigt, daß sich zunächst  $\alpha'$  u. dann auch  $\alpha$  nicht mehr umwandeln.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  + 15%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  zeigt bei 20° die  $\alpha'$ - u. bei 1000° die  $\alpha$ -Struktur. Die von BREDIG vorgeschlagene Deutung des *Merwinits*,  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , als Mischkristall von  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  u.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  wird jetzt besser verständlich: Offenbar wird die  $\alpha$ - $\alpha'$ -Umwandlung durch Zusatz von Mg von 1420—1450° auf 1580° erhöht. Es sind also nicht mehr zwei getrennte Umwandlungen notwendig. Die untere Temperaturgrenze von  $\alpha'$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  tritt dagegen erst bei viel tieferer Temp. in Erscheinung. (Naturwiss. 36. 88. 1949. ausg. Mai. Düsseldorf, Max-Planck-Inst. f. Eisenforschung.)

B. REUTER. 297

P. W. Geld und O. A. Jessin, *Über die Möglichkeit der vorhergehenden Dissoziation des Dolomits in die einzelnen Carbonate*. Vf. diskutieren den Reaktionsverlauf der therm. Dolomit(I)-Zers. unter 50% ig.  $\text{CO}_2$ -Entfernung bei 730° u. der unter  $\text{CaO}$ - u.  $\text{MgO}$ -Bldg. verbundene restlicher  $\text{CO}_2$ -Entfernung bei 910° nach BAIKOW (1), MITCHELL (2) u. POTAPENKO (3):



Zur Beantwortung der Frage nach dem I-Zerfall in die einzelnen Carbonate werden vergleichende Unterss. über die Dissoziationsgeschwindigkeit von I u. *Magnesit* (II) angestellt. Zerkleinerter u. gesiebter I mit 33,5%  $\text{CaO}$ , 18,2%  $\text{MgO}$ , 0,28%  $\text{R}_2\text{O}_3$  u. 0,24% Unlös. wird im stehenden Vakuumofen bei ca. 12°/Min. Erhitzung u. visuell 30 Sekundenablesung im trockenen  $\text{CO}_2$ -Strom bei  $P_{\text{CO}_2} = 747$  u. 10 mm Hg thermograph. untersucht. In beiden Stufen wird mit der Druckabnahme die Dissoziation beschleunigt. Die gravimetr. Best. der Zersetzungsgeschwindigkeit von I u. II bei 500—750° u. 0,2, 30, 100 u. 400 mm Hg nach der Isobaren-Gewichtsabnahme ergibt in der I. Stufe für II den vielfachen I-Wert u. für beide starken Anstieg mit der Druckverminderung. Damit ist die Unmöglichkeit von (3) u. die Richtigkeit von (1) erwiesen. Die im Vers. beobachtete Gabelung der oberen Thermogramfläche wird mit der verschied. Dispersität des Ausgangscarbonats u. des bei der Zers. gebildeten  $\text{CaCO}_3$  erklärt. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 240—44. März 1949. Uralsches Industrie Inst.)

LEBTAG. 297

William T. Smith jr. und Grover E. Maxwell, *Die Salze der Perrheniumsäure*. 2. Mitt. *Die Eisenfamilie und Mangan*. (1. vgl. C. 1948. II. 701.) Dargestellt wurden die Perrhenate von Co, Ni, FeII, FeIII u. MnII durch Behandeln des entsprechenden Metallcarbonats oder -hydroxyds mit einer Lsg. von Perrheniumsäure u. Auskristallisieren der Hydrate durch Verdampfen der Lsg. bei Zimmertemperatur. Die unten angeführten niederen Hydrate u. wasserfreien Salze wurden durch allmähliche Dehydratation erhalten. Zur Darst.

des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Salzes erwies sich als geeignetste Meth. die Red. des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salzes in Lsg. mit pulverisiertem Elektrolyteisen im Vakuum sowie folgende Kristallisation, ebenfalls im Vakuum. Die Zus. sämtlicher erhaltenen Salze wurde durch Analyse festgestellt. Die folgenden Perrhenate wurden dargestellt:  $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Mkr. erwiesen sich alle Kristalle als anisotrop. Von allen Salzen wurde die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  bei ca.  $27^\circ$  bestimmt. Während die Löslichkeiten alle von derselben Größenordnung sind, nimmt sie in der folgenden Reihenfolge zu:  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  u.  $\text{Mn}$ . Für  $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2$  ergab sich ein Erstarrungspunkt von  $816^\circ$ , für  $\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2$  ein solcher von  $861^\circ$ . Von einigen Salzen wurde außerdem die D. bei ca.  $25^\circ$  gemessen. Magnet. Suszeptibilitätsmessungen schließlich wurden an den  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - u.  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salzen durchgeführt. Die mol. magnet. Suszeptibilität von  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3$  in einer gesätt. Lsg. wurde zu  $14000 \cdot 10^{-6}$  u. für das feste Tetrahydrat zu  $15200 \cdot 10^{-6}$  gefunden; dies gibt 5,83 bzw. 6,08 als magnet. Momente. Die mol. Suszeptibilität für  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde zu  $11300 \cdot 10^{-6}$  gemessen, was ein magnet. Moment von 5,21 ergibt. Nach SELWOOD entspricht ein Moment von 4,90 vier unpaarigen Elektronen pro Mol. u. 5,92 fünf unpaarigen Elektronen. Hieraus ergibt sich, daß das Fe in den Zuständen auftritt, die n. in einfachen Salzen gefunden wird. (J. Amer. chem. Soc. 71. 578 bis 580. Febr. 1949. Knoxville, Tenn., Univ., Chem. Dep.)

GOTTFRIED. 344

N. Je. Filonenko, *Calciumhexaaluminat im System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$* . Die Feststellung der Hexaaluminat(I)-Stabilität im Syst.  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt an 17 Mischungen von  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 75–94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Abschrecken einer 0,3 g-Tablette im Wasserbad u. anschließende mkr. Unters. sowie durch das Schmelzdiagramm eines 30 mm hohen Kegels. Das bes. gereinigte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit n 1,70 entspricht im wesentlichen der  $\gamma$ -Form. Vor der Exposition werden die Tabletten 30–60 Min.  $50-100^\circ$  über die Expositionstemp. erhitzt. Das nach den Abschreckvers. u. der F.-Best. aufgenommene Gleichgewichtsdiagramm des tonerreicheren Teiles des  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Syst. zeigt, daß hier 2 Verb. stabil sind:  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , F.  $1750 \pm 10^\circ$ , u.  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , F.  $1850 \pm 10^\circ$  (mit Zers.). Zwischen Korund u.  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht kein Eutektikum, da I inkongruent bei  $1850^\circ$  schm. unter Zers. in Korund u. Fl. u. erst bei  $1910^\circ$  völlig schmilzt. Der I-Zerfall in Korund u. Fl. erfolgt bei allen Präpp. mit über 89%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zwischen I u.  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht ein Eutektikum mit F.  $1730 \pm 10^\circ$  u. der Zus.  $80,5 \pm 10\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $19,5 \pm 10\%$   $\text{CaO}$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 529–32. 1/2. 1949. Leningrad, Allunions-Forsch.-Inst. für Schleifmittel u. Schleiferei.)

LEBTAG. 302,

Annaliese Kolb, Über neue Verbindungen des Mangans und des Chroms. (128 gez. Bl. m. Tab. u. eingekl. Abb.)  $4^\circ$  (Maschinschr.) Karlsruhe, Techn. H., Diss. v. 18/12. 1948.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Hans Hüttenhain, *Geochemie, Lagerstättenkunde und Bergwirtschaft des Urans*. Nach einem histor. Rückblick werden die Vorkommen des U auf der Erde beschrieben. Wichtig sind vor allem die pegmatit. bis hydrothermalen York. saurer granit. Magmen, wobei die bedeutendsten (Katanga, Kanada, St. Joachimsthal) der hydrothermalen Phase angehören, die anderen sind von untergeordneter Bedeutung u. rentieren einen Abbau nur als Nebenprod. bei der Gewinnung anderer Mineralien, z. B. seltener Erden, V u. a. Außerdem wurden auch sedimentäre Vork. von U, z. B. als Carnotit  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  abgebaut. Von wachsender Bedeutung sind hier die Lagerstätten im Süden von Colorado u. Utah. Weiter sind U-Vork. in Verb. mit kohleführenden Schichten in Schweden u. Madagaskar bekannt. Auf Bergbau- u. Bergwirtschaftsfragen des U geht Vf. am Schluß kurz ein. Unter den rund 60 bekannten Uranmineralien, die Oxyde, Hydrate, Uranate, Silicate, Carbonate, Phosphate, Arsenate u. Vanadate umfassen, ist die Uranpechblende ( $\text{UO}_2$ ) das weitaus wichtigste, mit Abstand folgt der Carnotit. Alle anderen sind nur von wissenschaftlichem Interesse. (Glückauf 85. 186–92. 12/3. 1949. Clausthal-Zellerfeld.)

HILLER. 378

A. I. Adamjan, *Über die Anorthoklase des Megrinschen Plutons*. Die Intrusionen (Monzonite) von Nor-Arewik (Armenien) bestehen aus zerfallenem Plagioklas (I), der Oligoklas (II)-Andesin (III)-Reihe, K-Na-Feldspat (IV) u. Hornblende (V), die teilweise durch Chlorit (VI), Biotit (VII) u. Erzminerale ersetzt ist, sowie Pyroxen, Quarz (VIII) u. VII-Akzessor. Mineralien: Apatit u. Magnetit. Sekundär auf I: Sericit, Epidot u. Saussurit. IV enthält viel pertit. I-Konkretionen. In I kommen mitunter antipertit. IV-Konkretionen vor. Der K-Feldspat (IX) ist im Innern fast völlig pelitisiert, an den Rändern völlig frisch. Charakterist. ist die mikropegmatit. Verwachsung VIII–IV, bes. mit den pelitisierten Regionen. Der typ. Kadsharan-Monzonit (bei Kadsharan) besteht aus I (Labrador, seltener III), IV, V, VII u. Pyroxen mit I–IX-Idiomorphie. Der porphyrahnl. Granit

ist durch großen VIII-Geh. u. gegenüber I vorherrschenden Alkalifeldspat gekennzeichnet. Wenig VII u. V. Akzessor. Minerale: Titanit, Apatit, Erzmineral u. sehr selten Zirkon. Der zonale I gehört zur II—III-Reihe. Alle Mineralien sind frisch. Die Neo-Intrusionen sind durch die Ggw. des IV in Form von K-Anorthoklas (X) charakterisiert, die älteren Gesteine enthalten Mikroklin. Die opt. Orientierung der Kadsharan-Monzonite u. porphyrischen Granite schwankt von Korn zu Korn u. nähert sich bei den letzteren der monoklinen Symmetrie mehr als bei den ersteren. Die Abnahme des opt. Achsenwinkels zur Peripherie der IV-Kristalle des Arewiktyps kann als Umhüllung des prim. Mikroklin durch jüngeren X gedeutet werden. Im Kadsharantyp u. im porphyrischen Granite ist IV durch triklinen K-X, im Arewiktyp durch den triklinen Na-reichen X u. Mikroklin vertreten (letzterer häufiger als X). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 237—40. 11/1. 1949. Geolog. Inst. der Akad. der Wiss. der Arm. SSR.)

LEBTAG. 380

I. W. Belkow, *Verwachsungen des Granats mit Muskovit*. Schon das Aussehen der Muskovite (I) der Kola-Halbinsel mit den zahlreichen flachen Granat (II)-Kristalleinschlüssen macht gesetzmäßige Verwachsungen wahrscheinlich. Die untersuchten 186 II-Kristalle bilden eine Kombination von Tetragon-Trioktaeder (211) u. Rhombododekaeder (110) (bevorzugt Tetragon-Trioktaeder). Bei 91,4% gehört die zur I-Spaltfläche (001) parallele Fläche zum Tetragon-Trioktaeder. Die parallelen Flächen sind stark glänzend, etwas gewölbt u. konzentriert oder wellenartig gestrichelt als Folge des Stufenbaues. Die Flächenkrümmung wächst vom Zentrum zur Peripherie u. ist fast immer asymmetrisch. In der I-Pinakoidebene (001) haben die II-Kristalle eine bestimmte Stellung mit einem gegenseitigen Unterschied von 30°. Die II-Kristallzone ist den Strahlen der Schlag-u. Druckfiguren von I parallel. I u. II sind zweifelslos gleichzeitig auskristallisiert. Gegen die II-Bldg. nach erfolgter I-Bldg. spricht die Ggw. von nur leicht abgeflachten u. senkrecht zur Spaltbarkeit von I durchdringenden II-Kristallen ohne Merkmale einer Deformation. Die morpholog. Besonderheiten der II-Kristalle erklären sich aus dem Wachstum aus wss. Lsg. unter Berücksichtigung des gleichzeitigen Wachstums des I-Substrates u. seiner möglichen nichtparallelen Lage. Die Ggw. von gesetzmäßig orientierten flachen II-Kristallen in I ist ein Beweis der I-Kristallisation aus der wss. Lösung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 241—43. 11/1. 1949. Kola-Basis der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 380

A. G. Betehtin, *Über den Einfluß von Schwefel und Sauerstoff auf die paragenetischen Beziehungen der Mineralien in Erzen*. Die Hauptmasse der Erzminerale der nutzbaren Bodenschätze bilden die S- oder O-Verbindungen. Aus Zus. u. Paragenese der Mineralien in den endogenen Erzen folgt, daß ein metallogenet. Element unter natürlichen Bedingungen Sulfide mit verschied. S-Geh. u. Oxyde mit verschied. O-Geh. bildet. Die Unters. der Paragenese der Sulfidminerale in verschied. genet. Typen ergibt in den meisten Fällen eine nachträgliche Ersetzung der S-armen durch S-reiche Sulfide. Dies beweist den Konzentrationsanstieg der S<sup>2-</sup>-Ionen der Lsg. mit fortschreitender Erzbildung. Häufig treten die S-reichen Sulfide an den Spalten der älteren Erzmasse u. am Ende der Ader lokal auf infolge der Rk. der älteren Mineralmasse mit der Restlsg. mit erhöhter S- u. O-Konzentration. Selte tritt der umgekehrte Fall ein. Martitiserung u. Muschketowitiserung zeigen die durch die veränderten physikalisch-chem. Bedingungen hervorgerufene Änderung der O-Bedingungen während der Bldg. oder im epigenet. Stadium an. In vielen Fe-haltigen Lagerstätten begann die Erzbldg. mit der Abscheidung der höheren Fe-Oxyde u. schloß mit der Ausfällung des Fe<sup>2+</sup>-haltigen Minerals. Häufig treten diese fazialen Änderungen lokal auf. Mitunter werden die älteren Gebilde längs der Spalten von jüngeren, metasomat. gebildeten überlagert. An Einzelbeispielen werden die fazielle Änderung der Zus. der Sulfid- u. Oxyderze u. die chem. Zus. durch Veränderung der S- u. O-Konz. bei der Mineralbldg. erörtert u. die Rolle von S u. O bei der Bldg. der paragenet. Mineralassoziationen diskutiert. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geol. Ser.] 1949. Nr. 3. 3—26. Mai/Juni.)

LEBTAG. 384

A. A. Filimonowa, *Verwachsungen von Bornit und Chalkopyrit in Pyriterzen der Kaban I-Lagerstätte (Mittel-Ural)*. In den Kaban I-Erzen ist der im Pyrit (I) eingeschlossene Bornit (II) hypogen u. häufig mit prim. Sphalerit (III), Galenit (IV) u. Tennantit (V) assoziiert, die keine supergenen Veränderungen aufweisen, so daß II als hypogen anzusehen ist. In den Gitter- u. anderen II-Verwachsungen mit Chalkopyrit (VI), die Strukturen des Zerfalls fester Lsgg. darstellen, sind beide Minerale gleichzeitige hypogene Bildungen. Die xenomorphen II—VI-Verwachsungen sind äußerst klein u. nur bei starker Vergrößerung feststellbar. In den II—VI-Gebilden überwiegen die Gitterverwachsungen, daneben gibt es Maschen- u. Übergangsstrukturen. Die Gitterverwachsungen enthalten 76—83% II u. 17—24% VI, die Maschenstruktur enthält 88% II u. 12% VI. Die durch Umgruppierung

der beim prim. Zerfall der festen Lsg. ausgeschiedenen VI-Blättchen entstandene unvollkommene Gitterstruktur enthält 13—14% VI u. 86—87% II. Erstmalig werden die bisher nur synthet. erhaltenen Gitterverwachungen von II mit vorherrschendem VI festgestellt, die neben den anderen Zerfallsstrukturen mit vorherrschendem II geschlossene unregelmäßige Gebilde unter 0,1—0,2 mm darstellen. Zwischen II u. I sind diese Strukturen an der II-Grenze feiner u. die VI-Blättchen kleiner u. zahlreicher. Zur I-Grenze hin wird die Struktur gröber, die VI-Blättchen größer u. die II-Menge geringer. An der Berührungsstelle mit II tritt fast nur VI auf. In den II benachbarten Bereichen sind 58% VI u. 42% II, zu I benachbart 90% VI u. 10% II vorhanden. Nach dem Mikrobild zeigen diese Verwachungen die typ. Zerfallsstrukturen der festen Lsgg. u. sind mit den Strukturen ident., die SCHWARTZ durch Abkühlung der 48 Stdn. bis 600° erhitzten, vorwiegend VI enthaltenden Proben erhalten hat. Ursache u. Bedingungen der Strukturldg. sind nicht eindeutig. Ihre Bldg. in der Kaban I-Lagerstätte erfolgte beim Zerfall der bei der VI-Verdrängung durch II gebildeten festen Lösungen. Diese Verdrängung kann durch teilweise Fe- u. S-Entfernung aus der VI-Masse bedingt sein. Beim Temp.-Anstieg im Erz bildeten sich durch Diffusion an den Berührungstellen von reinem II u. VI feste Lsgg., die beim Temp.-Abfall unter Bldg. der Zerfallsstrukturen mit vorherrschendem II oder VI zerfielen. Dies wird durch die Ähnlichkeit dieser Strukturen mit den von SCHWARTZ durch Erhitzen u. plötzliche Abkühlung von Erzen mit reinem II u. VI erhaltenen bestätigt. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geol. Ser.] 1949. 101—14. Jan./Febr.)

LEBTAG. 384

Richard M. Pearl, Mineral collectors handbook. Colorado Springs: Mineral Book Co. 1948. (297 S.) \$ 3,75.

Alfred Pollak, Beiträge zu einer Deutung der Metallogeneese in Thüringen. Berlin: Akademie-Verl. 1948. (16 S.) DM 3,50 = Archiv für Lagerstättenforschung. H. 73.

## D. Organische Chemie.

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

C. A. Coulson, *Lokalisierte und nichtlokalisierte Bindungen*. Zur Erklärung aller Eigg. eines geradkettigen Paraffins muß auch bei Moll. ohne Resonanzerscheinungen eine gewisse Verschmierung der Elektronenbahnen angenommen werden. Es wird gezeigt, wie die Meth. der mol. Elektronenbahnen u. die der Valenzbindungen diese Effekte bis zu einem gewissen Grade wiedergeben, u. daß die Theorie von MULLIKEN (C. 1932. II. 1582) mit vollständig verschmierten Elektronenbahnen äquivalent der Theorie von HUND (C. 1930. I. 2210) mit lokalisierten, nur schwach verschmierten Bindungen ist. — Das vollständige Resonanzschema der s- u. p-Bahnen eines Atoms kann oft durch eine passende Bastardierung von s u. p ersetzt werden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 198—211. Mai/Juni 1949.)

L. LORENZ. 400

I. W. Pjatnitski, *Polarographische und potentiometrische Untersuchung der Beständigkeit von Blei-Weinsäure-Komplexen*. Aus der Größe der DE. der Weinsäure ist zu schließen, daß das Pb in alkal. Lsg. mit Überschuß von Seignettesalz an die Alkoholgruppen des Säurerestes gebunden ist. Die Gleichgewichtskonstante der Rk. ist  $2,1 \cdot 10^{13}$  (potentiometr. Meth.) bzw.  $3,2 \cdot 10^{14}$  (polarograph. Meth.); die erstere ist zuverlässiger. Dieser Wert wurde durch Rkk. mit  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ - u.  $\text{PO}_4^-$ -Ionen bestätigt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 331—42. Nov./Dez. 1948. Kiew, Schewtschenko-Univ., Lehrst. für analyt. Chem.)

KIRSCHSTEIN. 400

Edward C. Attané und Thomas F. Doumani, *Löslichkeiten aliphatischer Dicarbonsäuren in Wasser. Anwendung der Regel von Dühring*. Es wurde die Löslichkeit von Glutar-, Adipin- u.  $\beta$ -Methyladipinsäure bei verschied. Temp. bestimmt u. dann die Löslichkeitsdaten für Oxal-, Malon-, Malein-, Fumar-, Äpfel-, Wein-, Glutar-, Adipin- u.  $\beta$ -Methyladipinsäure mittels einer Modifikation der DÜHRINGschen Regel (Z. physik. Chem., 13. [1894.] 492) aufeinander bezogen. Es wurden dabei, wie in einer graph. Darst. gezeigt wird, mit Ausnahme der Glutar- u.  $\beta$ -Methyladipinsäure gerade Linien erzielt, wenn man die Temp., bei welchen diese Säuren eine gegebene Löslichkeit haben, der Temp. gegenüberstellt, bei welcher die Bernsteinsäure die gleiche Löslichkeit hat. Wenn von einer bestimmten Verb. aber nur 2 oder 3 Löslichkeitswerte bekannt sind, wird von der Anwendung der DÜHRINGschen Regel abgeraten. (Ind. Engng. Chem. 41. 2015—17. Sept. 1949. Wilmington, Calif., Union Oil Co. of California.)

DIETL. 400

W. M. Krawtschenko, *Thermodynamische Berechnung von vielkomponentigen eutektischen Systemen*. 1. Mitt. Fünfkomponentensystem der normalen Paraffinkohlenwasserstoffe:

*Hexan-Heptan-Octan-Nonan-Decan.* Die den Gesetzen der idealen Lsgg. gehorchenden eutekt. Systeme werden bei  $n$  ( $n = 2, 3, 4, 5 \dots$ ) Komponenten nach der Formel des Vf. berechnet. Viele KW-stoffsysteme folgen annähernd diesen Gesetzen u. können mit einer der Praxis genügenden Genauigkeit berechnet werden. Nach Literaturangaben wird festgestellt, daß bisher ganz oder teilweise ca. 4000 bin., einige Hundert tern., einzelne quaternäre (vorwiegend einzelne Konzentrationsbereiche) untersucht u. einzelne Vorvers. über 5- u. mehrkomponentige Systeme angestellt wurden. Von den 25 bin., tern. u. quaternären Systemen der  $n$ -Paraffine  $C_6H_{14}-C_{10}H_{22}$  ist das Gleichgewicht Fl.-Kristall bisher nur an  $C_6H_{20}-C_8H_{18}$  untersucht worden. Die experimentellen Unters. des Vf. an  $C_{10}H_{22}-C_8H_{18}$ ,  $C_{10}H_{22}-C_7H_{16}$  u.  $C_8H_{18}-C_7H_{16}$  zeigen den eutekt. Charakter dieser Systeme, die nur unwesentliche Abweichungen von den Berechnungen aufweisen. Die Prognose über den eutekt. Charakter der Systeme erfolgt nach der Formel des Vf. Danach gehören die 10 bin., 10 tern., 5 quaternären u. das 5-komponentige Syst. zum eutekt. Typus. Für alle Systeme werden die Berechnungen durchgeführt u. ein Pentatop aufgestellt. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 319—33. März 1949.)

LEBTAG. 400

G. K. Adams und C. E. H. Bawn, *Der homogene Zerfall von Äthylnitrat.* Das Äthylnitrat dient als Modell für komplexere Salpetersäureester, die eine wichtige Gruppe von Explosivstoffen darstellen. Der Zerfall wird beobachtet in einem Pyrexreaktionsgefäß mit 130 cm<sup>3</sup> Inhalt. Die Geschwindigkeit wurde manometr. bei Anfangsdrucken von 30—50 mm Hg u. in einem Temperaturbereich von 180—215° verfolgt. Oberhalb dieser Temp. erfolgt explosionsartiger Zerfall. Durch Braunfärbung gab sich anfängliche Bldg. von NO<sub>2</sub> zu erkennen, das bei größerer Reaktionstiefe weitgehend verschwand. Der Gesamtdruckanstieg bis zum vollständigen Zerfall schwankte zwischen 85 u. 112% des Anfangsdruckes. Die Anfangsgeschwindigkeit folgt einem Gesetz erster Ordnung. Die Abweichungen bei weiterem Zerfall sind durch den sek. Oxydationsprozeß u. die Kondensation von Aldehyden bedingt. Oberflächenvergrößerung hat keinen Einfl. auf Geschwindigkeit u. Endprodukte. Für die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich  $k = 10^{15.3} \cdot e^{-39.9/RT}$ . Als Hauptprodd. werden analyt. gefunden NO, CO<sub>2</sub>, CO u. N<sub>2</sub>O, bei explosivem Zerfall auch H<sub>2</sub>. Außerdem wird Acetaldehyd nachgewiesen. Als Primärprozeß wird die Spaltung des Äthylnitratmol. in NO<sub>2</sub> u. ein Äthoxyradikal mit der Aktivierungsenergie 39,5 kcal angenommen. Der Acetaldehyd soll sich bilden nach  $2 C_2H_5O \rightarrow C_2H_5OH + CH_3CHO$  oder  $C_2H_5O + C_2H_5ONO_2 \rightarrow C_2H_5OH + C_2H_4ONO_2$ ;  $C_2H_4ONO_2 \rightarrow CH_3CHO + NO_2$ . Eine Aldehydbldg. durch direkten Zerfall des Äthoxyradikals in Formaldehyd u. Methylradikal wird ausgeschlossen, da weder CH<sub>2</sub>O noch CH<sub>4</sub> gefunden werden. Die Deutungen stehen in Übereinstimmung mit den Befunden von STREACIE u. KATZ (J. chem. Physics 5. [1937.] 125) u. RICE u. RODOWSKAS (J. Amer. chem. Soc. 57. [1935.] 350) über den Zerfall des Äthylnitrits. Aus den Aktivierungsenergien u. den bekannten Verbrennungswärmen wird auf die Dissoziationsenergie 95,8 kcal der O—H-Bindung in A. geschlossen. (Trans. Faraday Soc. 45. 494—99. Mai 1949. Liverpool, Univ., Chem. Abt.)

THEILE. 400

Pierre Süe und Einard Saeland, *Chemische Wirkung verschiedener Strahlungen auf organische Jodide und die Möglichkeit der Dosisbestimmung durch die Menge des in Freiheit gesetzten Jods.* Vff. untersuchen die Wrkg. von  $\gamma$ -Strahlen aus einer Ra-Be-Quelle (0,5 g Ra-Be unter Paraffin u. Cd) auf folgende Jodide:  $CH_3J$ ,  $C_2H_5J$ , 1-Jodpropan, 2-Jodpropan, 1-Jodbutan, 2-Jodbutan, 1-Jodisobutan, Jodbenzol. Nach der Bestahlung wird das freie Jod im Photocolorimeter von BONET-MAURY mit WRATTEN-Filter 38 an Hand einer Eichkurve bestimmt; die Eichkurve ist bis zu den höchsten hier verwendeten Konz. von 60  $\gamma/cm^2$  im Einklang mit dem BEERSchen Gesetz. Die Verss. ergeben, daß für jedes Jodid u. für eine gegebene Strahlung das in Freiheit gesetzte J proportional der Strahlungsmenge ist. Die einzelnen Jodide verhalten sich wenig unterschiedlich: die freigesetzten J-Mengen sind fast gleich, nur aus 1-Jodpropan wird unter gleichen Bedingungen etwa die doppelte Menge J freigemacht wie aus den übrigen Jodiden. — An  $C_2H_5J$  wird die Wrkg. von langsamen u. schnellen Neutronen sowie von 6,7 MeV-Deutonen untersucht. Die Menge des freigemachten J ist der Dauer der Bestahlungen proportional; infolge Intensitätsschwankungen des Cyclotrons ist die Proportionalität weniger gut als bei der Ra-Be-Quelle. — Nach diesen Ergebnissen besteht also die Möglichkeit des Intensitäts-vgl. zweier Strahlungen gleicher Art durch die Best. der Menge des freigemachten J. — Das J bleibt nach der Bestahlung lange Zeit unverändert. — Für die biol. Dosisbest. schlagen Vff. vor, eine Lsg. von 100 cm<sup>3</sup>  $C_2H_5J$  in 300 cm<sup>3</sup> Ae. zu verwenden, deren D. nahezu 1 ist. Auch bei dieser Lsg. besteht Proportionalität zwischen der Menge des freigemachten J u. der Strahlungsmenge. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 437—39. Mai/Juni 1949.)

L. LORENZ. 400

W. I. Danilow, A. M. Subko und A. I. Danilowa, *Röntgenstrahlenstreuung in Aceton-Wasser-Lösungen*. Die röntgenograph. Unters. von W., *Aceton* (I) u. der Lsg. W.-I (1 : 2,5) bei 17—20° ergibt auf der I-Intensitätskurve bei dem  $\sin \Theta/\lambda$  einen monotonen Abfall, bei dem auf der Wasserkurve das 2. Maximum erscheint, das an dieser Stelle auch auf der Versuchskurve W.-I auftritt. Somit wird bei der Streuung der Röntgenstrahlen wie bei den fl. Metalllegierungen Additivität der Beugungsbilder beobachtet. Die Gegenüberstellung der Versuchskurve W.-I mit der theoret. (volle Additivität) zeigt, daß bei kleinem  $\sin \Theta/\lambda$  (bis ca. 0,2) keine Additivität eintritt u. auf der Versuchskurve nur ein Hauptmaximum auftritt. Oberhalb 0,2 erscheint das 2. Maximum von W. u. der weitere Kurvenverlauf zeigt ausgeprägte Additivität in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von MOCHOW an derselben Lösung. Die Ggw. von kleinen Gruppen von Wassermoll. mit derselben quaternären Koordination wie im reinen W. wird als begründet angesehen. Dem widerspricht nicht das Fehlen eines 2. Hauptmaximums auf der Versuchskurve, da die Additivität bei geringen Winkeln nur bei genügend großen Gebieten der verschied. Packung möglich wäre, die wenig wahrscheinlich ist. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 242—46. März 1949. Zentrales wiss. Forsch.-Inst. für Eisenmetallurgie, Inst. für Metallphysik.)  
LEBTAG. 400

Sch. Sch. Rasskin und F. I. Skripow, *Über die Translationsfrequenzen in den Streuspektren von Molekülkristallen und das Spektrum der d-Weinsäure*. Die Ggw. von Translationsfrequenzen (T.) im Eisspektr. läßt ihre Ggw. in solchen organ. Kristallen vermuten, deren Gitter der H-Bindung eine große Rolle zuweist. Als Merkmal ihrer Ggw. wurde die Zahl der Spektrallinien betrachtet nach  $n_{Tr} \leq 3(z-1)$  u.  $n_{Rot} \leq 3z$  ( $z$  = Molekülzahl). Ist das Spektr. erschöpfend untersucht u. bedingt die Symmetrie der Kristallstruktur keine Entartung oder Inaktivität der einzelnen Schwingungsformen, so ist in Ggw. von T. die Gesamtlinienzahl größer als  $n_{Rot}$ . Für in W. gezüchtete Kristalle der d-Weinsäure wurden im Zweiprismenspektrograph bei 3 verschied. Orientierungen folgende 8 Linien kleiner Frequenz gefunden: 36 (5), 59 (1), 78 (3), 87 (2), 102 (3), 121 (4), 151 (1), 169 (1)  $\text{cm}^{-1}$  (Zahlen in Klammern = relative Intensität bei senkrechter Belichtung zu [1 0 0] u. Beobachtung längs der c-Achse). Bei  $z = 2$  ist  $n_{Rot} \leq 6$ ,  $n_{Rot} + n_{Tr} \leq 9$ . Die Zahl der festgestellten Linien übersteigt  $n_{Rot}$  u. liegt im Bereich  $n_{Rot} + n_{Tr}$ . Damit wird erstmalig die mögliche Ggw. von T. in den Streuspektren organ. Kristalle bewiesen. Theoret. Betrachtungen ergaben, daß die T. tatsächlich im Bereich der gefundenen Linien liegen müßten. Die Betrachtung früherer Versuchsergebnisse im Lichte der vorliegenden Arbeit läßt vermuten, daß in den Spektrogrammen von  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin, Benzoesäure, Acetamid u. Diphenylamin bereits T. erhalten wurden. Einige dieser in der Fl. verschwindenden Frequenzen sind höher als  $120 \text{ cm}^{-1}$ . Falls vorliegende Ergebnisse durch weitere Verss. bestätigt werden, so kann angenommen werden, daß in den Spektren der Molekülkristalle mit der Ggw. von T. gerechnet werden muß, u. daß in den organ. Kristallen die Frequenzen der intermol. Schwingungen beträchtlich höher als  $120 \text{ cm}^{-1}$  liegen können. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 317 bis 320. 21/1. 1949. Leningrad, Univ.)  
LEBTAG. 400

A. F. Prichotko, *Elektronen- und Schwingungsniveaus des Naphthalinkristalls und Moleküls*. Gleiche Arbeit wie C. 1949. II. 1280. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 383—95. Mai 1949. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)  
G. SCHMIDT. 400

M. de Hemptinne, *Beitrag zur Bestimmung der Symmetrie des Äthanmoleküls und der Bromderivate des Äthans*. In denjenigen Fällen, in denen die Schlußfolgerungen aus RAMAN-Spektren keine eindeutige Best. der Molekülsymmetrie erlauben, kann die Einführung von Isotopen in das Mol. zur Entscheidung herangezogen werden. Hierbei hängt nicht nur die Anzahl der Isomeren, sondern auch die Art der Symmetrieänderung, die sich im RAMAN-Spektr. zu erkennen gibt, von der Konst. der Grundverb. ab. Die Anwendung dieser Meth. auf das Äthanmol. hat folgendes Ergebnis: Das Spektr. von  $H_3C \cdot CH_2D$  ist sehr linienreich, enthält aber keine typ. Dubletts. Dagegen erscheinen im Spektr. von  $H_2DC \cdot CH_2D$ , u. zwar bes. im Gebiet der CH- u. CD-Valenzschwingungen, eine Anzahl gut charakterisierter Dubletts. Die Ergebnisse sprechen zugunsten einer Symmetrie  $D_{3d}$  des Äthans (= Sternform, die H-Atome der beiden Methylgruppen stehen auf Lücke). Eine endgültige Entscheidung soll durch Messung des Depolarisationsgrades u. Heranziehung der Ultrarotspektren erbracht werden. Beim *symm. Dibromäthan* wurde aus dem RAMAN-Spektr. auf die Existenz zweier Isomere geschlossen, von denen die eine Form mit Sicherheit als trans-Verb. angesehen wird. Für die andere Form läßt die Unters. der Spektren der teilweise deuterierten Verb. eine cis-Konfiguration ausschließen, ohne daß bisher eine positive Aussage über die Konfiguration möglich wäre. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 98—102. März/April 1949. Louvain.)  
REITZ. 400

Louise Roth, *Fluoreszenz von durch energiereiche Strahlung angeregtem Anthracen*. Es wurden die Fluoreszenzspektren von Anthracen aufgenommen, das durch Cu K<sub>α</sub>-Röntgenstrahlen, durch Beschließen mit 10 MeV-Deutonen oder durch Bestrahlen mit einer 10 Millicurie-Quelle von Ra+Be angeregt war. Im ersten Fall genügten bei einer Spaltbreite von 0,1 mm 5 Min., im zweiten Fall 10 Min. u. im dritten Fall 24 Std. zur Anregung. In allen Fällen wurden drei Banden zwischen 4120 u. 4720 Å beobachtet mit der intensivsten Bande bei 4400 Å. Andere Banden wurden zwischen 2500 u. 5000 Å nicht beobachtet. Die Maxima der drei Banden lagen bei 4240, 4440 u. 4700 Å. Um eine Beziehung zwischen den Banden u. den Zählereigg. zu finden, wurden die Zählimpulse untersucht, wenn eine Serie von WRATTEN-Filtern zwischen den szintillierenden Kristall u. die 931-A-Photoverstärkerröhre bei Benutzung einer <sup>60</sup>Co-γ-Quelle gestellt wurden. Über dem Untergrund wurden keine Zählimpulse beobachtet, wenn das Fluoreszenzgebiet ganz durch Filter blockiert war. Für WRATTEN-Filter 2 A wurde experimentell eine Durchlässigkeit von 0,74 gefunden gegenüber einer solchen von 0,78 zwischen 4200—4700 Å, wie sie von dem Hersteller des Filters angegeben wird. Die Übereinstimmung ist befriedigend; die geringe Differenz ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Durchlässigkeit des Filters dicht unterhalb 4200 Å ziemlich scharf absinkt, während sich die Fluoreszenzbande bis 4120 Å erstreckt. (Physic. Rev. [2] 75. 983. 15/3. 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)  
GOTTFRIED. 400

Arthur A. Vernon und Elbert V. Kring, *Polarisation von Äthylendichlorid in Benzol*. An sorgfältig gereinigten Äthylendichlorid-Bzl.-Gemischen wurden Dichtemessungen ausgeführt u. zur Berechnung der Polarisation aus den DE-Messungen an solchen Mischungen nach VERNON, WYMAN u. AVERY (vgl. C. 1947. 183) benutzt. Hierbei ergab sich für die Beziehung zwischen D. u. Konz. folgende Gleichung:  $d = d_A X_A + d_B X_B - a \cdot X_A \cdot X_B$ , wobei d die Dichten, X die Molenbrüche u. a eine Konstante (0,07345) sowie die Indizes A u. B Bzl. bzw. Äthylendichlorid darstellen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1888—89. Mai 1949.)  
WALTER SCHULZE. 400

Hermann Hartmann und Paul Henschel, *Über das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten*. Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Molekülpolarisation (MP) u. der Viscosität an Mischungen von Diphenyläther mit Bzl., Toluol u. PAe. bei 20°. In den Bzl.- u. Toluollsgg. sinkt die MP des Äthers von ca. 79 cm<sup>3</sup> bei 10 Gewichts-% auf ca. 74,7 cm<sup>3</sup> bei 90%. Die Kurven zeigen zwischen 20 u. 30% einen ausgeprägten Sattel. Bei den Mischungen mit PAe. durchläuft die MP-Kurve des Diphenyläthers zuerst ein schmales Minimum bei ca. 18% u. dann ein breites Maximum bei 40%. Die Viscositätskurve zeigt ebenfalls bei 20% eine Unregelmäßigkeit. Vff. schließen aus ihren Ergebnissen, daß Diphenyläther in diesen Lösungsmitteln definierte Assoziate ähnlich wie A. bildet. (Z. Naturforsch. 4a. 156—57. Mai 1949. Frankfurt, Univ., Inst. für physikal. Chem.)  
W. MATER. 400

K. E. Calderbank und R. J. W. Le Fèvre, *Die Dipolmomente von Benzocinnolin und Benzocinnolinoxyd in Beziehung zu denen von cis-Azo- und cis-Azoxybenzol*. Von HARTLEY u. LE FÈVRE waren früher (vgl. C. 1939. II. 1038) die Dipolmomente der beiden isomeren Azobenzole u. Azoxybenzole bestimmt worden u. die Zuordnung der Isomeren zu der cis- bzw. trans-Konfiguration diskutiert worden. Es war angenommen worden, daß dem Azobenzol mit dem F. 71° u. dem Azoxybenzol mit dem F. 84° cis-Konfiguration zukommt. Zur Bestätigung dieser Annahme bestimmten Vff. die Dipolmomente von Benzocinnolin u. Benzocinnolinoxyd. Aus den erhaltenen Werten ergibt sich einwandfrei, daß die obige Konfiguration zu Recht angenommen worden war. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1949—52. Nov. Sydney, Univ.)  
GOTTFRIED. 400

E. Charles Evers und Charles A. Kraus, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. 34. Mitt. *Leitfähigkeit einiger langkettiger Elektrolyte in Methanol-Wasser-Gemischen bei 25°*. (33. vgl. C. 1949. I. 588) Messungen der Leitfähigkeit von Hexadecylpyridoniumbromid (I), Octadecyltrimethylammoniumnitrat (II) sowie Octadecylpyridoniumnitrat (III), -chlorid (IV) u. -bromid (V) in Methanol-W.-Gemischen bei 25° führen zu folgenden Ergebnissen: in reinem W. gelöst, zeigen alle Salze mit Ausnahme von V einen n. Sprungpunkt in der Leitfähigkeit-/Konzentrations-Kurve. Mit Ausnahme von IV zeigen alle Salze einen Sprungpunkt in Gemischen mit höherem Methanolgehalt. Mit steigendem Geh. an Methanol im Lösungsm. werden die für das Auftreten des Sprungpunktes charakterist. Erscheinungen weniger deutlich. Jene Eigg., durch die sich Lsgg. langkettiger Salze von n. Elektrolyten unterscheiden, verschwinden anscheinend in der Nähe von 50% Methanolgeh. oder wenig oberhalb dieses Wertes. Die Leitfähigkeitskurve für I in einem Lösungsm. mit 54% Methanol sowie in reinem Methanol zeigt sehr annähernd die theoret. geforderte Neigung. Das Verh. von IV unterscheidet sich von demjenigen der übrigen Salze durch das Auftreten

eines Maximums etwas unter 10% Methanol. Dieser maximale Einfl. ist bei 15–20% Methanol am größten u. bei 35% Methanol fast völlig verschwunden. Mit steigendem Methanolgeh. im Lösungsm. verschiebt sich das Maximum nach höheren Konzentrationen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3049–54. Sept. 1948. Princeton, Brown Univ.)

HENTSCHEL. 400

James D. McCullough und Edwin S. Gould, *Die Dissoziationskonstanten einiger mono-substituierter Benzolselenensäuren*. 13 substituierte Säuren der Zus.  $RSeO_2H$  ( $R =$  substituierter Phenylrest) werden nach  $R_2Se_2 + 3 H_2O_2 = 2 RSeO_2H + 2 H_2O$  dargestellt. Die Diselenide werden dabei jeweils nach einer der beiden von CAMPBELL u. MCCULLOUGH (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 1965) beschriebenen Methoden erhalten; die Oxydation erfolgt bei den festen Diseleniden in Dioxanlsg. unter Eiskühlung bzw. bei den fl. Diseleniden in Äthylätherlsg. unter Erwärmung, in beiden Fällen mit 20–28% ig.  $H_2O_2$ . Die Säuren werden je nach ihrer Löslichkeit entweder durch Umkristallisieren aus heißem W. unter Entfärbung der Lsg. durch Noritzusatz oder über die Ammonsalze unter anschließendem Eintropfen der methanol. Lsg. der wieder in Freiheit gesetzten Säure in sd. W. gereinigt. 6 der Säuren wurden zum erstenmal hergestellt; sie stellen wie die übrigen weiße kristalline Stoffe dar. Die Dissoziationskonstanten werden durch potentiometr. Titration ermittelt; die  $p_K$ -Werte sind eine lineare Funktion der HAMMETTSchen Substitutionskonstanten. Für 5 der Säuren werden die Temperaturkoeffizienten der  $p_K$ -Werte zwischen 25 u. 40° approximativ bestimmt; die Temperaturabhängigkeit ist nur gering u. beträgt in allen Fällen ca. 0,02 Einheiten pro 10° Temperatursteigerung.

Versuche: Im folgenden werden angegeben der Substituent  $R$  der Säuren der Zus.  $RSeO_2H$ , der F. u. der  $p_K$ -Wert bei 25°:  $C_6H_5$ , F. 121°,  $p_K$  4,79;  $p-CH_3C_6H_4$ , F. 170°,  $p_K$  4,88;  $m-CH_3C_6H_4$ , F. 121° unter Zers.,  $p_K$  4,80;  $p-FC_6H_4$ , F. 132–140° unter Zers.,  $p_K$  4,50;  $m-FC_6H_4$ , F. 115–124° unter Zers.,  $p_K$  4,34;  $p-ClC_6H_4$ , F. 170–185°,  $p_K$  4,48;  $m-ClC_6H_4$ , F. 145–147° unter Zers.,  $p_K$  4,47;  $p-BrC_6H_4$ , F. 177–181°,  $p_K$  4,50;  $m-BrC_6H_4$ , F. 157–159°,  $p_K$  4,43;  $p-CH_3OC_6H_4$ , F. 101°,  $p_K$  5,05;  $m-CH_3OC_6H_4$ , F. 118°,  $p_K$  4,65;  $m-NO_2C_6H_4$ , F. 152°,  $p_K$  4,07;  $o-C_6H_5C_6H_4$ , F. 89°,  $p_K$  4,67. (J. Amer. chem. Soc. 71. 674–76. Febr. 1949. Los Angeles, Calif., Chem. Dep.)

REITZ. 400

H. Brintzinger, H. W. Ziegler und E. Schneider, *Der Verlauf der kathodischen Reduktion von Trichlornitromethan*. Bei der kathod. Red. von Trichlornitromethan (I) konnten als Reaktionsprodd. bisher nur Methylhydroxylamin (II) u. Methylamin (III) festgestellt werden. Durch Auffinden geeigneter Versuchsbedingungen hinsichtlich Elektrolyt-Zus., Material u. Art der Elektroden sowie der Temp. gelang es, als erstes Reaktionsprod. das Trichlornitrosomethan (mit 30–70% Ausbeute) zu isolieren. Dieses wird zu Dichlornitrosomethan weiter red., das sich sofort in Dichlorformoxim umlagert. Dichlorformoxim läßt sich unter optimalen Bedingungen bis zu 65% der theoret. Materialausbeute erhalten; dazu benutzt man als Lösungsm. für das zu reduzierende Trichlornitromethan eine 35%  $H_2SO_4$  u. 65% A. enthaltende Lsg., als Kathode eine Zinnrohrschlange, die von einer geeigneten Kühlfl. durchströmt wird, um die Temp. an der Kathode unterhalb +5° zu halten; ferner sind nicht mehr als 65% der theoret. zur Überführung von Trichlornitromethan in Dichlorformoxim erforderlichen Strommenge aufzuwenden. Bei weiterer Stromzufuhr erfolgt schon weitere Red. des Dichlorformoxims zum Dichlorhydroxylamin. Die auf dem Wege zum II u. III zu erwartenden Zwischenprodd. Dichlormethylhydroxylamin u. Monochlormethylhydroxylamin wurden bisher noch nicht isoliert. Die kath. Red. des I nimmt also bei geeigneter Versuchsbedingung folgenden Verlauf:  $CCl_3NO_2 \xrightarrow{+2H} CCl_3NO \xrightarrow{+H} CHCl_2NO \xrightarrow{Umlagerung} CCl_2=NOH \xrightarrow{+2H} CHCl_2NHOH \xrightarrow{+H} CH_2ClNHOH \xrightarrow{+H} CH_3NHOH \xrightarrow{+2H} CH_3NH_2$ . (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 109–13. Mai 1949.)

HENTSCHEL. 400

H. Brintzinger und E. Schneider, *Die kathodische Enthalo-genierung von Halogenbenzolen*. (Vgl. vorst. Ref.) Während sich Brom- u. Jodbenzol durch kathod. Red. in alkal. Lsg. (nicht aber in saurer u. neutraler Lsg.) enthalogenieren lassen, gelingt die kathod. Entchloring von Chlorbenzol ebensowenig wie von Chlorbenzoesäure, Chlorphenol, Chloranilin u. Chlortoluol; die entsprechenden Br-Verbh. lassen sich dagegen leicht entbromen. Bei Anwendung von Kathoden mit hoher H-Überspannung, bes. aus Pb u. Sn, verläuft die Enthalo-genierung am günstigsten. Die prozentuale Stromausbeute nimmt bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen (Temp. 70°, Anodenfl. 3% ig. NaOH; Katholyt 7,53 g  $C_6H_5Br$ , 250 cm<sup>3</sup> Methanol, 2,5 g NaOH) mit zunehmender Stromdichte ab, denn infolge des verhältnismäßig geringen Geh. der Kathodenfl. an Halogenbenzolen werden an der Kathode mehr  $[H^+]$  in der Zeiteinheit entladen, als Halogenbenzolenmoll. dort für die Enthalo-genierung zur Verfügung stehen. Mit zunehmender Konz. an Halogenbenzol in der

Lsg. nimmt daher die prozentuale Stromausbeute zu. Bei Anwendung methylalkoh. Alkalilauge als Lösungsm. sind die Stromausbeuten besser als bei äthylalkoh. Lauge. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 113—15. Mai 1949.) HENTSCHEL. 400

H. Tompa, *Statistische Thermodynamik von Mischungen normaler Paraffine*. GUGGENHEIMS Behandlung der statist. Thermodynamik von Mischungen wird ausgedehnt auf Mischungen von Moll. verschied. Länge, aber mit gleichen End- u. Mittelgruppen. Die sich ergebenden Formeln werden auf Messungen von BRØNSTED u. KOEFOED (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 22. [1946.] Nr. 17. I) mit n. Paraffinen angewandt. Die gemessenen Dampfdrucke der fl. Komponente für alle Konz. u. der sich daraus ergebende Aktivitätskoeff. der reinen fl. Komponente stimmen auf einige Promille mit der Theorie überein. (Trans. Faraday Soc. 45. 101—09. Jan. 1949. Maidenhead, Berks, Courtaulds, Ltd. Res. Labor.) LINDBERG. 400

J. O. Halford, *Beitrag zur Abweichung von Entropie und spezifischer Wärme vom idealen Gaszustand. Wasser und Benzol*. Bei der Berechnung der Entropie von Wasserdampf werden bei Benutzung der BERTHELOTSchen Gleichung nicht zutreffende thermodynam. Werte gefunden, dagegen werden für Bzl. auf gleichem Wege Entropiewerte erhalten, die für die meisten Zwecke genau genug sind. Nach dem vorliegenden sehr begrenzten Zahlenmaterial scheinen die thermodynam. Werte aus der BERTHELOTSchen Gleichung für die Dämpfe „n.“ Fl. von befriedigender Genauigkeit zu sein, doch wird empfohlen, sie z. B. mit Hilfe direkt erhaltener Dampfdrücke zu überprüfen. (J. chem. Physics 17. 405—08. April 1949. Ann Arbor, Mich., Univ.) SCHÜTZA. 400

M. D'Hont und J. C. Jungers, *Die Molwärme von 1.1-Dibromäthan und von 1.1.2-Tribromäthan in flüssiger Phase*. Die fl. Verb. werden in einem geschlossenen Glasgefäß mit Thermometer erhitzt u. dann in einen auf 0° gehaltenen Thermostaten versenkt. Aus der Abkühlungsgeschwindigkeit wird die spezif. Wärme der betreffenden Verb. errechnet. Es werden folgende spezif. Wärmen (1.1-Dibromäthane) bestimmt: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 0,1715; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>DBr<sub>2</sub> 0,1742; CHDBr—CHD Br<sub>2</sub> 0,1783; CH<sub>2</sub>Br—CD<sub>2</sub>Br 0,1796; C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 0,1839. Für 1.1.2-Tribromäthan werden folgende Werte erhalten: CH<sub>2</sub>Br—CHBr<sub>2</sub> 0,1484; CHDBr—CHBr<sub>2</sub> 0,1512; CH<sub>2</sub>Br—CDBr<sub>2</sub> 0,1515; CD<sub>2</sub>Br—CHBr<sub>2</sub> 0,1551 u. CD<sub>2</sub>Br—CDBr<sub>2</sub> 0,1584. Danach steigt beim Ersatz eines H durch ein D die Molwärme um ca. 2,5%. Die erhaltenen Werte stehen mit denen aus spektroskop. Daten berechneten in Übereinstimmung. (Bull. Soc. chim. Belgique 58. 196—204. April/Juni 1949. Te Leuven, Univ.) SCHÜTZA. 400

Robert C. Herman und Wave H. Shaffer, *Der Schwingungs-Rotations-Mechanismus des Allen-Moleküls*. 1. Mitt. *Das klassische Schwingungsproblem*. Zur Beschreibung der Normalschwingungen des Allen-Mol. werden die Symmetriekoordinaten vom Standpunkt der Gruppentheorie aus so aufgestellt, daß die höchste Faktorzerlegung der Säkulardeterminante erreicht wird. Die Glieder 3. u. 4. Grades der anharmon. Potentialfunktion werden abgeleitet. Die vollständige Valenzpotentialfunktion wird diskutiert. Für das Verhältnis der Kraftkonstanten in der Säkulardeterminante zu den physikal. Valenzkraftkonstanten werden explizite Formeln abgeleitet. (J. chem. Physics 17. 30—40. Jan. 1949. Silver Spring, Md., John Hopkins Univ., Appl. Phys. Labor.) A. REUTER. 400

E. C. Lingafelter und L. H. Jensen, *Röntgenkristallographische Untersuchung der Hydrazide einiger normaler aliphatischer Säuren*. Es wurden Schwenk- u. WEISSENBURG-Aufnahmen hergestellt von den Hydraziden von n-Hexansäure, n-Heptansäure u. n-Octansäure. Sie sind monoklin u. enthalten 8 Moll. in der Elementarzelle. Aus der Änderung von d<sub>001</sub> mit der Kettenlänge folgt, daß die Kettenachse nahezu senkrecht zu (0 0 1) liegt, während aus den Intensitäten der (0 0 1)-Reflexionen geschlossen werden muß, daß sie etwas gegen die Fläche (0 0 1) geneigt ist. Der mittlere Kettenquerschnitt ist etwas kleiner als der der n-Paraffin-KW-stoffe. (Amer. Mineralogist 33. 769. Nov./Dez. 1948. Univ. of Washington.) GOTTFRIED. 400

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

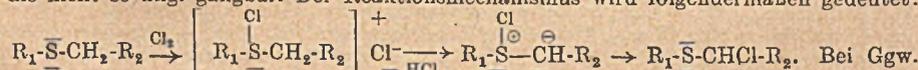
Emanuel Pfeil und Otto Velten, *Über die Sandmeyersche Reaktion*. 2. Mitt. *Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf ihren Ablauf*. (1. vgl. C. 1949. II. 857) Zur weiteren Klärung des Mechanismus der SANDMEYERSchen Rk. untersuchten Vff. am Beispiel der Zers. des sauren p-Toluoldiazoniumsulfats (I) den Einfl. verschied. Faktoren auf Ablauf der Rk. u. Ausbeuten an p-Chlortoluol (II) bzw. an dem Nebenprod. Azotoluol (III). Nach ihren Unters. verlangsamen Halogenionen die Rk. sehr stark, dabei wird die Ausbeute an III im Vgl. zu II verringert. Die von WAENTIG u. THOMAS (Ber. dtsh. chem. Ges. 46. [1913.] 3923) angenommene erste Ordnung für die Rk. ist nur erfüllt, falls die Reaktionslg. 2 Mol CuCl auf 1 Mol I enthält, sonst liegt die Anfangsgeschwindigkeit erheblich höher u. sinkt mit dem Verbrauch von I auf den stabilen Wert ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ebenfalls konstant u. niedrig, wenn sich aus der Lsg. das Komplexsalz I·2CuCl (IV)

ausscheidet, für das Vff. wegen seiner roten Farbe u. in Analogie zu den CuCl-Komplexen mit aliphatic Azokörpern die Struktur Ar:N=N:Cl: annehmen. IV ist bei Ausschluß von



Feuchtigkeit recht beständig. Die Ergebnisse der Vff. widerlegen die Theorie von HODGSON (C. 1948. II. 948); es ist vielmehr anzunehmen, daß der Katalysator für die Rk. ein Dissoziationsprod. des schwach komplexen Chlorocuproions ist. Wachsende Cl-Konz. erhöht die Beständigkeit des Komplexes u. wirkt daher reaktionshindernd, ebenso Bldg. von IV. Beide Rkk., Bldg. von II wie von III, werden durch diesen Katalysator beschleunigt; die stärkere Abhängigkeit der Neben-Rk., die zu III führt, von der Cl-Konz. ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß bei der Bldg. dimerisierter Prodd. 2 Moll. des Katalysators wirksam sind. Diese Annahme erklärt auch die vermehrte Ausbeute an III bei Verdünnung der Reaktionslsg. u. die Möglichkeit der präparativen Darst. von dimerisierten Prodd. durch SANDMEYER-Rk., bei der die CuCl-Lsg. zu der Diazoniumsalzlsg. getropft wird, da hier bei geringer Konz. an CuCl-Komplex dessen Dissoziation groß ist u. die Bldg. dimerer Prodd. so als eine stärker von der Konz. an Dissoziationsprod. abhängige Rk. am meisten begünstigt wird. Erhöhung der I-Konz. hat dagegen nur wenig Einfl. auf das Verhältnis II:III. Daß freie Radikale, die während der Rk. auftreten, die Bldg. von dimeren Prodd. veranlassen, ist nach den Ergebnissen der Vff. unwahrscheinlich. Phenylradikale sollten eher mit dem Lösungsm. reagieren, als sich dimerisieren. Es wurden aber auch bei Verss. in leicht dehydrierbaren Lösungsmitteln (Methanol) keine Anhaltspunkte für solche Rkk. gefunden. Im übrigen ist die Wrkg. der verschied. Lösungsmittel auf die Ausbeute an III nicht proportional zur Wrkg. auf die Reaktionsgeschwindigkeit; präparativ ist wichtig, daß die SANDMEYER-Rk. in Methanol u. Eisessig bessere Ausbeuten liefert, ohne daß die Dauer der Rk. allzu sehr geändert wird. — Zusatz neutraler Elektrolyte zur Reaktionslsg. wirkt reaktionsfördernd oder -hemmend, je nachdem die Elektrolyte vorzugsweise Cl<sup>-</sup> oder W. zu binden vermögen u. damit die Dissoziation des Chlorocuproions verstärken oder vermindern. (Liebigs Ann. Chem. 562. 163–77. 1949. Marburg, Univ.) KRESSE 450

Horst Böhme, Harriet Fischer und Rudolf Frank, *Darstellung und Eigenschaften der  $\alpha$ -halogenierten Thioäther*. Es wurden  $\alpha$ -halogenierte Thioäther auf folgenden Wegen hergestellt: A. Umsetzung von Aldehyden u. Mercaptanen mit Halogenwasserstoff, wobei in 1. Phase Bldg. von Halbmercaptalen anzunehmen ist, deren OH-Gruppe anschließend durch Halogen ersetzt wird,  $R_1\text{-CHO} + R_2\text{SH} \rightarrow R_1\text{-CH(OH)-S-R}_2 \xrightarrow{\text{H-Hal}} R_1\text{-CHHal-S-R}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .  $R_1, R_2$  u. Hal wurden variiert. Propionaldehyd, Aceton u. andere Ketone gaben nur die entsprechenden Mercaptale. — B. Umsetzung tiefgekühlter Lsgg. von Cl<sub>2</sub> u. Thioäthern in CCl<sub>4</sub>, wobei sich krist. sogenannte „Sulfidihalogenide“ abscheiden, die unter HCl-Abspaltung in  $\alpha$ -halogenierte Thioäther übergehen. Diese Meth. erwies sich als nicht so allg. gangbar. Der Reaktionsmechanismus wird folgendermaßen gedeutet:



von W. werden die „Sulfidihalogenide“ zu Sulfoxyden hydrolysiert. — C. Umsetzung von Arylschwefelhalogeniden mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Außer der von SCHÖNBERG u. STOLPP (Ber. dtsh. chem. Ges. 63. [1930.] 3102) beschriebenen Rk. des o-Nitrophenylschwefelchlorids konnte kein weiteres Beispiel für diese Rk. gefunden werden, deren Durchführung auch nicht mit p-Nitrophenylschwefelchlorid gelang. — Die sich vom CH<sub>2</sub>O ableitenden  $\alpha$ -Halogenithioäther sind farblose, unter Luftabschluß beständige Fll. von unangenehmem Geruch. Die Abkömmlinge des Acet- u. Benzaldehyds, sowie die jodhaltigen Verb. sind viel unbeständiger u. zers. sich in einigen Tagen auch im zugeschmolzenen Rohr. Mit W.

zerfallen die  $\alpha$ -Halogenithioäther in Mercaptale:  $2 \text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{HCl}$ . Um zu erfahren, welche Beziehungen zwischen dem chem. Bau der Verb. u. der Reaktionsfähigkeit ihrer C-Hal-Bindung besteht, wurde die Hydrolysen-geschwindigkeit der  $\alpha$ -Halogenithioäther in Dioxan-W. bestimmt. Bei relativ großem Wasserüberschuß verläuft die Hydrolyse nach der 1. Ordnung. Wird der reaktionsträgsten Verb. willkürlich die Reaktionsfähigkeit 1 zugeordnet, so ergibt sich folgende Reihenfolge:  $\text{CH}_2\text{Cl-S-C}_6\text{H}_5 = 1$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 = 1,7 \cdot 10^1$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 = 1,7 \cdot 10^2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl-S-CH(CH}_3)_2 = 2,0 \cdot 10^2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl-S-C}_2\text{H}_5 = 2,2 \cdot 10^2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl-S-CH}_3 = 2,2 \cdot 10^2$ ;  $\text{CH}_2\text{J-S-C}_6\text{H}_5 = 8,4 \cdot 10^2$ ;  $\text{CH}_2\text{J-S-CH}_3 = 9,2 \cdot 10^2$ ;  $\text{CH}_2\text{Br-S-C}_6\text{H}_5 = 2,4 \cdot 10^3$ ;  $\text{CH}_2\text{Br-S-CH}_3 = 2,7 \cdot 10^3$ ;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl-S-CH}_3 = 1,1 \cdot 10^6$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHCl-S-CH}_3 = 1,6 \cdot 10^7$ . Die auffallende Stellung der Jodverb. in dieser Reihe scheint auf einen andersartigen Reaktionsverlauf zurückzuführen zu sein. Die  $\alpha$ -Halogenithioäther wurden ferner mit Phthalmonopersäure zu den entsprechenden Sulfonen oxydiert; wird nur 1 Mol Persäure auf 1 Mol Sulfid angewendet, so können Sulfoxyde gewonnen werden.

Mit Mercaptanen reagieren die  $\alpha$ -Halogenäther unter lebhafter HCl-Entw.; aus  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$  entsteht  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CH}_2$ , aus  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{S}-\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{SH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Einw. von  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$  auf wasserfreies K-Sulphydrat gibt  $(\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2)_2\text{S}$ , wobei  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{SH}$  als Zwischenprod. anzunehmen ist u. sich auch beim Arbeiten unterhalb  $0^\circ$  isolieren ließ, mit Jod in alkoh. Lsg. zum Disulfid oxydiert wird u. als Mercaptid mit Benzylchlorid in  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  übergeht. Ferner fanden Vff., daß Acetale beim Behandeln mit rauchender Salzsäure u. HCl-Gas zu  $\alpha$ -halogenierten Äthern aufgespalten werden, während Mercaptale nicht angegriffen werden. — Umsetzung der  $\alpha$ -Halogenäther mit Carbonsäuren führt z. B. mit Essigsäure zu  $\alpha$ -Acetoxythioäthern, die auch aus den  $\alpha$ -Halogenäthern mit wasserfreiem Na-Acetat bzw. aus Thioäthern mit Pb-Tetraacetat in Bzl. entstehen. Wird bei letzterer Rk. an Stelle von Bzl. ein hydroxyhaltiges Lösungsm., z. B. Eisessig, verwendet, so wurde die Bldg. von Sulfoxiden beobachtet, z. B. bei der Umsetzung von Dibenzylsulfid oder Methylphenylsulfid. — Umsetzung der  $\alpha$ -Halogenäther mit wasserfreier Flußsäure in Cu- bzw. Pt-Gefäßen bewirkt einen Halogenaustausch, wodurch *Fluormethylmethylsulfid* u. *Fluormethyläthylsulfid* darzustellen sind (auf gleiche Weise sind auch *Fluormethylmethyläther*, *Fluormethyläthyläther* u.  $\alpha,\alpha'$ -*Disulfordimethyläther* hergestellt worden). Mit NaJ in Aceton kann Cl gegen J ausgetauscht werden. Mit NaSCN in Aceton erhält man Alkylmercaptomethylsulfenole in guter Ausbeute, die sich mit  $\text{NH}_3$  in die zugehörigen Alkylmercaptomethylthioharnstoffe u. mit Anilin in die N-Alkylmercaptomethyl-N'-phenylthioharnstoffe überführen lassen.

Versuche: *Chlormethylmethylsulfid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClS}$ , nach A u. B, Kp.<sub>760</sub> 110—112°; *Sulfon*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{ClS}$ , aus  $\text{CHCl}_3\text{-PAe.}$ , F. 57°. — *Brommethylmethylsulfid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BrS}$ , nach A, Kp.<sub>760</sub> 131—134°; *Sulfon*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{BrS}$ , aus W., F. 38°. — *Brommethyläthylsulfid*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{BrS}$ , nach A, Kp.<sub>45</sub> 67°; *Sulfon*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{BrS}$ , aus W., F. 46°. — *Chlormethyl-n-propylsulfid*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClS}$ , nach A, Kp.<sub>60</sub> 58°. Das *Sulfon* krist. nicht. — *Chlormethylisopropylsulfid*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClS}$ , nach A, Kp.<sub>42</sub> 56—58°; *Sulfon*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{ClS}$ , aus W., F. 53°. — *Chlormethylphenylsulfid*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClS}$ , nach A u. B, Kp.<sub>12</sub> 98°; *Sulfon*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{ClS}$ , Kp.<sub>1</sub> 130°, aus A., F. 53°. — *Chlormethyl-p-chlorphenylsulfid*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{S}$ , nach A, Kp.<sub>17</sub> 128—130°; *Sulfon*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ , aus W., F. 118°. — *Chlormethylbenzylsulfid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClS}$ , nach A, Kp.<sub>25</sub> 136—139°; *Sulfon*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{ClS}$ , aus W., F. 103°. — *Formaldehyddibenzylmercaptan*, aus vorst. Sulfid beim Kochen mit W.; aus Isopropylalkohol, F. 55°. —  $\alpha$ -*Chloräthylmethylsulfid*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClS}$ , nach A, Kp.<sub>100</sub> 51—55°; *Sulfon*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{ClS}$ , aus Chlf.-PAe., F. 60°. —  $\alpha$ -*Chlordiäthylsulfid*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClS}$ , nach A, Kp.<sub>24</sub> 39°; *Sulfon*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{ClS}$ , Kp.<sub>15</sub> 118°. — *1-Chlor-1-phenyldimethylsulfid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClS}$ , nach A, Kp.<sub>15</sub> 116—117°, enthält wahrscheinlich Benzaldehyddimethylmercaptan. —  $\alpha$ -*Chloridibenzylsulfid*, nach B, Kp.<sub>0.5</sub> 160°; *Sulfon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{ClS}$ , aus 80% ig. A., F. 123°. — *Monochlororthodiglykolsäuredimethylester*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{ClS}$ , nach B, Kp.<sub>16</sub> 146°; *Sulfon*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{ClS}$ , Kp.<sub>0.4</sub> 130—135°, aus A., F. 113—114°. — *Chlormethyläthylsulfoxyd*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OClS}$ , Kp.<sub>0.2</sub> 58°. — *Chlormethyl-p-chlorphenylsulfoxyd*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{OClS}$ , aus W., F. 80°. — *Bis-(äthylthio)-methan*, Kp.<sub>760</sub> 180—182°; *Disulfon*, aus A., F. 104°. — *Bis-(benzylthio)-methan*, aus Isopropylalkohol, F. 188°. — *Äthylthiobenzylthiomethan*, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$  od. aus Äthylmercaptomethylmercaptan mit Benzylchlorid u. NaOCH<sub>3</sub>, Kp.<sub>19</sub> 165°; *Disulfon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ , aus Isopropylalkohol, F. 182°. — *Bis-(äthylmercaptomethyl)-sulfid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_3$ , Kp.<sub>17</sub> 135°; *Trisulfon*, aus W. Nadeln, F. 148°. — *Äthylmercaptomethylmercaptan*,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_2$ , Kp.<sub>18</sub> 54—56°. — *Chlormethylmethyläther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ , aus Methylal mit rauchender Salzsäure u. HCl-Gas, Kp.<sub>760</sub> 58—59°. — *Methoxymethylpyridiniumchlorid*, aus vorst. Verb. mit Pyridin u. Ae.; *Reineckat*, aus Aceton rote Blättchen, F. 160° (Zers.). — *Acetoxymethyläthylsulfid*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ , Kp.<sub>19</sub> 66—67°; *Sulfon*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ , Kp.<sub>13</sub> 148 bis 150°. —  $\alpha$ -*Acetoxydibenzylsulfid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ , Kp.<sub>1.5</sub> 179°; *Sulfon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ , aus Bzl.-PAe., F. 111°. — *Dibenzylsulfoxyd*, aus W., F. 133°. — *Methylphenylsulfoxyd*,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{OS}$ , Kp.<sub>14</sub> 139—140°. — *Jodmethylmethylsulfid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{JS}$ , aus der Cl-Verb. mit NaJ, Kp.<sub>36</sub> 72°; *Sulfon*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{JS}$ , aus W. Nadeln, F. 85°. — *Jodmethyläthylsulfid*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{JS}$ , analog vorst. Verb., Kp.<sub>40</sub> 74°; *Sulfon*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{JS}$ , aus W. Nadeln, F. 60°. — *Äthylmercaptomethylsulfenol*,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NS}_2$ , Kp.<sub>30</sub> 106°. — *Äthylmercaptomethylthioharnstoff*,  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_2$ , aus Bzl. Blättchen, F. 76°. — *N-Äthylmercaptomethyl-N'-phenylthioharnstoff*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2$ , aus Bzl. Schuppen, F. 118°. — *Benzylmercaptomethylsulfenol*, Kp.<sub>20</sub> 180°; *Thioharnstoff*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ , aus Bzl. Blättchen, F. 105° (Liebigs Ann. Chem. 563. 54—72. 1949. Marburg. Univ., Pharmazeut.-chem. Inst.)

CORTE 600

Yehya M. Abouzeid und W. H. Linnell, *Synthese der monomeren Formen des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methoxypropionaldehyds und des 1.3-Dimethoxypropanon-(2)*. Vom  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methoxypropionaldehyd (I) stellten FISCHER u. BAER (C. 1932. I. 1650) die dimere Form (F. 120 bis 121°) dar, die beim Erhitzen in Pyridin in den Monomethyläther des Dioxycetons umgelagert wurde. Alkal. Kondensation führte zu Zuckern mit verzweigten Ketten. — Vff. erhalten die monomere Form von I auf folgendem Wege:  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$

$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  (II)  $\rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$ . Die Oxydation von *Glycerin- $\alpha$ -monomethyläther* (II) mit Al-tert.-Butylat (III) nach OPPENHAUER gab nuschlechte Ausbeuten; dienach der Meth. von FENTON u. JACKSON (J. chem. Soc. [London] 1899. 75) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Eisensulfat lieferte dagegen zufriedenstellende Ergebnisse. Der so gewonnene I gab mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das erwartete I-Deriv., womit auch der monomere Charakter der Substanz bewiesen ist. Das Hydrazone konnte nicht isoliert werden, während das *Dimere* unter ähnlichen Bedingungen Hydrzone liefert. I war wegen Polymerisation durch Dest. nicht zu reinigen u. dunkelte an der Luft nach. Stufen der Synth. von 1,3-Dimethoxypropanon-(2) (IV): Glycerin  $\rightarrow$  1,3-Glycerindichlorhydrin (V)  $\rightarrow$  1,3-Dimethoxypropanol-(2) (VI)  $\rightarrow$  IV. Die Oxydation von VI gelang mit Chromsäure bei 20–23°.

Versuche: Därs. von I: A. Oxydation von II (Kp.<sub>40</sub> 136°) mit III: Zu 100 g II in absol. Aceton u. Bzl. werden bei 75–85° 80 g III in Bzl. gegeben, 8 Stdn. wird gekocht; nach Zusatz von 200 cm<sup>3</sup> W., 500 cm<sup>3</sup> 10% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. weiteren 1,5 Liter W. wird die Benzolschicht aufgearbeitet u. fraktioniert, wodurch jedoch die Isolierung nicht gelang. Die Fraktion vom Kp. 85–95° wurde mit Salz gesätt. u. mit Chlf. extrahiert. Es blieb nach Abdest. des Chlf. ein geringer Rückstand. Auch die wss. Lsg. wurde mit Salz gesätt. u. mit Ae. extrahiert, wobei schließlich 2 cm<sup>3</sup> eines braunen Sirups erhalten wurden. B. Gleiche Voll. II, W. u. 2,5 g  $\text{FeSO}_4$  in W. wurden gemischt, 112,5 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20% ig) in 30 Min. unter Kühlung zugesetzt, nach 2 Stdn. Stehen wurde  $\text{BaCO}_3$  zugefügt u. die filtrierte Lsg. unter vermindertem Druck konz., wobei die Temp. unter 30° gehalten wurde. Nun wurde mit A. extrahiert, Ae. zugesetzt, bis keine feste Substanz mehr ausfiel, u. die filtrierte Lsg. unter vermindertem Druck bei 20° eingengt. Es resultierte ein sirupöse Fl., die alle Aldehyd-Rkk. gab. 2,4-Dinitrophenylosazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{N}_8$ , feine orange Nadeln, F. 234–236° (A.). — VI: 100 g V in 120 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurden unter Schütteln langsam zu 40 g Na in 560 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{OH}$  zugefügt; nach 3std. Stehen wurde 6 Stdn. gekocht u. das Prod. wie üblich aufgearbeitet, Kp.<sub>12</sub> 58–60°. — IV: Zu 50 g VI, 75 cm<sup>3</sup> W. u. 42 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wurden 52 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 29 cm<sup>3</sup> W. in Abständen von 10 Min. innerhalb 5 Stdn. unter Schütteln bei 22–23° zugesetzt, das Schütteln wurde 3 Stdn. fortgesetzt, bis die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Probe negativ war, dann mit Ae. extrahiert u. aufgearbeitet. Nach Abdest. des Ae. blieben 10 g eines farblosen Sirups übrig. Aus der Mutterlauge wurden nach Ausfällen des Cr-Salzes mit  $\text{NaHCO}_3$  u. Extrahieren mit A. weitere 15 g erhalten. IV,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ , Kp.<sub>22</sub> 40–42°; Ausbeute 40%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ , gelbe Nadeln, F. 112–113° (A.). (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 235–38. April 1949. London, Univ., School of Pharmacy, Pharmac. Chem. Res. Labor.) G. SCHULZ. 690

W. N. Ssetkina und D. N. Kurssanow, *Über die Austausch- und Spaltungsreaktionen in der Gruppe der quaternären Ammoniumsalze*. 2. Mitt. *Umsetzung von quaternären Ammoniumsalzen vom Typ [ROCH<sub>2</sub>-N-]X mit Carbonsäuren und ihren Salzen*. (1. vgl. Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. Nr. 2. 228.) Bei mäßiger Erwärmung äquimol. Mengen von quaternärem  $\text{NH}_4$ -Salz [ROCH<sub>2</sub>-N-]X (I) u. carbonsaurem Alkali entsteht neben tert. Amin u. Mineralsalz in 70–80% ig. Ausbeute *Alkoxy-methylester* (II). Nach dieser Meth. werden einige neue II erhalten. Bei I-Umsetzung mit freier *Essig* (III)-, *Butter* (IV)- u. *Phenyllessigsäure* (V) entsteht statt II der Ester ROCOR' unter Abspaltung von *Formaldehyd* (VI). Mit langkettigen aliph. Carbonsäuren entsteht neben Alkylester II. Beim Erhitzen mit Carbonsäure geht II unter VI-Abspaltung in Alkylester über.

Versuche: *N*-[*n*-Butyloxymethyl]-chinoliniumchlorid (VII) gibt mit  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (VIII), nach 3 Stdn. bei 150–170°. 72% *Butyloxymethylacetat*, Kp.<sub>744</sub> 167–168°,  $D_4^{20} = 0,9328$ ,  $n_D^{20} = 1,4040$ ; Mol.-Refraktion (MR) 38,29. — *N*-[*n*-Decyloxymethyl]-pyridiniumchlorid, [ $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5$ ]Cl (IX) + VIII, 3 Stdn. bei 180–200°: 60% *Decyloxymethylacetat*, Kp.<sub>30</sub> 167,5,  $D_4^{20} = 0,9072$ ,  $n_D^{20} = 1,4301$ ; MR 65,65. — *N*-[*Myristyloxymethyl*]-pyridiniumchlorid, [ $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5$ ]Cl + VIII, 4 Stdn. bei 150–160°: 76% *Myristyloxymethylacetat*, Kp.<sub>25</sub> 211,0°,  $D_4^{20} = 0,8960$ ,  $n_D^{20} = 1,4390$ ; MR 84,05. — VII +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ , 2 Stdn., bei 140–150°: 75% *Butyloxymethylbutyrat*, Kp.<sub>8</sub> 81°,  $D_4^{20} = 0,9299$ ,  $n_D^{20} = 1,4147$ ; MR 47,10. — *N*-[*n*-Butyloxymethyl]-pyridiniumchlorid, [ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5$ ]Cl (X) + *K-Capronat*, 3 Stdn. bei 190–200°: 69% *Butyloxymethylcapronat*, Kp.<sub>34</sub> 132,5°,  $D_4^{20} = 0,9121$ ,  $n_D^{20} = 1,4210$ ; MR 56,22. — X +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  (XI), bei 180–200°: 40% *Butyloxymethylbenzoat*, Kp.<sub>71</sub> 158°,  $D_4^{20} = 1,0440$ ,  $n_D^{20} = 1,4930$ ; MR 57,93. — IX + XI, 3 Stdn. bei 200–230°: 54% *Decyloxymethylbenzoat*, Kp.<sub>17-16</sub> 223 bis 225°,  $D_4^{20} = 0,9541$ ,  $n_D^{20} = 1,4778$ ; MR 86,65. — X +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$ , 3 Stdn. bei 130–140°: 57% *Butyloxymethylphenylacetat*, Kp.<sub>2-3</sub> 133°,  $D_4^{20} = 1,0509$ ;  $n_D^{20} = 1,4981$ ; MR 61,96. — VI<sub>1</sub> + III, 7 Stdn. bei 130–150°: 57% *Butylacetat*, Kp.<sub>716</sub> 125–126°,  $n_D^{20} =$

1,3944,  $D_{20}^{20} = 0,8911$ ; MR 31,17. — X + IV, 8 Stdn. bei 150–160°: 50% *Buttersäurebutylester*,  $K_p_{743} 167–169^\circ$ ,  $D_{20}^{20} = 0,8870$ ;  $n_D^{20} = 1,4078$ ; MR 40,1. — IX + Capronsäure, 6 Stdn. bei 150–160°: 28% *Decylcapronat*,  $K_p_{21-22} 183–184^\circ$ ,  $D_{20}^{20} = 0,8610$ ;  $n_D^{20} = 1,4353$ ; MR 77,54; 22% *Decyloxymethylcapronat*,  $K_p_{32} 213$  bis  $214^\circ$ ,  $D_{20}^{20} = 0,8908$ ,  $n_D^{20} = 1,4365$ ; MR 84,11. *Didecylformal*,  $K_p_{2-3} 202–205^\circ$ ,  $D_{20}^{20} = 0,8454$ ,  $n_D^{20} = 1,4400$ . — VII + V, 6 Stdn. bei 160–180°: 65% *Phenyllessigsäurebutylester*,  $K_p_{19} 138–140^\circ$ ,  $D_{20}^{20} = 0,9980$ ,  $n_D^{20} = 1,4908$ ; MR 55,73. — VII + III + Essigsäureanhydrid, 5 Stdn. bei 150–160° u. 8 Stdn. bei 160–168°: 61% *Butylacetat*. — Butyloxymethylacetat + Eisessig, 3,5 Stdn. bei 195–200°: 30% *Butylacetat*. In Ggw. von Dimedon in A. entstehen Kristalle, F. 189–190° (keine Depression mit dem Kondensationsprod. von VI mit Dimedon). (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949: 190–97. März/April. Moskau, Inst. für organ. Chem. der Akad. d. Wiss. der UdSSR u. Textil-Inst.) LEBTAG. 910

D. N. Kurssanow und W. N. Ssefkina, *Über die Austausch- und Spaltungsreaktionen in der Gruppe der quaternären Ammoniumsalze*. 3. Mitt. *Umsetzung quaternärer Ammoniumsalze mit zusammengesetzten Estern*. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei der Umsetzung von  $[R-O-CH_2-\overset{+}{N}]-X$  u.  $[PhCH_2-\overset{+}{N}]-X$  mit Estern wird der Alkylrest des Esters gegen  $PhCH_2-$  u.  $R-OCH_2-$  ausgetauscht. Infolge der erhöhten Temp. geht bei der Umsetzung von  $[R-O-CH_2-\overset{+}{N}]-X$  der gebildete Alkoxy-methylester unter Formaldehydabspaltung in den Alkylester über. Der Ionen- oder Pseudoiionencharakter ist ungeklärt.

Versuche: *N*-[*n*-Butyloxymethyl]-chinolinumchlorid + *Athylacetat* (III), 5 Stdn. bei 170–175°: 65% *Butylacetat* u. Chinolin. — *N*-[*n*-Decyloxymethyl]-pyridiniumchlorid + III, 10 Stdn. bei 195–205°: 82% *Decylacetat*,  $K_p_{3-4} 118–119^\circ$ ,  $D_{20}^{20} = 0,811$ ,  $n_D^{20} = 1,4272$ ; Mol.-Ref. 59,72. — *Benzylpyridiniumchlorid* + *Athylbenzoat* ergibt, 8 Stdn. bei 195–205° erhitzt, *Pyridin*, *Benzoessäure* u. 60,2% *Benzylbenzoat*,  $K_p_{24} 195–196^\circ$ ,  $D_{20}^{20} = 1,1179$ ,  $n_D^{20} = 1,5720$ . (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 274–78. Mai/Juni.) LEBTAG. 910

W. N. Ssefkina und D. N. Kurssanow, *Über die Austausch- und Spaltungsreaktionen in der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen*. 4. Mitt. *Über den Mechanismus der Reaktion von quaternären Ammoniumsalzen mit Alkoholen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Umsetzung der quaternären  $NH_4$ -Salze mit Alkoholen, Carbonsäuren u. Estern gehört zu den elektrophilen Rkk., bei denen ein an den  $NH_4$ -N gebundener Rest die Rolle des angreifenden elektrophilen Reagens spielt. Die als

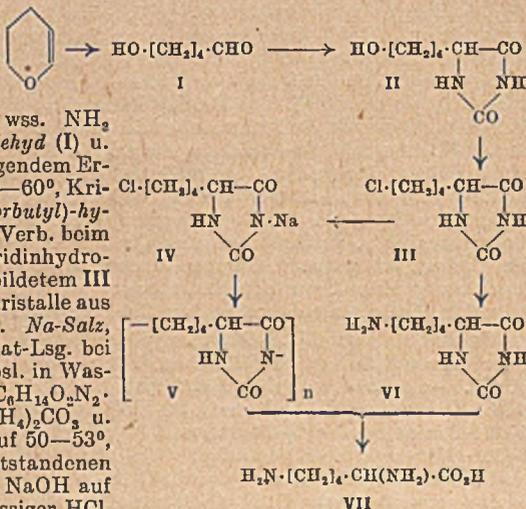
$$\begin{array}{l}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{R}-\text{O}-\overset{+}{\text{N}}-\text{R}' \\
 \left. \begin{array}{l} \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{R}' + \text{H}^+ \quad (\text{A}) \\ \rightarrow \text{R}-\text{OH} + \text{R}'^+ \quad (\text{B}) \\ \rightarrow \text{R}'-\text{OH} + \text{R}^+ \quad (\text{C}) \end{array} \right\}
 \end{array}$$
 Zwischenprod. entstehende Oxoniumverb. zerfällt nach A, B u. C. Bei der Umsetzung von *Pyridiniumjodmethylat* (X) mit aliph. Alkoholen entstehen ungesätt. KW-stoffe, Methyläther der entsprechenden Alkohole u. Äther der Ausgangsalzkohole. Mit *Decylalkohol* (XI) entstehen *Methyldecyläther* (I), *Decen* (II) u. *Didecyläther* (III). Die Bldg. des in II u. III zerfallenden Decylpyridiniumsalzes ist nicht erwiesen. Bei der Rk. von *Butyloxymethylpyridiniumchlorid* (XII) u. *Benzylchlorid* (XIII) entstehen neben Formaldehyd *Butylbenzylformal* (VI) u. *Dibutylformal* (VII), durch Austausch der Radikale am quaternären N *Benzylpyridiniumchlorid* (V), das *Butylbenzyläther* (VIII) u. *Dibenzyläther* (IX) liefert.

Versuche: X + XI, 12 Stdn. bei 190–192°: Ausbeute 18% I + 38% II + 32% III. — X + *n*-Octylalkohol, 6 Stdn. bei 210–230°: Ausbeute 17% *Octen* + 16% *Methyl-octyläther* + 51% *Di-octyläther*. — XII + XIII: 4 Stdn. bei 180–200°: Ausbeute 36% VII + 6,2% VI + 11% VIII + 14,3% IX + V. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 311–16. Mai/Juni.) LEBTAG. 910

A. O. Rogers, R. D. Emmick, L. W. Tyran, Lillian B. Phillips, A. A. Levine und N. D. Scott, *Die Synthese von dl-Lysin aus Dihydropyran*. Die kürzlich von GAUDRY (Canad. J. Res., Sect. B 26. [1948.] 387) veröffentlichte Mitt. über die Darst. von *dl-Lysin* gab Vff. Veranlassung, über eine verbesserte Synth. von *dl-Lysin* aus Dihydropyran zu berichten. Der nach den Angaben von PAUL (Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 53. [1933.] 1489; [5] 1. [1934.] 971) aus Dihydropyran dargestellte  $\delta$ -Oxyvaleraldehyd (I) wurde in wss. Lsg. direkt in 5-[ $\delta$ -Oxybutyl]-hydantoin (II) übergeführt. Durch Leiten von HCl in eine Mischung von II u. Pyridinhydrochlorid wurde 5-( $\delta$ -Chlorbutyl)-hydantoin (III) bei 125–140° in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Durch Ammonolyse mit wss. oder wasserfreiem  $NH_3$  bei relativ niedriger Temp. in Ggw. von  $CO_2$  u. Hydrolyse des entstandenen 5-[ $\delta$ -Aminobutyl]-hydantoin (VI) mit HCl oder NaOH erhält man das gewünschte *Lysin* (VII). III bildet mit Basen Salze. Beim Erhitzen des Na-Salzes von III (IV) auf 150–155° entstehen in exothermer Rk. harzige Prodd., die in W. unlösl., in

starken Säuren u. Alkalilauge aber lösl. sind u. von Vff. als Polymerisationsprodd. von 3.5-Tetramethylenhydantoin (V) angesehen werden, da sie bei der Hydrolyse mit verd. HCl auf 180–185° in guter Ausbeute VII liefern. Es ist nicht erforderlich, das Hydantoin-Salz vor der Polymerisation zu isolieren; zweckmäßig wird III mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 135–170° erhitzt, bis das Cl ionogen geworden ist. In gleicher Weise geben auch die Polymerisationsprodd. der Ca-, Mg- u. Tetramethylammoniumsalze von III bei der Hydrolyse VII.

Versuche: 5-(δ-Oxybutyl)-hydantoin (II), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch tropfenweise Zugabe von 28% ig. wss. NH<sub>3</sub> zu einer Mischung aus δ-Oxyvaleraldehyd (I) u. fl. HCN in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 50–60°, Kristalle aus A., F. 151–152°. — 5-(δ-Chlorbutyl)-hydantoin (III), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit HCl in Ggw. von Pyridinhydrochlorid auf 125–130° oder von vorgebildetem III zur F.-Erniedrigung auf 130–140°, Kristalle aus W., F. 127–128°; Ausbeute 94,8%. Na-Salz, aus III u. isobutylalkoh. Na-Isobutylat-Lsg. bei 90°, kristalline M.; Ausbeute 98%; lösl. in Wasser. — Lysin (VII)-monohydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl, aus III beim Erhitzen mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 28% ig. wss. NH<sub>3</sub> in Ggw. von KJ auf 50–53°, nachfolgendem Erhitzen des entstandenen 5-(δ-Aminobutyl)-hydantoin (VI) mit NaOH auf 122–127° u. Versetzen mit überschüssiger HCl, F. (des Rohprod.) 251–253°; Ausbeute 65%. — Poly-3.5-tetramethylenhydantoin (V) (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, aus IV beim Erhitzen auf 150–155° oder aus III beim Erhitzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 170°, poröse Masse. Liefert beim Erhitzen mit 20% ig. HCl auf 180–185° oder mit wss. NaOH auf 125–126° u. nachfolgendem Versetzen mit überschüssiger HCl Lysinmonohydrochlorid. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1837–39. Mai 1949. Niagara Falls, N. Y., Elektrochem. Dep., E. I. du Pont de Nemours & Co.) HILLGER. 940



Charles A. Kraus, *Die Chemie der metallorganischen Verbindungen*. Von den organ. Metallverbb. (einschl. der Hydride wegen ihrer kovalenten Bindung) werden vorwiegend diejenigen mit Zentralatomen der vierten Gruppe des period. Syst. besprochen bzgl. ihrer Stabilität (auch gegen Hydrolyse u. Ammonolyse), Darst. u. Rkk. u. unterteilt nach Verbb. mit organ. Resten u. H bzw. Halogenen, Alkalisalzen der tri- u. disubstituierten Hydride (vorwiegend des Si), Hydriden des Ge mit Derivv. usw. — Das Verh. dieser Verbb. erscheint ganz unregelmäßig. Eine weitere Bearbeitung dieses interessanten, aber vernachlässigten Gebietes wäre notwendig. (J. chem. Educat. 26. 45–49. Jan. 1949. Providence, Rhode Island, Brown Univ.) BLUMRICH. 950

Stuart D. Brewer und Charles P. Haber, *Alkylsilazane und einige davon abgeleitete Verbindungen*. Cycl. polymere Silazane der Formel (R<sub>2</sub>SiNH)<sub>n</sub> werden durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf Alkylchlorosilane, gegebenenfalls in Ggw. von Bzl., hergestellt. In der angegebenen Weise sind folgende Verbb. erhältlich (D. = D.<sup>20</sup>, n = n<sub>D</sub><sup>20</sup>): Hexamethylcyclotrisilazan, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiNH]<sub>3</sub>, F. -10°, Kp.<sub>756</sub> 188°, D. = 0,9196, n = 1,4448, sowie Oktamethylcyclotetrasilazan [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiNH]<sub>4</sub>, F. 97°, Kp.<sub>756</sub> 225°, aus Dimethyldichlorsilan; ferner Hexaäthylcyclotrisilazan, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiNH]<sub>3</sub>, F. -41°, Kp.<sub>10</sub> 150°, D. = 0,9287, n = 1,4670, sowie Oktaäthylcyclotetrasilazan, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiNH]<sub>4</sub>, F. 16°, Kp.<sub>10</sub> 190–192°, D. = 0,9521, n = 1,4769, aus Diäthylchlorosilan. — Linearpolymeres Silazane der Formel R(R<sub>2</sub>SiNH)<sub>n</sub>SiR<sub>2</sub> werden durch Einw. von Alkylmagnesiumbromid auf Alkylchlorosilane u. Umsetzung der entstandenen Mischungen aus Alkylsilanen u. Alkylchlorosilanen mit NH<sub>3</sub> gewonnen. Auf diese Weise entstehen folgende Verbb.: Diäthyltetramethylsilazan, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>NH, Kp.<sub>754</sub> 175°, D. = 0,8079, n = 1,4212, aus einem Gemisch von Diäthylmethyldimethylsilan u. Äthylmethyldichlorsilan, ferner Oktamethyltrisilazan, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiNH]<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Kp.<sub>756</sub> 192 bis 195°, D. = 0,8366, n = 1,4281, aus einem Gemisch von Hexamethyldisilazan u. Hexamethylcyclotrisilazan mit NH<sub>4</sub>Cl. — Zum Vgl. mit den Silazanen wurden Polyäthylcyclopolysiloxane in bekannter Weise hergestellt, u. zwar Hexaäthylcyclotrisiloxan, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>3</sub>, F. 14°, Kp.<sub>10</sub> 117°, D. = 0,9555, n = 1,4308, sowie Oktaäthylcyclotetrasiloxan, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub>, F. -50°, Kp.<sub>10</sub> 158–159°, D. = 0,9594, n = 1,4340, aus Diäthylchlorosilan u. Wasser. — Wenn man von den beobachteten Mol.-Reaktionen der Sila-

zane die von SAUER (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 954) ermittelten Werte für die Silicon-Alkylgruppe abzieht, so errechnet sich für die Silazangruppe eine refraktometr. Konstante von 6,02. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3888—91. Nov. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

NOUVEL 950

**Clemens Schöpf, Georg Göttmann, Eva-Maria Meisel und Ludwig Neuroth, Über  $\beta$ -[3.4-Dioxyphenyl]-äthylalkohol.**  $\beta$ -[3.4-Dimethoxyphenyl]-äthylalkohol (aus Homoveratrylamin mit  $\text{HNO}_2$  oder besser durch Red. von Homoveratrylsäureäthylester nach BOUVEAULT-BLANC) wird durch  $\text{HBr}$  bzw.  $\text{HJ}$  in  $\beta$ -[3.4-Dioxyphenyl]-äthylbromid bzw. -jodid übergeführt (beide Verb. verursachen schwer heilende Hautveränderungen). Das Bromid kann durch Kochen mit  $\text{W.}$  verseift werden. Besser jedoch wird es mit Essigsäureanhydrid in  $\beta$ -[3.4-Diacetoxyphenyl]-äthylbromid u. dieses durch Kochen mit  $\text{Na-Acetat}$  in Eisessig in die *Triacetylverb. des  $\beta$ -[3.4-Dioxyphenyl]-äthylalkohols* übergeführt. Verseifung dieser Verb. mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  liefert  $\beta$ -[3.4-Dioxyphenyl]-äthylalkohol (I), wobei  $\text{O}_2$  ausgeschlossen werden muß. I liefert mit Dimethylsulfat + Alkali die Dimethoxyverb. zurück, gibt die gleiche  $\text{FeCl}_3$ -Rk. wie Brenzcatechin u. verfärbt sich rasch in alkal. Lösung. Überjodsäure u.  $\text{Pb-Tetraacetat}$  oxydieren zum gelben o-Chinon, dessen Lsgg. sich schnell verändern u. bei katalyt. Hydrierung nicht I zurückgeben, sondern ein Umwandlungsprod. von ungeklärter Konstitution. I wirkt nicht analog dem 3.4-Dioxyphenylacetaldehyd auf den Kreislauf.

**Versuche:**  $\beta$ -[3.4-Dimethoxyphenyl]-äthylalkohol; über den p-Nitrobenzoesäureester (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Blättchen, F. 85—86°) u. durch Hochvakuumdest. gereinigt, F. 48°. —  $\beta$ -[3.4-Dioxyphenyl]-äthyljodid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{J}$ ; aus Bzl. u.  $\text{W.}$ , F. 115—116°. —  $\beta$ -[3.4-Dioxyphenyl]-äthylbromid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ ; aus Bzl. u.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , F. 101—102°. —  $\beta$ -[3.4-Diacetoxyphenyl]-äthylbromid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$ , aus Methanol- $\text{W.}$  (2:1), F. 52°. —  $\beta$ -[3.4-Dioxyphenyl]-äthylalkohol,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ ; nach Hochvakuumdest. aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CCl}_4$ , Nadeln, F. 81—83°. *Triacetylverb.*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ; nicht ganz rein,  $\text{Kp}_{0,03}$  143—147°. *Tri-p-nitrobenzoesäureester*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_{12}\text{N}_3$ ; aus Eisessig, F. 181—183°. (Liebigs Ann. Chem. 563. 86—93. 1949. Darmstadt, TH, Inst. für organ. Chem.)

CORTE 1030

**Ge. R. Cleo und W. A. Cummings, Darstellung und Spaltung des racemischen Gemisches einer Formylsäure.** Die Spaltung racem. Aldehyde in ihre opt.-akt. Formen erfordert die Kombinierung mit einem Reagens wie (+)- oder (-)-Menthylhydrazin (vgl. GALLOWAY u. READ, J. chem. Soc. [London] 1936. 1222). Da derartige Reagenzien nur schwer zugänglich sind u. da sich in der Literatur nur wenige Hinweise über die Spaltung opt.-akt. Aldehyde finden, haben Vff. die Darst. eines opt. akt. Aldehyds in Angriff genommen. Bei der Kondensation von  $\text{Na-Vanillat}$  (MELDRUM u. PATEL, J. Indian chem. Soc. 5. [1928.] 191) mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester erhält man über den Äthylester die  $\alpha$ -[2-Methoxy-4-formylphenoxy]-propionsäure. Die (-)-Säure wurde durch Kristallisation des Cinchoninsalzes, eine opt. unreine (+)-Säure ( $[\alpha]_D = -7,9^\circ$ ) aus dem Chininsalz erhalten. Wenn jedoch die wss. Mutterlauge des Cinchoninsalzes der (-)-Säure stark konz. werden, bleibt das löslichere Salz der (+)-Säure in Lsg. u. nach Entfernung des Alkaloids erhält man die (+)-Säure ( $[\alpha]_D^{15} = +33,0^\circ$ ). Wenn die reine (+)-Säure mit Chinin kombiniert wird, krist. das erhaltene Salz nicht in befriedigender Weise u. längeres Kochen seiner Lsg. bewirkt keine Racemisierung. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Unmöglichkeit der Spaltung der ( $\pm$ )-Säure mit Chinin auf der Bldg. eines teilweise racem. Salzes, vermischt mit variierenden Mengen des Salzes der (+)-Säure, beruht. Die ( $\pm$ )-Säure bildet keine Salze mit Brucin oder Strychnin.

**Versuche:**  $\alpha$ -[2-Methoxy-4-formylphenoxy]-propionsäureäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , beim Erhitzen von  $\text{Na-Vanillat}$  mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester in absol. A. auf 120—125°, Öl,  $\text{Kp}_3$  166—167°, geht beim Aufbewahren in eine wachsartige M. über; 2.4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$ , Prismen aus A., F. 164—165°. *Freie Säure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , aus vorst. Ester beim Aufbewahren in wss.-alkoh.  $\text{HCl}$ , hygroskop. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 79—80°. Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin oder Chinin in die opt.-akt. Formen spalten: (-)-Säure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 89—90°,  $\alpha_D^{15} = -0,328^\circ$  (A.; c = 1,008; l = 1);  $[\alpha]_D^{15} = -32,5^\circ$ ; *Cinchoninsalz*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Kristalle aus  $\text{W.}$ ,  $[\alpha]_D^{15} = +77,35^\circ$  (A.; c = 1,049; l = 1), schwerer lösl. als das entsprechende Salz der (+)-Säure; *Chininsalz*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Kristalle aus  $\text{W.}$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -86,8^\circ$  (A.; c = 8,68; l = 1) (nicht rein erhalten). — (+)-Säure, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 89—90°,  $[\alpha]_D^{15} = +0,301$  (A.; c = 0,912; l = 1);  $[\alpha]_D^{15} = +33,0^\circ$ ; *Cinchoninsalz*, nur in Lsg. erhalten; *Chininsalz*, Kristalle aus  $\text{W.}$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -80,9^\circ$  (A.; c = 8,18; l = 1) (nicht rein erhalten). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1923—24. Juli. Durham; Univ., Kings Coll., Newcastle-upon-Tyne.)

HILLGER. 1150

**Georg Wittig und Martin Rieber, Über Pentaphenylphosphor.** (Vgl. C. 1950. I. 177) Bei der Umsetzung von *Tetraphenylphosphoniumjodid* (I) (F. 334—344°) mit Phenyl-

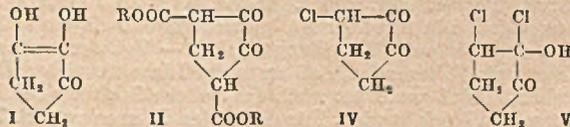
lithium bildet sich in glatter Rk. *Pentaphenylphosphor* (II) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>P, aus Cyclohexan durchsichtige Kristalle, F. 124°, unter Aufschäumen u. Dunkelbraunfärbung. Bei Einw. von HJ auf II bildet sich I unter Benzolabscheidung zurück. Der tiefe F., die Löslichkeit in unpolaren Solventien u. die Unlöslichkeit in W. weisen auf einen homöopolaren Charakter von II hin, während I seinen Eig. nach als ionogen aufgebaute Verb. anzusprechen ist. Die Zers. von II beim Schmelzen ist auf eine Abspaltung von Bzl. zurückzuführen. Dabei entstehen zunächst Phenylradikale, die aus den noch vorhandenen Phenylen am P Wasserstoff herausholen u. Bzl. bilden. Ein Zerfall in Triphenylphosphin u. Diphenyl in Analogie zum PCl<sub>5</sub>-Zerfall in PCl<sub>3</sub> u. Cl<sub>2</sub> konnte nicht festgestellt werden. Für eine Abspaltung von Phenylradikalen spricht auch das Verh. von II in Styrol, da die Phenylradikale eine Polymerisation der ungesätt. KW-stoffe auslösen. (Naturwiss. 35. 345. 1948, ausg. März 1949. Tübingen, Univ., Chem. Inst.) KLEVER. 1300

**Henry Gilman und Donald S. Melstrom, Organolithiumverbindungen mit Oxy-, Nitril- und Sulfonamidgruppen.** Zur Darst. von *Organolithiumverb.* mit alkoh. Oxy-, Nitril- u. Sulfonamidgruppen wird die Austausch-Rk. von Halogen gegen Li herangezogen. Aus p-Brombenzylalkohol entsteht so mit n-Butyl-Li *p-Lithiumbenzylalkohol* u. daraus durch Carbonisieren *p-Carboxybenzylalkohol*. Die durch Umsetzen mit Triphenylbleichlorid oder durch Carbonisieren u. Isolieren der Reaktionsprodd. bestimmten Ausbeuten an metallorgan. Verb. betragen bis zu 70%.

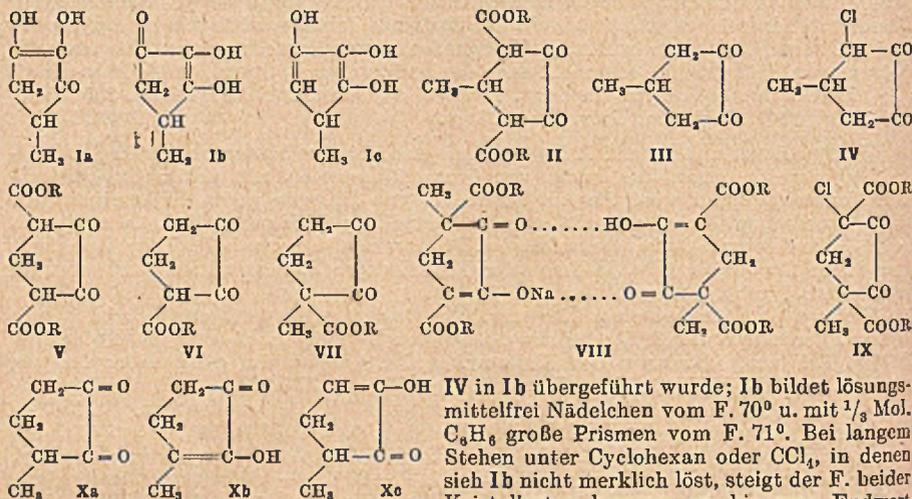
**V e r s u c h e** (Ausbeuten in Klammern): *p-Brombenzylalkohol* (I) aus p-Bromphenyl-MgBr u. Formaldehyd (18%) oder aus p-Brombenzylbromid in Eisessig mit PbO durch 25 Min. Erhitzen, Abtrennen des Bleibromids u. Hydrolyse des p-Brombenzylacetats mit methanol. KOH (61%), Kristalle aus PAe. + Bzl., F. 77–78°. — *p-Bromphenylalkohol*, aus p-Bromphenyl-MgBr u. Äthylenoxyd (40%). *Phenylurethan*, F. 126°. — *p-Oxymethylbenzoesäure*, aus I mit n-Butyl-Li in Ae. bei 20° in 70 Min. u. Carbonisieren der metallorgan. Verb., F. 160–173° (18%). — *Triphenyl-p-oxymethylphenylblei*, aus der Li-Verb. von I mit Triphenylbleichlorid (57–63%). — *m-Oxymethylbenzoesäure*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, aus m-Brombenzylalkohol wie oben, Kristalle aus Bzl. + A., F. 114,5–115° (32%). — β-(*p-Carboxyphenyl*)-äthylalkohol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, analog, Kristalle aus sehr verd. A., F. 127–128° (52%). — α-(*p-Carboxyphenyl*)-äthylalkohol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kristalle aus verd. A. u. dann aus Bzl., F. 138–139° (45%). — *p-Carboxybenzolsulfamid*, aus p-Brombenzolsulfamid u. n-Butyl-Li u. nachfolgende Carbonisierung, Kristalle, F. 284–286° (sublimiert, 14%). — *Terephthalsäure*, aus p-Brombenzonnitril mit n-Butyl-Li in Ae. bei –70° u. nachfolgende Carbonisierung, sublimiert bei ca. 300° (17%). Daneben entsteht wahrscheinlich p-Brom-n-valerophonon. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4177–79. Dez. 1948. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Chem. Labor.) K. FABER. 1300

**Gerhard Hesse und Eva Bücking, Die Synthese der Reduktinsäure.** Durch Kondensation von Bernsteinsäureester mit Mesoxalester konnte das *Cyclopentan-1.2.3-trion* [als Vorstufe zur *Reduktinsäure* (I)] nicht dargestellt werden, desgleichen *Cyclopentan-1.3-dion* nicht aus Bernsteinsäureester u. Malonester. Dagegen gelang die Synth. von I auf folgendem Wege: Kondensation von Glutarester u. Oxalester zum *Cyclopentandion-(1.2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester* (II), der über *Cyclopentan-1.2-dion* (III) u. dessen Cl-Deriv. (IV) in I übergeführt wird. — II gibt mit vielen Metallionen Komplexverb. (Ferrosalze geben eine blaurote Fällung, die sich mit organ. Lösungsmitteln ausschütteln läßt). III besitzt einen etwas tieferen Kp. als von DIECKMANN (1899) angegeben, u. ist empfindlicher als I. Die Chlorierung von III wird durch Belichtung begünstigt u. verläuft offenbar über V als Anlagerung von Cl<sub>2</sub> an eine Doppelbindung des enolisierten Ketons u. nachfolgende Abspaltung von HCl. Die durch Verseifung von IV erhaltene I hat die gleichen Eig. wie die aus Kohlenhydraten von anderen Autoren erhaltene.

**V e r s u c h e:** Zur Darst. von *Glutarsäure* wurde Malonester durch Na-Äthylat mit Acrylnitril kondensiert u. der so entstandene β-Cyanäthylmalonsäurediäthylester durch Kochen mit halbkonz. HCl verseift u. decarboxyliert. Als Nebenprod. entsteht Di-[β-cyanäthyl]-malonsäurediäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A. Rhomben, F. 63°. — *Cyclopentandion-(1.2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester*. Die Kondensation wurde in H<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt; aus A. Nadeln, F. 118°. — *Cyclopentandion-(1.2)*, Kp.<sub>20</sub> 97°, F. 56°. — *Chlorcyclopentandion*, aus W. Nadeln, F. 138°. — *Reduktinsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, durch Kochen vorst. Verb. mit 5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre; nach Sublimation, F. 211° (Zers.) (korr.); *Osazon*, aus Butanol braunrote Nadeln, F. 245° (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. 563. 31–37. 1949. Freiburg i. Br., Univ.) CORTE. 1860



Gerhard Hesse und Klaus W. F. Böckmann, *Die Synthese der Methylreduktinsäuren*. 4. Mitt. über afrikanische Pfeilgifte. (3. vgl. C. 1941. II. 2689; vgl. auch vorst. Ref.) Da für die aus Calotropin isolierte *Methylreduktinsäure* (I) die Strukturen Ia u. Ib in Betracht kommen (vgl. HESSE u. REICHENEDER, C. 1937. I. 1956), wurden zur Konstitutionsaufklärung von I beide Verb. synthetisiert. Zur Synth. der *4-Methylreduktinsäure* (Ib) wurde  $\beta$ -Methylglutarestere mit Oxalester zu II kondensiert, das über III u.

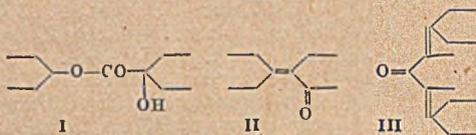


IV in Ib übergeführt wurde; Ib bildet lösungsmittelfrei Nadelchen vom F. 70° u. mit  $\frac{1}{3}$  Mol. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> große Prismen vom F. 71°. Bei langem Stehen unter Cyclohexan oder CCl<sub>4</sub>, in denen sich Ib nicht merklich löst, steigt der F. beider Kristallarten langsam an bis zum Endwert von 90°. Im Hochvakuum dest. Ib erstarrt erst nach Wochen zu Nadeln vom F. 70°, die sich nicht in die hochschm. Form umlagerten. Die benzolhaltigen Kristalle geben bei der Umwandlung das Lösungsm. ab. Vff. nehmen an, daß es sich bei dieser Umwandlung um die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen verschied. Tautomeren handelt. — Zur Synth. der *5-Methylreduktinsäure* (Ia) wurde zunächst versucht, aus V über VI die Verb. VII darzustellen. Es gelang jedoch nicht, das Na- oder K-Enolat von VI mit CH<sub>3</sub>J umzusetzen. Dagegen wurde aus dem Di-Na-Salz von V mit CH<sub>3</sub>J eine Na-Verb. erhalten, die durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht zers. wird u. der Vff. die Konst. VIII zuerteilen. VIII ist in kaltem W. schwer lösl. u. geht erst bei stundenlanger Einw. von 20% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den freien Dicarbonsäureester über, der mit Na-Acetatlg. wieder VIII zurückbildet. Chlorierung von VIII in wss. Suspension gab IX, das jedoch nicht isoliert wurde u. beim Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *Methylreduktinsäure* vom F. 71° gab. Daraus ergibt sich, daß die beiden isomeren Verb. Ia u. Ib in die gleiche Verb. umgelagert werden, von der Vff. jedoch nicht sagen können, welche der möglichen Strukturen ihr zukommt. — Statt VIII (bzw. den freien Ester) zu chlorieren u. dann zu verseifen, kann VIII erst in Xa verwandelt u. in dieses dann eine OH-Gruppe eingeführt werden. Xb ist ident. mit dem von MEYERFELD u. OSTGARD (C. 1912. II. 117) in Holzöl gefundenen u. von ROJAHN u. RÜHL (Arch. Pharm. Ber. dtsh. pharm. Ges. 264. [1926.] 211) untersuchten *Methylcyclopentenolon*. Die Struktur Xc betrachten Vff. als die wahrscheinlichste. Chlorierung von X u. anschließende Verseifung ergab I. — Vgl. der synthet. I mit der Abbausäure aus den Calotropis-Giften zeigt, daß trotz der Identität vieler Eigg. doch auch Unterschiede bestehen, so daß vermutet wird, daß bei der Spaltung der Herzgifte eine weitere tautomere Form von I gefaßt wird. Für die beiden Formen vom F. 70 u. 90° ziehen Vff. die Formeln Ia u. Ib u. für die Herzgift-I vom F. 84° die Formel Ic in Erwägung.

Versuche: *4-Methylcyclopentandion-(1,2)-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester* (II). Die Kondensation wurde in H<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt; aus A. grünelbe Nadeln, F. 108°. — *4-Methylcyclopentandion-(1,2)* (III), aus vorst. Verb. durch Kochen mit 20% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Kp.<sub>17</sub> 96–98°, erstarrt sofort zu rhomb. Kristallen. — *3-Chlor-4-methylcyclopentandion-(1,2)* (IV), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl, durch Chlorieren vorst. Verb. in wss. Lsg. bei Belichtung; aus W. schwachrosa Nadeln, F. 123°. — *Methylreduktinsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>2</sub> 175°; F. 70°; aus Bzl. feine Prismen mit  $\frac{1}{3}$  Mol Kristallbenzol, F. 71°; aus CCl<sub>4</sub> glitzernde Nadeln, F. 70°. Oxydation mit Ag<sub>2</sub>O gibt *Methylbernsteinsäure*. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entsteht das *Osazon des Methylcyclopentantrions*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>, rote Nadeln. Zers. 228–229°. Phenylhydrazin gibt das *dreifache Phenylhydrazon des Methylcyclopentantrions*, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>; aus A. orangegelbe Nadelchen, F. 180°. Einw. von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> gibt den

*Monomethyläther*, der mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  das *Oxim*, F. 157—159° (Zers.) liefert. — *5-Methylcyclopentandion-(1,2)-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ,  $\text{Kp}_{0,002}$  142°. *Na-Verb.* (VIII), aus A. Nadeln, F. 179° (Zers.). — *Methylcyclopentandion* (Xa), aus verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lange Nadeln, F. 106°. (Liebigs Ann. Chem. 563. 37—53. 1949.) CORTE. 1860

B. Tchoubar und C. Collin, *Laboratoriumsnotiz über die Hydrolyse der 1-Cyan-1-cyclanole durch Salzsäure*. GODCHOT u. CAUQUIL (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. [1936.] 1042; 204. [1937.] 77) haben festgestellt, daß die Einw. von konz. HCl auf die rohen Cyanhydrine, welche man durch Einw. von HCN auf 3-Methyl- u. 4-Methylcyclohexanon erhält, nicht mehr als 50% der entsprechenden Oxysäure ergibt. Den Rest der Reaktionsprodd. bilden neutrale Körper, hauptsächlich Ester (I). Nach Vff. entstehen diese Ester durch Kondensation zweier Oxysäuremoll. unter Austritt von W. u.  $\text{CO}_2$ . — Vff. haben 1-Cyan-1-cyclanole sehr rein hergestellt u. durch Einw. von konz. HCl auf dieselben fast theoret. Ausbeuten der entsprechenden Oxysäuren, aber keine neutralen Körper erhalten. Sie schließen daraus, daß obige rohe Cyanhydrine noch Ketone enthalten, welche in der Enolform einerseits mit den Oxysäuren Ester (I) bilden, andererseits sich mit sich selbst zu Cyclohexylidencyclanonen (II) u. Dicyclohexylidencyclanonen (III) kondensieren.



**Versuche:** 1. Hydrolyse der reinen 1-Cyan-1-cyclanole durch 2—3std. Erhitzen mit konz. HCl, Eindampfen auf dem Wasserbad u. Umkristallisieren aus Bzl.; Ausbeuten fast theoretisch. — *1-Cyan-1-cyclopentanol*,  $\text{Kp}_{40}$  140°. — *2-Methyl-1-cyan-1-cyclopentanol*,  $\text{Kp}_{10}$  122—124°. — *3-Methyl-1-cyan-1-cyclopentanol*,  $\text{Kp}_{15}$  120—121°. — *1-Cyan-1-cyclohexanol* (IV),  $\text{Kp}_{16}$  129—130°. — *3-Methyl-1-cyan-1-cyclohexanol* (V) (Gemisch von cis- u. trans-Verb.),  $\text{Kp}_{21}$  135—140°. — *4-Methyl-1-cyan-1-cyclohexanol* (Gemisch von cis- u. trans-Verb.),  $\text{Kp}_{12}$  126—130°. — *3,3,5-Trimethyl-1-cyan-1-cyclohexanol* (Gemisch von cis- u. trans-Verb.),  $\text{Kp}_{18}$  140—150°. — *1-Cyan-1-cycloheptanol*,  $\text{Kp}_{15}$  138 bis 139°. — *1-Cyclopentanolcarbonsäure*, F. 103°. — *2-Methyl-1-cyclopentanolcarbonsäure*, F. 59°. — *3-Methyl-1-cyclopentanolcarbonsäure*, F. 87°. — *1-Cyclohexanolcarbonsäure* (VI), F. 107°. — *3-Methyl-1-cyclohexanolcarbonsäure* (Gemisch von cis- u. trans-Verb.), F. 99°; F. 75°. — *4-Methyl-1-cyclohexanolcarbonsäure* (Gemisch von cis- u. trans-Verb.), F. 122°; F. 95°. — *3,3,5-Trimethyl-1-cyclohexanolcarbonsäure*, F. 78°. — 2. Hydrolyse von IV u. V in Ggw. von Cyclohexanon: 10 g IV, 8 g Cyclohexanon u. 100 cm<sup>3</sup> 30% ig. HCl werden 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Prod. wird ausgeäthert, die äther. Lsg. mit verd. Sodalsg. gewaschen, der Ae. abdest., 10 g neutraler Rückstand. Nach dem Ansäuern erhält man 5 g VI. Dest. des neutralen Anteils ergibt 7 g *1-Cyclohexanolcarbonsäureester des 1-Cyclohexen-1-ols*,  $\text{Kp}_{13}$  148—150°. Der Rest des neutralen Prod. besteht aus Cyclohexanon u. dessen Kondensationsprodd. mit sich selbst (II u. III). — 7 g V, 4,5 g Cyclohexanon u. 100 cm<sup>3</sup> 30% ig. HCl gaben beim Erhitzen 4,5 g *3-Methylcyclohexanolcarbonsäureester des 1-Cyclohexen-1-ols*,  $\text{Kp}_{16}$  165°. — Dieselben Ester lassen sich auch aus den entsprechenden Säuren, Cyclohexanon u. konz. HCl gewinnen. — Essigsäure gibt nur 5% *Essigsäureester des 1-Cyclohexen-1-ols*,  $\text{Kp}_{15}$  72°. — Erhitzen von Benzyleyanid mit Cyclohexanon u. konz. HCl liefert den *Phenyllessigsäureester des 1-Cyclohexen-1-ols*,  $\text{Kp}_{15}$  130—135°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 680—81. Juli/Aug. 1947. Labor. de Controle physiol. des médicaments antivénéériens.) MOTSCHMANN. 1860

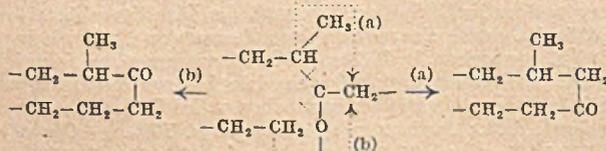
B. Tchoubar, *Ringerweiterung durch nitrose Desaminierung von 1-Aminomethylcycloalkanolen-(1)*. 1. Mitt. *Darstellung von 1-Aminomethylcycloalkanolen-(1) aus Cycloalkanonen*. Die Darst. verschied. *1-Aminomethylcycloalkanole-(1)* aus den entsprechenden Ketonen durch Überführen in die Bisulfitverb. u. Cyanhydrine u. deren katalyt. Red. mit  $\text{PtO}_2$  (mit teilweiser Einschränkung der Aktivität des Katalysators durch Inhibitoren) wird vom Vff. ausführlich beschrieben.

**Versuche** (alle FF. auf dem MAQUENNE-Block bestimmt): Darst. der *Cycloalkanoncyanhydrine* (vgl. PAPE, Chemiker-Ztg. [1887]): 50 g der entsprechenden Ketone wurden in 300 cm<sup>3</sup> Ae. mit einer gesätt.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. versetzt, die Bisulfitverb. abgetrennt, bei größerer Löslichkeit in W. durch einen vorherigen Zusatz von NaCl wie in der Reihe der Cyclopentane, mit Ae. gewaschen, in 100 cm<sup>3</sup> W. aufgenommen, mit einer konz. Lsg. von 40 g KCN versetzt, geschüttelt u. das Cyanhydrin bis zur Neutralität mit Ae., W., verd. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. nochmals mit W. gewaschen u. im Vakuum unter Vermeidung von Überhitzung schnell dest.; Ausbeuten zwischen 40 u. 70%. — *Cyclooctanoncyanhydrin* wurde mit HCN in Ggw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nach ULTÉE (C. 1909. I. 1538)

dargestellt. — Folgende Verbb. wurden erhalten: *Cyclopentanonycyanhydrin*, Kp.<sub>40</sub> 140°; Hydrolyse mit HCl ergab *1-Oxycyclopentancarbonsäure*. — *2-Methylcyclopentanonycyanhydrin*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON, Kp.<sub>19</sub> 122–124°, n<sub>D</sub><sup>12</sup> = 1,461, D.<sub>4</sub><sup>13</sup> = 1,007; Hydrolyse ergab eine stereoisomere der von WALLACH (C. 1924. II. 1084) gefundenen *2-Methyl-1-oxycyclopentancarbonsäure*, F. 59°. — *3-Methylcyclopentanonycyanhydrin*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON, Kp.<sub>15</sub> 120 bis 121°, n<sub>D</sub><sup>12</sup> = 1,454, D.<sub>4</sub><sup>13</sup> = 0,993; Hydrolyse ergab *3-Methyl-1-oxycyclopentancarbonsäure*, F. 87°. — *Cyclohexanonycyanhydrin*, Kp.<sub>16</sub> 129–130°, F. 27°. — *2-Methylcyclohexanonycyanhydrin*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON, als Gemisch zweier Cyanhydrine isoliert, Kp.<sub>15</sub> 126 bis 130°, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,467, zum Teil krist., F. 53–54° (Ligroin oder Cyclohexan); unter den gewöhnlichen Bedingungen erfolgte keine Hydrolyse (vgl. v. AUWERS u. KROLLPFEIFERS, Ber. dtsh. chem. Ges. 48. [1915.] 1399). — *3-Methylcyclohexanonycyanhydrin*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON, gleichfalls als Gemisch zweier Cyanhydrine, Kp.<sub>21</sub> 135–140°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,460, D.<sub>4</sub><sup>13</sup> = 0,995; Hydrolyse führte zu den entsprechenden Säuren (TCHOUBAR u. COLLIN, vgl. vorst. Ref.). — *4-Methylcyclohexanonycyanhydrin*, als Gemisch zweier Stereoisomere, Kp.<sub>12</sub> 126–130°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,460, D.<sub>4</sub><sup>13</sup> = 0,995; die entsprechenden Säuren schm. bei 122° bzw. 95°. — *3.3.5-Trimethylcyclohexanonycyanhydrin*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON, als Gemisch von zwei stereoisomeren Verbb.; eine Komponente schm. bei 82–83°; Hydrolyse führte zu *3.3.5-Trimethyl-1-oxycyclohexancarbonsäure*, F. 135°. — *Cycloheptanonycyanhydrin*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON, Kp.<sub>15</sub> 138 bis 139°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4755, D.<sub>4</sub><sup>13</sup> = 1,025. Die Hydrolyse ergab *1-Oxycycloheptancarbonsäure*, F. 78°. — *Cyclooctanonycyanhydrin*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON, Kp.<sub>13</sub> 165°. — *Indanonycyanhydrin*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON, aus β-Indanon (vgl. TCHOUBAR, C. 1943. II. 819), F. 120° (Ligroin). — Für die *katalyt. Hydrierung der Cycloalkanonycyanhydrine* müssen 1. die Cyanhydrine sehr rein sein. 2. muß der Katalysator sehr akt. sein u. 3. muß die H<sub>2</sub>-Aufnahme für 10–15 g Cyanhydrin 10–25 cm<sup>3</sup> in der Min. betragen, was durch Inhibitoren geregelt werden kann, wie im folgenden beschrieben wird. — Die Hydrierung von 15 g Cyanhydrin in 150 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH wurde in Ggw. von 5 mg CS<sub>2</sub> u. 0,5 g PtO<sub>2</sub> bei n. Temp. u. unter Normaldruck vorgenommen; Ausbeuten 45–80%. Die Meth. eignete sich bes. gut für die *Cyanhydrine des Cyclohexanons u. Cycloheptanons*. Für die der *Cyclopentanone* wird folgende Meth. beschrieben: 10 g Cyanhydrin wurden in 100 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH in Ggw. von 0,3 g PtO<sub>2</sub>, 3 cm<sup>3</sup> konz. HCl u. im Laufe der Rk. weiteren 2 cm<sup>3</sup> HCl hydriert; Ausbeuten von 45–85%. — 10 g *Cyclohexanonycyanhydrin* in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden in gleicher Weise in Ggw. von Spuren von HCN, welche aus dem Cyanhydrin selbst in Freiheit gesetzt wurden, u. 0,3 g PtO<sub>2</sub> innerhalb von 24 Stdn. hydriert; Ausbeute 60%. — Zur allg. Aufarbeitung des Reaktionsprod. nach Beendigung der Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert, die Säure im Vakuum verdampft u. der Sirup zwecks Reinigung in W. u. Ae. aufgenommen. Nach Verdampfen des Ae. wurde in essigsaurer Lsg. mit NaOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> der Aminoalkohol gefällt, nochmals in Ae. aufgenommen, im Vakuum u. N<sub>2</sub>-Atmosphäre dest. u. vor Luft geschützt aufbewahrt. — *1-Aminomethylcyclopentanol*-(1), Kp.<sub>40</sub> 140°; *Chlorhydrat*, F. 190°; *Pikrat*, F. 145°. — *2-Methyl-1-aminomethylcyclopentanol*-(1), Kp.<sub>13</sub> 105°; *Chlorhydrat*, F. 157°; *Pikrat*, F. 163°. — *3-Methyl-1-aminomethylcyclopentanol*-(1), Kp.<sub>20</sub> 115°; *Chlorhydrat*, F. 154°; *Pikrat*, F. 174°. — *1-Aminomethylcyclohexanol*-(1), Kp.<sub>20</sub> 115°; *Chlorhydrat*, F. 190°; *Pikrat*, F. 164°. — *2-Methyl-1-aminomethylcyclohexanol*-(1), F. 43°; *Chlorhydrat*, F. 170°; *Pikrat*, F. 181°. — *3-Methyl-1-aminomethylcyclohexanol*-(1), F. 51°; *Chlorhydrat*, F. 185°; *Pikrat*, F. 167°. — *4-Methyl-1-aminomethylcyclohexanol*-(1), F. 40°; *Chlorhydrat*, F. 165°; *Pikrat*, F. 174°. — *1-Aminomethylcycloheptanol*-(1), Kp.<sub>15</sub> 124°; *Chlorhydrat*, F. 223°. — *1-Aminomethylcyclooctanol*-(1), Kp.<sub>15</sub> 135°; *Chlorhydrat*, F. 230°. — *3.3.5-Trimethyl-1-aminomethylcyclohexanol*-(1) u. *Aminomethyl-β-indanol* konnten nicht in reinem Zustand isoliert werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 160–64. Jan./Febr. 1949. Fac. de Méd., Labor. de pharmacol. et Labor. de controle physiol. des médicaments antivénériciens.)

FAASS. 1860

**B. Tchoubar, Ringerweiterung durch nitrose Desaminierung von 1-Aminomethylcycloalkanolen**-(1). 2. Mitt. *Nitrose Desaminierung der Aminomethylcycloalkane*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die schrittweise Überführung von 5- in 6-, 7-, 8- u. 9gliedrige Ringe durch nitrose Desaminierung von *1-Aminomethylcycloalkanolen*-(1) sowie die Anwendung der Meth. auf *ringsubstituierte Aminomethylcycloalkane* u. der Einfl. der Substituenten auf die Art der Ringsprengung wird vom Vf. gezeigt. Bei o-Substituenten erfolgt Ringsprengung ausschließlich nach a, bei m-Substituenten dagegen in gleichem Maße nach a u. b.



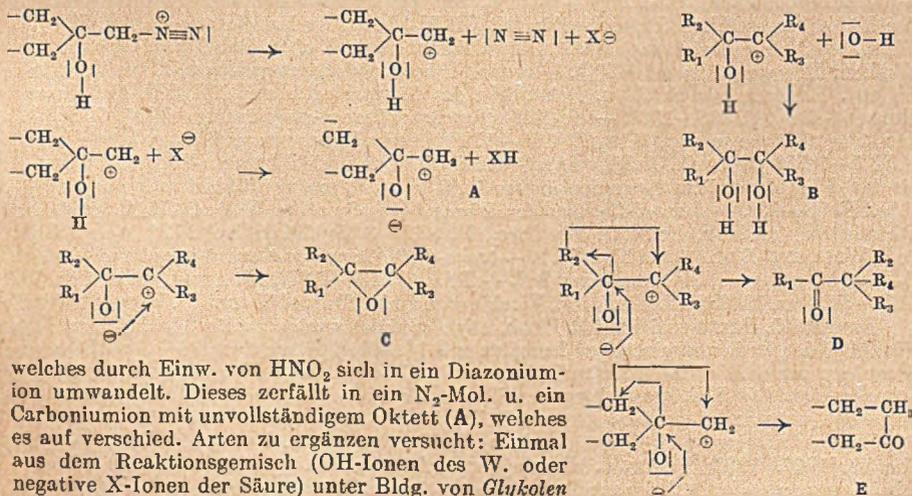
Versuche (alle FF. auf dem MAQUENNE-Block bestimmt): Die nitrose Desaminierung von 5,7 g *1-Aminomethylcyclopentanol*-(1) in

120 g 25%ig. CH<sub>3</sub>COOH durch Zugabe einer wss. Lsg. von 10 g NaNO<sub>2</sub>, Neutralisieren, Aufnehmen in A. u. Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab 75% Cyclohexanon, welches als Semicarbazon isoliert wurde, F. 163°.

In gleicher Weise behandelt ergab 2-Methyl-1-aminomethylcyclopentanol-(I) 80% 3-Methyl-1-cyclohexanon (Semicarbazon, F. 178°). — Aus der Rk. mit 3-Methyl-1-aminomethylcyclopentanol-(I) konnte durch fraktionierte Kristallisation der Semicarbazone 3-Methyl-1-cyclohexanonsemicarbazon, F. 178°, u. 4-Methyl-1-cyclohexanonsemicarbazon, F. 198°, erhalten werden. — 1-Aminomethylcyclohexanol-(I) ergab zu 60% Cycloheptanon (I), welches vom 1-Oxymethylcyclohexanol-(I) (II), F. 76°, durch Wasserdampfdest. getrennt wurde. I-Semicarbazon, F. 168° (A.). II wurde durch 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Hitze zum Aldehyd dehydratisiert (Semicarbazon übergeführt, F. 175°). — 2-Methyl-1-aminomethylcyclohexanol-(I) ergab bei der nitrosen Desaminierung zu 90% 3-Methyl-1-cycloheptanon (III) u. einen geringen Anteil 2-Methyl-1-cycloheptanon (IV). Beide Ketone wurden durch fraktionierte Kristallisation ihrer Semicarbazone getrennt. III-Semicarbazon, unlösl. in Ac., F. 185° (A.); IV-Semicarbazon, ätherlösl., F. 133—134° (vgl. ADAMSON u. KENNER, C. 1939. I. 3873). — 3-Methyl-1-aminomethylcyclohexanol-(I) konnte zu gleichen Teilen in 3-Methyl-1-cycloheptanon, als Semicarbazon isoliert, u. 4-Methylcycloheptanon, Semicarbazon, F. 157—158°, übergeführt werden. — Aus 4-Methyl-1-aminomethylcyclohexanol-(I) konnte mit ca. 65%ig. Ausbeute 4-Methyl-1-cycloheptanon dargestellt werden, Kp. 175°; Semicarbazon; F. 157—158°. — 3.3.5-Trimethyl-1-aminomethylcyclohexanol-(I) ergab 3.3.5-Trimethyl-1-cycloheptanon (V) u. 3.5.5-Trimethyl-1-cycloheptanon (VI), welche über die Semicarbazone u. Bisulfitverb. isoliert wurden (vgl. STOLL u. SCHERRER, C. 1940. II. 2311). V-Semicarbazon, F. 194°; VI-Semicarbazon, F. 189°. — Die beiden Ketone wurden gleichfalls nach der Meth. von BARBIER (C. 1940. II. 490) aus Hydroisophoron u. Nitrosomethylurethan in Ggw. von KOH in alkoh. Lsg. dargestellt. — Nitrose Desaminierung von 1-Aminomethylcycloheptanol-(I) ergab zu 60—70% Cyclooctanon, Kp. 1575°, Semicarbazon, F. 164° (A.), u. von 1-Aminomethylcyclooctanol-(I) 50% Cyclononanon; Semicarbazon, F. 185° (A.). — Das Rohprod. von β-Aminomethyl-β-indanol wurde wie beschrieben mit NaNO<sub>2</sub> bei 0° behandelt, das β-Tetralon als Bisulfitverb. isoliert u. teils als Semicarbazon, F. 210°, teils als Oxim, F. 88°, identifiziert sowie auch durch Isomerisation von 1.2-Dihydronaphthalinoxid mit MgBr<sub>2</sub>-Ätherat dargestellt (vgl. TIFFENEAU u. ORÉHKOFF, Bull. Soc. chim. France, Mém. 27. [1920.] 782). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 164—69. Jan./Febr. 1949.)

FAASS. 1860

**B. Tchoubar, Ringerweiterung durch nitrose Desaminierung von 1-Aminomethylcycloalkanolen-(I).** 3. Mitt. Theoretische Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus der nitrosen Desaminierung von Aminoalkoholen. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt dem Reaktionsmechanismus der nitrosen Desaminierung von Aminoalkoholen eine elektronentheoret. Deutung. Bei der Desaminierung im sauren Medium liegt anfangs ein Ammoniumion vor,



welches durch Einw. von HNO<sub>2</sub> sich in ein Diazoniumion umwandelt. Dieses zerfällt in ein N<sub>2</sub>-Mol. u. ein Carboniumion mit unvollständigem Oktett (A), welches es auf verschied. Arten zu ergänzen versucht: Einmal aus dem Reaktionsgemisch (OH-Ionen des W. oder negative X-Ionen der Säure) unter Bldg. von Glykolen

oder *Ester* ohne Änderung der Struktur (B), bei einigen Ausnahmen aus dem Mol. selbst unter Bldg. von *Epoxyden* ohne Änderung der Struktur (C) u. als häufigste Rk. durch Umwandlung in eine beständige Form des Mol. unter Bldg. von *Aldehyden* oder *Ketonen* (D), also im Falle der Ringerweiterung nach E. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 169—72. Jan./Febr. 1949.)

FAASS. 1860.

Chas. T. Lester und John R. Proffitt jr., *3-Methyl-3-äthylhexanon*-(2). Nach WHITMORE u. LEWIS (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1618) ist 3-*Diäthylpentanon*-(2) das kleinste aliph. Keton, das mit CH<sub>3</sub>-MgHal keine Additions-Rk. gibt. Nunmehr wurde gefunden, daß sich 3-Methyl-3-äthylhexanon-(2) ähnlich verhält; Addition erfolgt nicht, das entstandene Methan entspricht einer 99% ig. Endosierung, *Methyläthylpropylessigsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, bei der Einw. von CO<sub>2</sub> auf die GRIGNARD-Verb. aus 3-Chlor-3-methylhexan in Ae. unter Druck, Kp.<sub>1</sub> 81—83°; Ausbeute 25%. — *Methyläthylpropylacetylchlorid*, Kp.<sub>730</sub> 174—175°; Ausbeute 80%; *Anilid*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON, F. 80—81°. — *3-Methyl-3-äthylhexanon*-(2), aus dem Säurechlorid u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd in absol. Ae., Kp.<sub>88</sub> 108—110°, D.<sub>30</sub> = 0.8313, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4222; Ausbeute 47%; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 80 bis 81°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1877—78. Mai 1949. Georgia, Emory Univ., Dep. of Chem.)

HILLGER. 1860

C. David Gutsche, *Die Stereochemie der 2-Phenylcyclohexancarbonsäuren und der β-(2-Phenylcyclohexan)-propionsäuren*, Die Konfiguration von *cis*- u. *trans*-(2-Phenylcyclohexancarbonsäure (Va, b) u. von *cis*- u. *trans*-(2-Phenylcyclohexan)-propionsäure (VIa, b) wurde dadurch bewiesen, daß diese Säuren durch die ARNDT-EISTERT-Homologisierung bzw. durch Abbau nach BARBIER-WIELAND in *cis*- bzw. *trans*-2-Phenylcyclohexanessigsäure (IIIa, b), deren Konfiguration bekannt ist, übergeführt wurden.

Versuch: 2-Phenyl-Δ<sup>1</sup>-cyclohexanessigsäure (II), aus *Phenylcyclohexanon* (dargestellt nach NEWMANN u. FARBMAN, C. 1945. II. 483) nach einer modifizierten Vorschrift von COOK, HEWETT u. LAWRENCE (J. chem. Soc. [London] 1936. 71), hellgelbes viscoses Öl Kp.<sub>0,2</sub> 155—160°, erstarrt zu Kristallen, F. 65—72° (81%). — *cis*-2-Phenylcyclohexanessigsäure (IIIa), aus vorst. mit PdCl<sub>2</sub> auf Kohle u. H<sub>2</sub>, Platten aus Eisessig u. Bzl., F. 168,5 bis 170° (65%). — *cis*-2-Phenylcyclohexanacetamid, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ON, aus vorst. mit SOCl<sub>2</sub> u. nachfolgender Ammonolyse, kurze Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 141,5—142°. — *trans*-2-Phenylcyclohexanessigsäure (IIIb), aus *trans*-ω-Diazo-2-phenylhexahydroacetophenon durch Umlagerung in IIIb-Methylester nach BACHMAN, COLE u. WILDS (C. 1940. II. 1148) u. dessen alkal. Verseifung, Platten aus Hexan, F. 112—114° (70%). — *trans*-2-Phenylcyclohexancarbonsäure (Vb), aus vorst. durch BARBIER-WIELAND-Abbau nach LANE u. WALLIS (C. 1941. II. 2423), Prismen aus PAe., F. 107—108° (25%). Vb-S-Benzylisothiuroniumsalz, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, mit Benzylisothiuronstoffchlorhydrat, Pulver, F. 126,5 bis 127° (83%). — *cis*-2-Phenylcyclohexancarbonsäure (Va), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus IIIa durch Abbau wie bei IIIb, Platten aus PAe., F. 76—77° (24%). Das aus Va mit sd. SOCl<sub>2</sub> hergestellte Säurechlorid gibt mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> das Diazoketon, welches sich in IIIb umlagern läßt. Hydrolyse des Säurechlorids gibt Vb. Va-S-Benzylisothiuroniumsalz, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, Pulver, F. 152—153°. — *cis*-2-Phenylcyclohexancarboxamid, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON, aus vorst. mit SOCl<sub>2</sub> in der Kälte u. dann mit NH<sub>4</sub>OH, Kristalle aus Hexan, F. 80—80,5°. — *cis*-ω-Diazo-2-phenylhexahydroacetophenon, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus Va durch Umsetzen des mit SOCl<sub>2</sub> in der Kälte hergestellten Säurechlorids mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, hellgelbe Nadeln aus Ae., F. 59—60° (Zers., 98%). Lagert sich nach BACHMAN u. Mitarbeiter (l. c.) in IIIb-Methylester um, der alkal. zu IIIb verseift wird (45%). — *trans*-2-Phenylcyclohexancarboxamid, aus Va durch 1 $\frac{3}{4}$ std. Erhitzen mit SOCl<sub>2</sub> u. Behandeln des Säurechlorids mit NH<sub>4</sub>OH, Nadeln aus Hexan + Bzl., F. 135—136°. — *cis*-β-(2-Phenylcyclohexan)-propionsäure (VIa), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus dem Diazoketon von IIIa (F. 168—170°) durch Umlagerung, Platten aus Hexan, F. 93,5—94,5° (89% roh, 36,5% rein). Gibt beim Abbau nach WIELAND-BARBIER IIIa. — *cis*-β-(2-Phenylcyclohexan)-propionsäureamid, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ON, aus vorst., Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 88—89°. — *trans*-β-(2-Phenylcyclohexan)-propionsäure (VIb), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus dem Diazoketon von IIIb, Kristalle aus PAe., F. 83,5—84,5° (84,5% roh, 33% rein). Gibt beim WIELAND-BARBIER-Abbau IIIb. — *trans*-β-(2-Phenylcyclohexan)-propionsäureamid, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ON, aus vorst., Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 134—135°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4150—54. Dez. 1948. St. Louis, Miss., Washington Univ., Dep. of Chem.) K. FABER. 1900

Reynold C. Fuson und Paul E. Hoch, *Die Reduktion von gemischten, behinderten Benzilen*. Bei der Red. von einfachen Benzilen mit Metall u. Säure oder P + J zu Desoxybenzoinen wurde die intermediäre Bldg. von Endiolen u. Benzoinen als Zwischenprodd. angenommen. Die Red. gemischter Benzile mit Metall u. Säure oder HJ ist bisher nicht eingehend untersucht worden. In zwei Fällen war früher gefunden, daß die behinderte CO-Gruppe zu einer CH<sub>2</sub>-Gruppe red. wird (WEINSTOCK u. FUSON, J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 1233; FUSON u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 386). Dieser scheinbar anormale Reaktionsverlauf wurde in der vorliegenden Arbeit an fünf weiteren

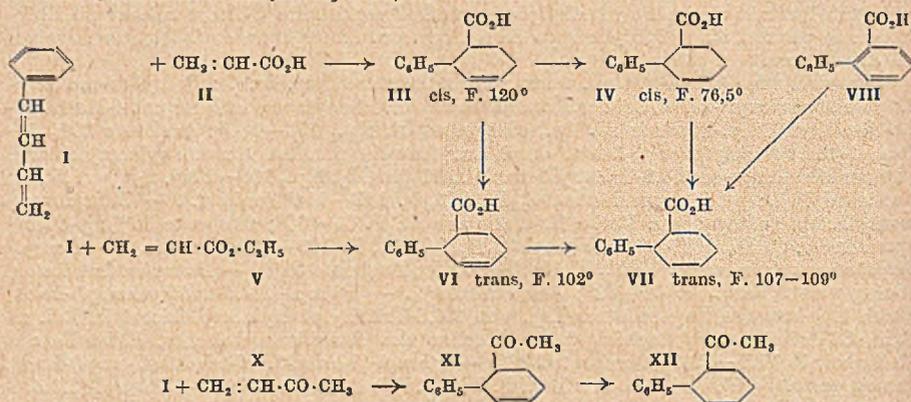
gemischten Benzilen beobachtet. Die Red. erfolgte in Eisessig mit 47%ig. HJ. Das Reaktionsprod. war in jedem Fall ein Desoxybenzoin, in dem die CH<sub>2</sub>-Gruppe dem behinderten Radikal benachbart ist. Ster. Hinderung ist nicht die Ursache dieses Reaktionsverlaufs, vielmehr dürfte eine Erklärung für diese Beobachtung darin zu suchen sein, daß das mit einem Polymethylphenylradikal verknüpfte C-Atom reicher an Elektronen ist als das einer C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe benachbarte u. daher kann es O leichter abgeben als das andere.

Versuche (alle FF. sind, wenn nicht anders erwähnt, korr.): *Benzyl-(4-methoxy-2.6-dimethylphenyl)-keton*, bei der Kondensation von Phenylacetylchlorid mit 4-Methoxy-2.6-dimethylphenyl-MgBr in sd. Ae., blaßgelbes Öl, Kp.<sub>2</sub> 178–180°; Ausbeute 29%. — *Benzyl-(2.4.6-triäthylphenyl)-keton*, durch tropfenweise Zugabe von Phenylacetylchlorid zu einer Mischung von 2.4.6-Triäthylbenzol u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 168–170°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5508; Ausbeute 89%; *p*-Chlorbenzalderiv., C<sub>2</sub>H<sub>27</sub>OCl, F. 113–114° (unkorr.). — *Benzylbrommesitylketon*, analog vorst. Verb., Kristalle aus A., F. 64–65°; Ausbeute 66%; *p*-Chlorbenzalderiv., C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>OClBr (im Original C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>OClBr), F. 109–110° (unkorr.). — *Benzyl-durylketon*, analog vorst. Verb., F. 108,5–109,5°; Ausbeute 51%. — *Benzylisodurylketon*, analog vorst. Verb., F. 60–61°; Ausbeute 59%. — *Phenyl-(2.4.6-triäthylbenzyl)-keton*, durch tropfenweise Zugabe einer Lsg. von 2.4.6-Triäthylphenylacetylchlorid in Bzl. zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CdBr in Ae. u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsgemisches, Kristalle aus Methanol, F. 71,5–72,5°; Ausbeute 33%. — *Phenyl-(3-brom-2.4.6-trimethylbenzyl)-keton*, analog vorst. Verb., Kristalle aus Bzl., F. 180–181°; Ausbeute 87%. — *Phenyl-(2.3.5.6-tetramethylbenzyl)-keton*, analog vorst. Verb., Nadeln aus Bzl., F. 214–215°; Ausbeute 93%. — *Phenyl-(2.4.5.6-tetramethylbenzyl)-keton*, Kristalle aus A., F. 183–184°; Ausbeute 47%. — *Phenyl-(4-methoxy-2.6-dimethylphenyl)-diketon*, bei der Oxydation von Benzyl-(4-methoxy-2.6-dimethylphenyl)-keton mit SeO<sub>2</sub> in sd. Dioxan, Kristalle aus PAe., F. 82–83°. — *Phenyl-(2.4.6-triäthylphenyl)-diketon*, analog vorst. Verb., Kristalle aus Methanol, F. 47–48°, Kp.<sub>3</sub> 179–182°; Ausbeute 75%. — *Phenylbrommesityldiketon*, analog vorst. Verb., Kristalle aus A., F. 56–57°; Ausbeute 75%. — *Phenyl-duryldiketon*, analog vorst. Verb., Kristalle aus A., F. 76–77°; Ausbeute 51%. — *Phenylisoduryldiketon*, analog vorst. Verb., Kristalle aus Methanol, F. 59–61°; Ausbeute 59%. — *Phenyl-(4-oxy-2.6-dimethylbenzyl)-keton*, bei der Red. von *Phenyl-(4-methoxy-2.6-dimethylphenyl)-diketon* mit überschüssiger 47%ig. HJ-Eisessig-Lsg. (D. 1,5) in der Siedehitze; Kristalle aus A., F. 178–180°. — *Phenyl-(2.4.6-triäthylbenzyl)-keton*, analog vorst. Verb., F. 71,5 bis 72,5°; Ausbeute 92%. — *Phenyl-(brom-2.4.6-trimethylbenzyl)-keton*, analog vorst. Verb., F. 181–182°; Ausbeute 71%. — *Phenyl-(2.3.5.6-tetramethylbenzyl)-keton*, analog vorst. Verb., F. 215–216°; Ausbeute 83%. — *Phenyl-(2.4.5.6-tetramethylbenzyl)-keton*, analog vorst. Verb., F. 183–184°; Ausbeute 92%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1585–86. Mai 1949. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

HILLGER. 2260

Gus A. Ropp und Eugene C. Coyner, *Reaktionen von 1-Phenylbutadien-(1.3) mit Acrylsäure, Acrylsäureäthylester und Methylvinylketon*. Bei der Umsetzung von 1-Phenylbutadien-(1.3) (I) mit Acrylsäureäthylester wurde in 78%ig. Ausbeute ein Prod. erhalten, das bei der Verseifung eine Säure (VI) vom F. 102° liefert, die von LEHMANN u. PAASCHE (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. [1935.] 1146) u. BLUMENFELD (C. 1941. I. 3217) als 2-Phenylcyclohexencarbonsäure erkannt wurde. Dagegen glaubten LEHMANN u. PAASCHE (l. c.), das aus I u. Acrylsäure (II) entstehende Prod. III vom F. 120° als 3-Phenylcyclohexencarbonsäure ansprechen zu müssen. Andererseits erhielten COOK u. HEWITT (J. chem. Soc. [London] 1936. 62) bei der Hydrierung von roher Säure III in geringer Menge die Säure VII vom F. 107–109°, die durch eine unabhängige Synth. als 2-Phenylhexahydrobenzoesäure identifiziert werden konnte. Da jedoch die von den genannten Autoren benutzte Säure III nicht rein war, blieb die Möglichkeit, daß 1. in der Säure vom F. 120° eine 3-Phenylcyclohexencarbonsäure vorlag, daß 2. III u. VI 2-Phenylcyclohexencarbonsäuren mit unterschiedlicher Lage der Doppelbindung sind oder 3. daß man in III u. VI die cis- u. trans-Formen der 2-Phenylcyclohexencarbonsäure erblicken muß. Vff. konnten nun zeigen, daß die Säure III die cis-2-Phenyl-1.2.5.6-tetrahydrobenzoesäure ist, da sie sich mit Na-Methylat zu VI isomerisieren läßt, welch letztere deshalb als trans-Säure anzusehen ist. Der Einwand, daß III u. VI sich möglicherweise nur durch die Lage ihrer Doppelbindungen unterscheiden, läßt sich durch das Verh. bei der Hydrierung entkräften, da dabei aus VI die Säure VII (trans-2-Phenylhexahydrobenzoesäure) gebildet wird, während III bei derselben Rk. in IV (cis-Form) übergeht. Durch Isomerisierung der Säure IV entsteht die Säure VII, die ident. ist mit der von FUJISE (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. [1938.] 2461) durch Red. von o-Phenylbenzoesäure (VIII) dargestellten trans-2-Phenylhexahydrobenzoesäure. Bei der Rk. von I mit Methylvinylketon (X) entsteht 2-Phenyl-1.2.5.6-tetrahydroacetophenon (XI), das bei der Hydrierung in 2-Phenylhexahydroacetophenon (XII) übergeht. Daß bei der Umsetzung von I mit Acrylester, Acrylsäure u. Methylvinylketon

immer Addukte entstehen, die die CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, CO<sub>2</sub>H- oder CO·CH<sub>3</sub>-Gruppe in o-Stellung zur C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe enthalten, ist durch den gewöhnlich stark ausgeprägten anionidenkationiden Reaktionsmechanismus bei der DIELS-ALDER-Rk. (vgl. MEEK u. RAGSDALE, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 2502) zu erklären.



Versuche: *cis*-2-Phenyl-1.2.5.6-tetrahydrobenzoesäure (III), beim Erhitzen von 1-Phenylbutadien-(1.3) (I) (Kp.<sub>4-5</sub> 62–72°) mit Acrylsäure bei Ggw. von wenig Hydrochinon im Rohr auf 100°, Nadeln aus 80% ig. Methanol, F. 120–121°. — *cis*-2-Phenylhexahydrobenzoesäure (IV), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, bei der Hydrierung von III in Ggw. von PtO<sub>2</sub> in absol. A. + wenig Eisessig unter 1 at Druck, Kristalle aus verd. Methanol, F. 76,0–76,5°; Reinigung durch Sublimation im Vakuum. — *trans*-2-Phenyl-1.2.5.6-tetrahydrobenzoesäure (VI), beim Erhitzen von I (Kp.<sub>15-16</sub> 93–96,5°) mit Acrylsäureäthylester (V) in Ggw. von wenig Hydrochinon auf 100° u. Verseifung des entstandenen Esters (blaßgelbe zähe Fl., Kp.<sub>0,5-17</sub> 154–157°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5283) mit sd. wss.-alkoh. KOH (70 Stdn.), F. 101,5 bis 102,5°. Vff. nehmen an, daß bei der DIELS-ALDER-Rk. der *cis*-Ester entsteht, der bei der angegebenen Temp. teilweise in den *trans*-Ester übergeht; daher wird empfohlen, den Rohester vor der Verseifung mit methylalkoh. Na-Methylatlg. zu kochen. VI entsteht auch aus III beim Behandeln mit Diazomethan u. nachfolgendem Kochen mit methylalkoh. Na-Methylatlg. u. wss. KOH. — *trans*-2-Phenylhexahydrobenzoesäure (VII), bei der Hydrierung von VI bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> in absol. A. + wenig Eisessig unter 1 at Druck oder bei der Red. von o-Phenylbenzoesäure (VIII) mit Na u. Amylalkohol, F. 107–109°; Benzylaminsalz, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, Flocken aus Essigester, F. 182,5–185°. VII entsteht auch aus IV beim Behandeln mit Diazomethan u. nachfolgendem Kochen mit Na-Methylatlg. u. wss. KOH. — 2-Phenyl-1.2.5.6-tetrahydroacetophenon (XI), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O, aus I (Kp.<sub>4</sub> 64–72°) u. Methylvinylketon (Kp.<sub>120-130</sub> 35–40°) bei Ggw. von wenig Hydrochinon im Rohr bei 100–130°, zähes Öl, Kp.<sub>1</sub> 118–122°. — 2-Phenylhexahydroacetophenon (XII), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O, aus vorst. Verb. bei der Hydrierung in Ggw. von PtO<sub>2</sub> in absol. A. unter Druck, Kristalle aus Methanol, F. 78–78,5°, Kp.<sub>1,5</sub> 115–120°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5261. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1832–34. Mai 1949. Knoxville, Tenn., Univ., Dep. of Chem.) HILLGER. 2300

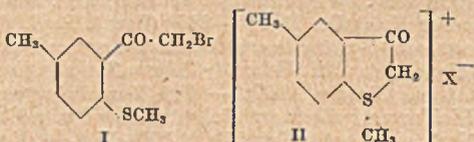
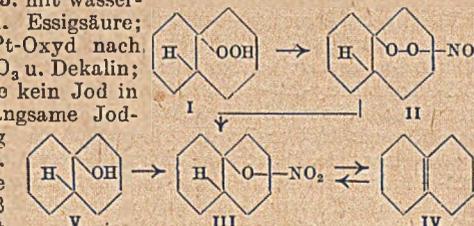
Leo Reich und Ernest I. Becker, Die Diensynthese von 1-Phenyl-1.3-butadien mit Acrylnitril und Methylvinylketon. Bei der Kondensation von 1-Phenylbutadien-(1.3) mit Acrylsäurenitril u. Methylvinylketon erhielten Vff. o-substituierte Cyclohexenderivv. (vgl. vorst. Ref.). Das im ersteren Falle sich bildende zähe Nitril ist schwer verseifbar, was darauf hindeutet, daß es als *cis*-o-Deriv. angesprochen werden muß. Nach Aromatisierung mit S u. stufenweiser Hydrolyse wurde 2-Phenylbenzoesäure gewonnen. Aus dem im zweiten Falle isolierten öligen Keton konnten zwei Semicarbazone vom F. 148–150° u. vom F. 164 bis 165° isoliert werden. Vff. nehmen an, daß *cis*-*trans*-Isomerie oder Polymorphismus vorliegt. Das durch Hydrierung gewonnene gesätt. Keton liefert ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon u. gibt bei der Oxydation mit alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. 2-Phenylcyclohexancarbonsäure-(1).

Versuche: 2-Phenyl-1.2.5.6-tetrahydrobenzoesäurenitril, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N, beim Kochen von 1-Phenylbutadien-(1.3) mit Acrylsäurenitril in Ggw. von wenig Hydrochinon, Öl, Kp.<sub>1</sub> 119–121°; Ausbeute 63%. — 2-Phenylbenzonnitril, beim aufeinanderfolgenden Erhitzen von vorst. Verb. mit S auf 200–250° u. danach mit Zn-Staub auf 200°, hellgelb, Kp.<sub>5</sub> 148–151°; Ausbeute 32%. — 2-Phenylbenzamid, aus vorst. Verb. beim Kochen mit 20% ig. alkoh. KOH, Kristalle aus verd. A., F. 174–175°; Ausbeute 83,3%. — 2-Phenylbenzoesäure, beim Kochen von vorst. Verb. mit 20% ig. HCl, Kristalle aus verd. A.,

F. 110,5—111,5°; Ausbeute 66%. — *Methyl-(2-phenylcyclohexen-3-yl)-keton*. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O, aus 1-Phenylbutadien-(1.3) u. Methylvinylketon bei Ggw. von wenig Hydrochinon in sd. Bzl., Kp.<sub>7-8</sub> 136—139°, Kp.<sub>1</sub> 98—100°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5381; Ausbeute 54%; höherschm. Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, Flocken, F. 164—165°; niedrigerschm. Semicarbazon, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, F. 148—150°; der Misch-F. der beiden Semicarbazone liegt bei 148—164°; nach dem Erstarren schm. das Gemisch bei 162—163°. — *Methyl-2-phenylcyclohexylketon*, aus vorst. Keton bei der Hydrierung in Ggw. von Pd-C in A., F. 81—82°; Ausbeute 87%; *2,4-Dinitrophenylhydraxon*, F. 140—141° (Zers.). — *2-Phenylcyclohexancarbonsäure-(I)*, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit alk. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., fast farblose Kristalle aus PAE. (Kp. 90—100°), F. 105—107°; Ausbeute 30%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1834—36. Mai 1949. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst., Dep. of Chem.) HILLGER. 2300

Rudolf Criegee und Werner Schnorrenberg, *Zur Konstitution der Salpetersäureester. Dekalinperoxyd (I)* in Äthylätherlsg. gibt bei -20° mit Äthylnitrit eine Verb. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Zwischen den beiden für diese Verb. hauptsächlich in Frage kommenden Konstitutionen (Peroxydinitrit II oder Dekalolnitrat III) entscheiden die folgenden Rkk.: 1. Die Verb. ist bei 0° wochenlang haltbar, zers. sich aber bei Zimmertemp. unter Bldg. von IV u. HNO<sub>3</sub>; 2. mit verd. NaOH entsteht IV u. Nitrat; 3. mit wasserfreiem K-Acetat entsteht KNO<sub>3</sub>, IV u. Essigsäure; 4. katalyt. Hydrierung in Ggw. von Pt-Oxyd nach ADAMS erfolgt langsam u. gibt NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. Dekalin; 5. wss. KJ-Lsg. setzt bei Ggw. von Säure kein Jod in Freiheit; mit NaJ in Eisessig erfolgt langsame Jodabscheidung, die offenbar durch Abspaltung von HNO<sub>3</sub> bedingt ist. — Diese Rkk. sprechen dafür, daß Formel III die richtige ist. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß V mit HNO<sub>3</sub> bei -20° in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. IV mit HNO<sub>3</sub> die gleiche Verb. ergeben. Auf Grund dieser Ergebnisse u. nach Diskussion des Mechanismus, der zur Bldg. von III aus I u. Äthylnitrit (unter Zwischenbldg. von II u. dessen spontaner Umlagerung) führt, kommen Vff. zu dem Schluß, daß das gesamte Tatsachenmaterial mit einer Formulierung der Salpetersäureester als Verb. der Konst. RO·NO<sub>2</sub> im Einklang steht. — Für die Konfiguration von III ist die Bldg. aus I über sein Nitrit beweisend, da bei der Umlagerung von II in III die Bindung zwischen C<sub>9</sub> u. dem daran haftenden O nicht berührt wird. Bei der Veresterung von V mit HNO<sub>3</sub> findet somit ebenfalls kein Konfigurationswechsel statt. Mit der trans-Stellung von Nitratrest u. H-Atom an C<sub>9</sub>—C<sub>10</sub> steht auch die glatte Abspaltung von HNO<sub>3</sub> u. die glatte Bldg. durch Anlagerung von HNO<sub>3</sub> an IV im Einklang. — *trans-9-Dekalolnitrat*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, F. 60°, Kp.<sub>0,05</sub> 60—63°. (Liebigs Ann. Chem. 563. 93—98. 1949. Karlsruhe, Univ., Chem. Inst.) CORTE. 2700

F. Kröllpfeiffer, H. Hartmann und F. Schmidt, *Über Sulfoniumsalze als Zwischenprodukte bei Synthese von Thionaphthenderivaten*. Nach KROLLPFEIFFER u. SCHNEIDER (C. 1933. I. 3938 u. früher) geht *o*-[*o*-Bromaceto]-*p*-thiokresolmethyläther (I) leicht in *5-Methyl-3-oxythionaphthen* (III) über (trotz der Resistenz von Thiophenoläthern gegenüber versäufenden Agenzien), wahrscheinlich über das intermediär gebildete II (x = Br). Thiophenoläther u. Alkylhalogenide reagieren aber nicht unter Sulfoniumsalzbildung. So konnte aus Thiophenolmethyläther u. Phenacylbromid nicht das *Methylphenylphenacylsulfoniumbromid* erhalten werden, sondern nur durch Fällung einer konz. wss. Lsg. des aus Phenylphenacylsulfid u. Dimethylsulfat erhaltenen Methylphenylphenacylsulfoniummethylsulfats mit KBr-Lsg., doch zerfällt es in sd. Bzl. schnell in Phenacylbromid u. Thiophenolmethyläther. Dagegen wurde durch Einw. von Dimethylsulfat auf III die Verb. II (x = SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) in mäßiger Ausbeute erhalten. Bei Verwendung von 3-Oxythionaphthen konnte kein Thionaphtheniumsalz isoliert werden, sondern nur *3-Methoxy-2,3'-dithionaphthen*. Dagegen gab I mit Dimethylsulfat II (x = SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), das beim Erwärmen in wss. Lsg. mit KBr auf 60° CH<sub>3</sub>Br abspaltet unter Bldg. von III. II (x = SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) gibt mit HNO<sub>2</sub>-Lsg. das *Oxim des 5-Methylthionaphthenchinons* u. durch Kochen mit verd. NaOH *2-Methylmercapto-5-methylbenzoesäure*. — Verss., Dimethyl-(2-formyl-4-methylphenyl)-sulfoniumhydroxyd mit verd. NaOH in 5-Methylthionaphthen überzuführen, ergaben *2-Methylmercapto-5-methylbenzoesäure* u. den entsprechenden Alkohol, die aus den entsprechenden Sulfoniumhydroxyden entstehen, da *Dimethyl-(2-carboxy-4-methylphenyl)-sulfoniumhydroxyd* als Zwischenprod. nachgewiesen werden konnte. — Während das aus

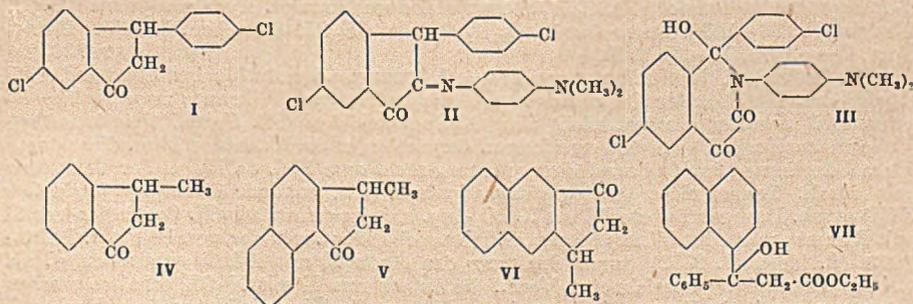




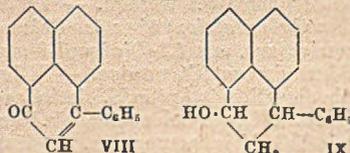
Blättchen, F. 81—82°. — *o*-Isobutyro-*p*-thiokresolmethyläther, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>OS, Kp.<sub>12</sub> 159 bis 160°. — *o*-Benzoyl-*p*-thiokresolmethyläther, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>OS, Kp.<sub>1</sub> 172—174°. — *o*-Aceto-*p*-thiokresol-*p*-tolyläther, aus *p*-Ditolylsulfid mit Acetylchlorid. — Dimethyl-(4-acetylphenyl)-sulfoniummethylsulfat, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, aus *p*-Acetothiophenolmethyläther mit Dimethylsulfat, Nadelchen, F. 102—103°. — Dimethyl-(4-benzoylphenyl)-sulfoniummethylsulfat, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, analog vorst. Verb. aus *p*-Methylmercaptobenzophenon, Kristalle, F. 113,5—114,5°. — Dimethyl-(2-acetyl-4-methylphenyl)-sulfoniumperchlorat, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>ClS, aus A. derbe Kristalle, F. 167—168°. — 3,5-Dimethyl-3-methoxy-2,3-dihydrothionaphthen (VIIa), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OS, aus dem aus *o*-Aceto-*p*-thiokresolmethyläther mit Dimethylsulfat erhaltenen Methylsulfat von IVa durch Kochen mit verd. NaOH, aus PAe. Stäbchen, F. 42—43°, Kp.<sub>16</sub> 154 bis 155,5°. — Methyläthyl-(2-acetyl-4-methylphenyl)-sulfoniumperchlorat, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>ClS, aus *o*-Aceto-*p*-thiokresoläthyläther, aus A., F. 108—113°. Die Verb. ist wahrscheinlich infolge Umätherung mit der entsprechenden Dimethylverb. yerunreinigt u. liefert bei der Weiterverarbeitung als einziges isolierbares Prod. VIIIa. — Diäthyl-(2-acetyl-4-methylphenyl)-sulfonium-perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>ClS, aus *o*-Aceto-thiokresoläthyläther mit Diäthylsulfat, aus A. Nadeln, F. 114—115° (nach vorhergehendem Sintern). — 2,3,5-Trimethyl-3-äthoxy-2,3-dihydrothionaphthen (VIIc), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>OS, aus vorst. Verb. mit verd. NaOH, Kp.<sub>8</sub> 143,5 bis 144°. — Dimethyl-(2-propionyl-4-methylphenyl)-sulfoniummethylsulfat, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, aus *o*-Propionyl-*p*-thiokresolmethyläther u. Dimethylsulfat, aus A. derbe Kristalle, F. 149 bis 150°. — 3,3-Äthylmethoxy-5-methyl-2,3-dihydrothionaphthen (VIId), aus vorst. Verb., Kp.<sub>10</sub> 144,5—145°. — Dimethyl-(2-isobutyryl-4-methylphenyl)-sulfoniummethylsulfat, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH-Ae., F. 145,5—146,5°. — 3,3-Isopropylmethoxy-5-methyl-2,3-dihydrothionaphthen (VIIe), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>OS, Kp.<sub>12</sub> 157—158°. — Dimethyl-(2-benzoyl-4-methylphenyl)-sulfoniummethylsulfat, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH-Ae. Stäbchen, F. 150,5—151,5°. — 3,3-Phenylmethoxy-5-methyl-2,3-dihydrothionaphthen (VIIf), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>OS, Kp.<sub>1</sub> 166—167°. — Die Verbb. VII wurden durch Kochen mit verd. HCl in VIII übergeführt, die als Pikrinsäureverb. isoliert u. charakterisiert wurden. — 3,5-Dimethylthionaphthen (VIIIa), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>S, Kp.<sub>9</sub> 118—118,5°; Pikrinsäureverb., goldgelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 113 bis 114°. — 2,3,5-Trimethylthionaphthen (VIIIc): Pikrinsäureverb., aus A. orange Kristalle F. 125—126°. — 3-Äthyl-5-methylthionaphthen (VIII d): Pikrinsäureverb., aus CH<sub>3</sub>OH gelborange Nadeln, F. 87—88°. — 3-Methyl-3-oxylthionaphthen-2,3-dihydrid, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OS, aus 3-Oxylthionaphthen u. CH<sub>3</sub>MgJ, aus PAe. Kristalle, F. 58—59°. — 3-Methylthionaphthen, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>S, aus vorst. Verb., Kp.<sub>12</sub> 108—109°; Pikrinsäureverb., aus A. gelbe Nadeln, F. 121—122°. — 5-Methyl-3-oxylthionaphthen lieferte bei gleicher Behandlung VIIIa. (Liebig Ann. Chem. 563. 15—30. 1949. Gießen, Justus-Liebig-Hochschule.)

CORTE. 3071

P. Pfeiffer, W. Jønning und H. Stöcker, *Autoxydationserscheinungen*. 6. Mitt. (5. vgl. C. 1942. I. 2524) In Fortsetzung ihrer Unterss. über den Einfl. von Substituenten auf die Autoxydation der Anile von Indanonen, wird I mit *p*-Nitrosodimethylanilin kondensiert, wobei II entsteht, das in festem Zustand luftbeständig ist, in alkoh. Lsg. aber schnell zu III oxydiert wird. Somit ergibt sich im Zusammenhang mit den früheren Arbeiten, daß die Substituenten die Autoxydationserscheinungen nur unwesentlich beeinflussen. Bei Kondensation von IV, bei dem also die Phenylgruppe der bisher untersuchten Verbb.



durch Methyl ersetzt ist, mit Nitrosobenzol entsteht ein n. zusammengesetztes Kondensationsprod. (wegen schlechter Kristallisationsfähigkeit nicht isolierbar) neben 2 gelben Aniloxiden. Das eine (F. 225°) zeigt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelrotviolette Halochromie u. entspricht somit den gelben Verbb., die aus Phenylindanon u. Methylphenylindanon erhalten wurden.



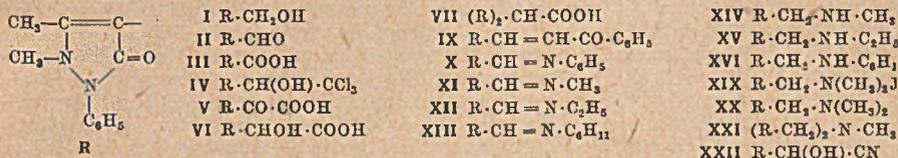
Vielleicht liegt auch hier ein Nitron vor. Die isomere gelbe Verb. (F. 167°) gehört einem neuen Typus oxydierter Anile an. Mit Dimethylaminonitrosobenzol ließ sich IV nicht kondensieren. — Kondensation von V mit Nitrosobenzol gab ein Prod., das ein O mehr enthält als das n. Anil. Da es sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> farblos löst, gehört es offenbar nicht in die Reihe der bisher beschriebenen Aniloxyle. V wurde nach den Angaben von BANCHETTI (C. 1940. I. 47. 2151) hergestellt. Die von BANCHETTI angenommene Konst. VI ist falsch, da Oxydation der Verb. Benzol-1.2.3.4-tetracarbonsäure ergab, womit dem Indanon von BANCHETTI die Formel V zukommt. — Um ein Indanon mit einem Naphthalin- u. einem Benzolkern darzustellen, wurde  $\alpha$ -Naphthylphenylketon nach DE FAZI (Gazz. chim. ital 49. I. [1919.] 250) mit Bromessigester u. Zn zum Oxyester VII kondensiert. Dabei zeigte es sich, daß DE FAZI nicht, wie angegeben, vom  $\alpha$ -Naphthylphenylketon ausgegangen ist, sondern vom  $\beta$ -Naphthylphenylketon, denn nur letzteres lieferte bei der Kondensation den Oxyester u. durch Verseifung die Säure mit den von DE FAZI angegebenen Schmelzpunkten. VII lieferte beim Erwärmen mit sirupöser H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> unter Äthylalkoholabspaltung ein Keton, das wahrscheinlich die Konst. VIII eines phenylierten Phenalons besitzt. Hydrierung gab das Phenylidihydrophenalol IX.

Versuche:  $\beta$ - $\beta'$ -Di-(p-chlorphenyl)-propionsäure, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus p- oder o-Chlorzimtsäure u. Chlorbenzol mit AlCl<sub>3</sub>; aus A. Kristalle, F. 188°. —  $\beta$ - $\beta'$ -Di-(p-chlorphenyl)-propionphenon, C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub>, aus dem Säurechlorid vorst. Verb. u. Bzl. mit AlCl<sub>3</sub>; aus A. lange Nadeln, F. 121—122°; Ozim, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ONCl<sub>2</sub>, aus A. dünne Nadeln, F. 140—140,5°. — 1,6-Dichlor-3-phenylindanon (I), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub>, aus dem Di-p-chlorphenylpropionsäurechlorid mit AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>-Lsg.; aus A. Kristalle, F. 117—118°; Ozim, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ONCl<sub>2</sub>, aus A. gelbliche Kristalle, F. 138—138,5°. — 4,6-Dichlor-3-phenyl-1,2-indandion-2-(p-dimethylaminoanil) (II), C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus Ligroin schwarze glänzende Nadeln, F. 160 bis 164°. — Autoxydationsprod. des Anils (III), C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus A. rote Nadeln, F. 179—180°. —  $\beta$ -Methylhydrozimsäure, durch Red. von  $\beta$ -Methylzimtsäure mit H<sub>2</sub> in Ggw. von RANEY-Ni; aus Pae., F. 37—38°. — 3-Methylindanon (IV), durch Erhitzen vorst. Verb. mit sirupöser H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf 110°; rötliches Öl, Kp.<sub>11,5</sub> 120°; Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, F. 218—219° (Zers.). — 3-Methylindanoniloxyl A, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, hellgelbe Kristalle aus Toluol, F. 225°. — 3-Methylindanoniloxyl B, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus CH<sub>3</sub>OH gelbe Nadeln, F. 166—167°. —  $\beta$ -( $\beta$ -Naphthyl)-crotonsäureäthylester, aus CH<sub>3</sub>OH gelbe Nadeln, F. 43—49°. —  $\beta$ -( $\beta$ -Naphthyl)-crotonsäure, aus CH<sub>3</sub>OH Kristalle, F. 170 bis 170,5°. —  $\beta$ -( $\beta$ -Naphthyl)-buttersäure, aus vorst. Verb. mit Na-Amalgam, aus CH<sub>3</sub>OH-W., F. 110°. — 3-Methyl-6,7-benzoindanon (V), durch Erwärmen vorst. Säure mit sirupöser H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf 110—115°, aus CH<sub>3</sub>OH glänzende Blättchen, F. 75—76°. — Oxyd des 3-Methyl-6,7-benzoindanonanils, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus Toluol gelbe Blättchen, F. 245°. —  $\alpha$ -Naphthylphenylketon, neben der  $\beta$ -Verb. durch Erhitzen von Benzoylchlorid, Naphthalin u. PCl<sub>5</sub> auf 210°, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 75—76°. —  $\beta$ -Naphthylphenylketon, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 82°. —  $\beta$ -( $\alpha$ -Naphthyl)- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -oxypropionsäure, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus A. + wenig W., F. 135°; Äthylester (VII), C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus Bzl. Rhomben, F. 117 bis 117,5°. —  $\beta$ -( $\alpha$ -Naphthyl)-zimsäure, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 205—206°; Äthylester, Kp.<sub>11</sub> 240 bis 242°. —  $\beta$ -( $\alpha$ -Naphthyl)-hydrozimsäure, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Kristalle, F. 140 bis 141°. — 7-Phenylphenalol (VIII), C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O, aus CH<sub>3</sub>OH olivgelbe Nadeln, F. 140—141°. — 7-Phenylidihydrophenalol (IX), C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O, aus VIII durch katalyt. Hydrierung; aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 138—139°; Benzoylderiv., C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Blättchen, F. 125°. (Liebig's Ann. Chem. 563. 73—85. 1949.)

CORTE. 3091

K. Bodendorf, Josef Mildner und Traute Lehmann, Über Antipyrinaldehyd und Antipyrinsäure. Durch milde Oxydation von Antipyrilcarbinol (I) konnte zwar Antipyrinsäure (III) erhalten werden, nicht aber Antipyrinaldehyd (II). Vers., Trichlormethylantipyrilcarbinol (IV) durch Verseifung u. Oxydation in die Ketosäure (V) u. diese durch Decarboxylierung in II überzuführen, führten nicht zum Ziel, da IV bei der Verseifung mit alkoh. Lauge nicht Antipyriloxysäure (VI), sondern Diantipyrillessigsäure (VII) ergab. Dagegen lieferte IV mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. nahezu quantitativ II. Oxydation von II mit Permanganat gibt III, Hydrierung I. II ist nicht ident. mit der von LOSCO u. PASSERINI (C. 1940. II. 2302) durch Spaltung des Anils X mit Alkali erhaltenen u. als „Antipyrinaldehyd“ bezeichneten Verb., die jedoch aus II mit NaOH erhalten werden konnte, u. somit ein Umwandlungsprod. von II darstellt. Über die Natur dieser Verb. soll später berichtet werden. — In entsprechender Weise konnte aus Tolyppyrin (p-Tolydimethylpyrazolon) über das Chloralkondensationsprod. Tolyppyrinaldehyd u. daraus Tolyppyrinsäure, aus 1,3-Diphenyl-2-methylpyrazolon der dazugehörige Aldehyd u. daraus die Säure dargestellt werden. — II besitzt n. Kondensationsvermögen u. liefert mit Acetophenon IX, mit Anilin X, Methylamin, Äthylamin u. Cyclohexylamin geben die Verb. XI, XII u. XIII, die sich zu den sek. Basen XIV, XV u. XVI hydrieren lassen. XV u. XVI liefern mit KOON in saurer Lsg. die Harnstoffderiv. XVII u. XVIII. XIV gibt mit CH<sub>3</sub>J das

quartäre Jodid XIX, ident. mit dem Jodmethylat des von MANNICH u. KATHER (1919) aus Antipyrin, CH<sub>2</sub>O u. Dimethylamin dargestellten *Antipyrinomethyl-dimethylamins* (XX). Kondensation von XIV mit CH<sub>2</sub>O u. Antipyrin ergibt *Bis-[antipyrinomethyl]-methylamin* (XXI). — Zur Gewinnung von VI wurde II über die Bisulfidverb. in das Cyanhydrin XXII übergeführt. Verseifung von XXII mit kochender HCl gab aber nicht VI, sondern VII. Erhitzen von II mit HCl lieferte *Triantipyrilmethan* (XXIII), das rationeller aus II u. Antipyrin dargestellt wird. II gibt also offenbar beim Kochen mit HCl unter CO-Abspaltung *Antipyrin* zurück. Substitution des Antipyrins in 4-Stellung scheint ganz allgemein zu wenig stabilen Derivv. zu führen; denn auch I gibt unter CH<sub>2</sub>O-Abspaltung leicht *Antipyrin* zurück, u. auch III wird leicht decarboxyliert. — Die



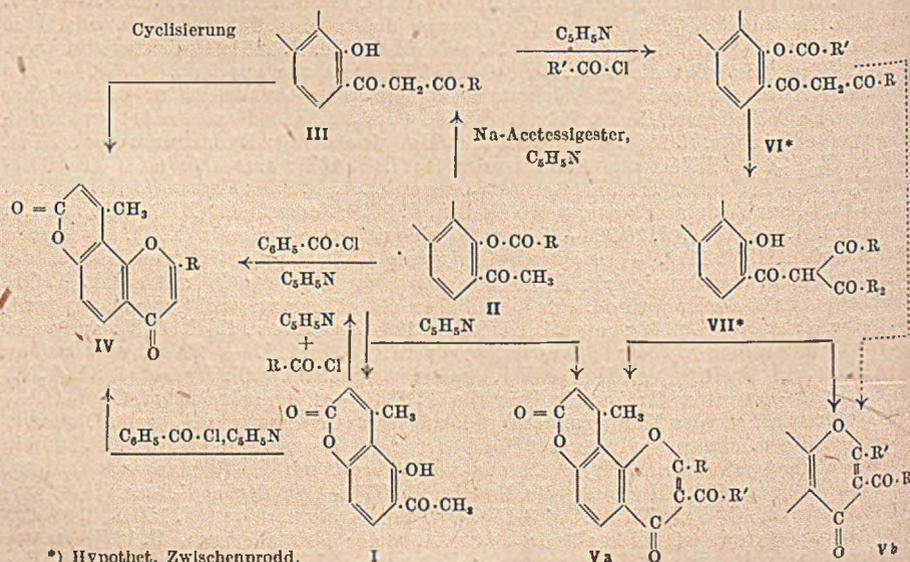
ersten Verss. zur Oxydation von I zur Darst. von III sind zusammen mit HAYRIYE AMAL (vgl. C. 1942. I. 2130) durchgeführt worden. Permanganat hat sich nicht durch andere Oxydationsmittel ersetzen lassen, da der Pyrazolonkern nicht stabil genug ist u. saure Reaktionsbedingungen I in *Methylenbisantipyrin* überführen. III ist schwer lösl. in W., während sich der Methyl- u. Äthylester darin leicht lösen. — Zur Sicherung der Konst. von III u. damit auch von II wurde *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester* (vgl. SCHOTT, 1896) methyliert. Während mit CH<sub>3</sub>J lediglich harzige Prodd. erhalten wurden, gab Dimethylsulfat in alkal. Lsg. den Methyläster von I. — Verseifung von *Dithioantipyrinsäureester* [aus Antipyrin mit Chlorkohlensäureester in CS<sub>2</sub> bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> nach BENARY u. SCHMIDT, (Ber. dtsch. chem. Ges. 57. [1924.] 517) erhalten], mit reiner alkoh. KOH lieferte eine Säure vom F. 188—189° u. mit wss.-alkoh. KOH die auch von BENARY u. SCHMIDT (l. c.) erhaltene vom F. 81—82°. Während BENARY u. SCHMIDT die niedrigschm. Säure als *Monothioantipyrinsäure* ansprechen, schreiben Vff. der hochschm. diese Konst. zu, da diese beim Erhitzen über den F. Antipyrin, u. ihr Säurechlorid u. Methyläster bei der Verseifung III ergeben. Die niedrigschm. Säure liefert beim Schmelzen keine definierten Prodd. u. ihr Methyläster gibt bei der Verseifung die Ausgangssäure zurück.

Versuche: *Antipyrinaldehyd* (II), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus IV in sd. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., aus W. gelbe Nadeln, F. 161°; *Oxim*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A. weiße Nadeln, F. 216—218°; *Semicarbazon*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, aus 50% ig. A. weiße Nadeln, F. 223—224° (Zers.); *Phenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, aus absol. A. gelbe Nadeln, F. 236—238° (Zers.). — *Verb. aus II u. Acetophenon* (IX), C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 80% ig. A. gelbe Schuppen, F. 192°. — *Verb. aus II u. Anilin* (X), C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, aus Bzl. orange Kristalle, F. 152°. — *Verb. aus II u. Cyclohexylamin* (XIII), C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. gelbe Kristalle, F. 148°; Hydrierung in Ggw. von Pt-Tierkohle, gibt die *Verb. XVI*, C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>2</sub>, Kristalle aus Bzl., F. 88°. — Die *Verb. aus II u. Äthylamin* (XII) konnte nicht krist. erhalten werden u. wurde daher hydriert zu XV, dessen *Harnstoffderiv.* (XVII), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, isoliert wurde; aus Essigester weiße Kristalle, F. 165°. — *Verb. aus II u. Methylamin* (XI); Hydrierungsprod. (XIV), Nitrat, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>·HNO<sub>3</sub>, aus A.-Essigester (1:1), F. 168°; *saures Sulfat*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus A.-Essigester (1:1), F. 163°; *Jodid*, aus absol. A., F. 179°; *Harnstoffderiv.* (XVIII), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus Essigester lange, weiße Nadeln, F. 167°; *Jodmethylat* (XIX), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>3</sub>J, aus absol. A. Kristalle, F. 204°. — *Bis-(antipyrinomethyl)-methylamin* (XXI), aus Aceton weiße Kristalle, F. 111°. — *Diantipyrilessigsäure* (VII), C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus II über die Bisulfidverb. u. das Cyanhydrin XXII oder durch Verseifen von IV mit alkoh. NaOH (hierbei entsteht als Hauptprod. eine Verb., die nicht näher untersucht wurde, aus verd. A. gelbe Kristalle, F. 216°); aus W., F. 239—241°; *Methyläster*, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus verd. A. weiße Kristalle, F. 204°; *Äthylester*, aus verd. A., F. 92°. — *Triantipyrilmethan* (XXIII), durch Erhitzen von II oder II u. Antipyrin mit konz. HCl; *Hydrat*, C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, aus A.-Essigester (1:1) weiße Kristalle, F. 230°. — *Tolpyrinaldehyd*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Tolpyrין über das Kondensationsprod. mit Chloralhydrat (aus A. weiße Kristalle F. 191—192°) u. dessen Spaltung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg.; aus Dioxan gelbe Nadeln, F. 166 bis 167°. — *Tolpyrinsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. mit Ba-Permanganat in Ggw. von Ba(OH)<sub>2</sub>; aus CH<sub>3</sub>OH feine, weiße Nadeln, F. 187°. — *1,3-Diphenyl-2-methyl-5-pyrazolon-4-aldehyd*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 1,3-Diphenyl-2-methylpyrazolon (F. 150°) über das Kondensationsprod. mit Chloralhydrat (aus A. weiße Kristalldrusen, F. 188°) u. anschließende Spaltung; aus Essigester gelbe Kristalle, F. 158—159°. Oxydation mit Ba-

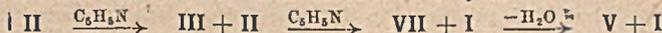
Permanganat lieferte die *Carbonsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 186—187°. — *Antipyrinsäure* (III), aus I oder II mit Permanganat; aus CH<sub>3</sub>OH Würfel, F. 211°; *Methylester*, aus Essigester (+ wenig A.), F. 156—157°; *Äthylester*, aus Essigester scharfkantige Rhombeder, F. 152°; *Amid*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus W. nadelförmige Kristalle, F. 238—240°; *Diäthylamid*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus Essigester, F. 106—107°; *Antipyryllharnstoff*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus verd. A., F. 250°. (Liebigs Ann. Chem. 563, 1—11. 1949. Breslau, Univ., Pharmazent. Inst.)

CORTE. 3102

G. J. Bernfeld und T. S. Wheeler, *Die Einwirkung von Benzoylchlorid und Pyridin auf 5-Oxy-6-acetyl-4-methylcumarin und damit verwandte Reaktionen*. SHAH u. DELIWALA (Proc. Indian Acad. Sci. 16. [1942.] 387) haben gefunden, daß 5-Oxy-6-acetyl-4-methylcumarin (I) beim Erhitzen mit Benzoylchlorid u. Pyridin statt des erwarteten Benzoylderiv. II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) das Flavon 2'-Phenyl-4-methylchromono-7'.8':6.5-pyron-(2) (IV; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) liefert u. nahmen an, daß intermediär der Ester II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. das Oxydiketon III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gebildet werden. Die Vermutung der genannten Autoren hinsichtlich des Reaktionsverlaufs wird gestützt durch die Tatsache, daß I mit Benzoylchlorid u. Pyridin unter milden Bedingungen in den erwarteten Ester, 5-Benzoyloxy-6-acetyl-4-methylcumarin (II; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) übergeht, der mit Na-Acetessigester das Diketon 5-Oxy-6-benzoylacetyl-4-methylcumarin (III; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ergibt. Letztgenannte Verb. läßt sich durch HBr in Essigsäure durch wasserfreies Pyridin oder durch Pyridin + Pyridinhydrochlorid rasch zu IV (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) cyclisieren. Die analogen Ester (II; R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> u. p-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) u. Diketone (III; R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> oder p-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) wurden auf ähnliche Weise dargestellt. III (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) wurde zu dem Flavon IV (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) cyclisiert. II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) liefert beim Erhitzen mit Pyridin u. überschüssigem Benzoylchlorid IV (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (Ausbeute 30%). Keine definierten Prodd. resultieren beim Erhitzen von I mit o-Toluylo- oder p-Nitrobenzoylchlorid. Dagegen ist nicht anzunehmen, daß das Diketon III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) beim Erhitzen mit Benzoylchlorid u. Pyridin zum Sieden in guter Ausbeute 3'-Benzoyl-2'-phenyl-4-methylchromono-7'.8':6.5-pyron-(2) (V; R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (SETHNA, SHAH u. SHAH, J. chem. Soc. [London] 1938. 228) liefert. III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) sind unwahrscheinliche Zwischenprodd. bei SHAH u. DELIWALAS-Reaktion. Vermutlich geht das aus I mit Benzoylchlorid u. Pyridin entstandene II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) durch Dehydratation in IV (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) über. Diese Vermutung der direkten Cyclisierung wird durch die Tatsache gestützt, daß man aus II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) beim Erhitzen mit Glycerin auf 220° im Leuchtgasstrom IV (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gewinnen kann, wodurch eine einfache Synth. von Flavonen gegeben ist. In Ggw. von Pyridin erhält man aus III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. o-Toluylochlorid u. aus III (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) u. Benzoylchlorid dasselbe Aroylflavon (Va oder Vb); auch in der p-Nitrophenyl-Serie entsteht nach beiden Synthesen nur ein Produkt. Zur Erklärung dieses Reaktionsverlaufs nehmen Vff. an, daß der Ester VI sich in das Triketon VII umlagert. Durch Austausch von R u. R' in VI erfolgt Bldg. von VII, das sich wahrscheinlich zu Va oder Vb cyclisiert. Dagegen würde die direkte Cyclisierung



von VI (unterbrochene Linie) verschied. Verbb. entstehen lassen, wenn R u. R' vertauscht werden. Die Bldg. von nur einer Form von V eliminiert die Möglichkeit, daß das Flavon IV intermediär aus III entstanden u. dann in 3'-Stellung aryliert worden ist. Ferner wird beim Erhitzen von IV (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Benzoylchlorid u. Pyridin keine Spur von V (R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gebildet (vgl. WITTIG, Liebigs Ann. Chem. 446. [1926.] 155). Die 3'-Arylgruppe läßt sich aus V nicht durch alkal. Hydrolyse wie bei einfacheren Chromonen (WITTIG, l. c.) entfernen (vgl. BHULLAR u. VENKATARAMAN, J. chem. Soc. [London] 1931. 1165), daher ist die Formel von V ungewiß u. muß durch Va oder Vb ersetzt werden. Beim Erhitzen des Esters II mit Pyridin allein resultiert ein Gemisch von V, (R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. I; ähnlich verhält sich II (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>). Es scheint, daß Pyridin als Base wirkt u. II teilweise in III umlagert u. daß die Arylgruppe in dem unveränderten Teil von II zu dem Methylene-C-Atom von III wandert, wobei das Phenol I u. das Triketon VII entstehen u. daß sich letzteres zu V cyclisiert:



Eine Stütze für die Richtigkeit dieses Reaktionsmechanismus erblicken Vff. in der Tatsache, daß beim Erhitzen von 1 g II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. 1 g III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Pyridin 0,7 g von I u. V (R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erhalten wurden. Die intermediäre Bldg. des Triketons VII wird ähnlich erklärt; II (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) gibt mit III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in heißem Pyridin eine Form von V (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) u. I; dieselbe Form von V wurde erhalten aus II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. III (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) sowie aus III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. o-Toluylochlorid u. aus III (o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) u. Benzoylchlorid. Der Ester II ist bes. reaktionsfähig, während III (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Benzoesäurephenylester oder Benzoyloxyacetophenon in Ggw. von Pyridin sich zu keinem definierten Prod. umsetzt. Pyridin scheint als Lösungsm. wesentlich zu sein, da beim Verschmelzen von äquimol. Mengen II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) bei 220° III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) unverändert zurückgewonnen wurde.

Versuche: 5-Benzoyloxy-6-acetyl-4-methylcumarin (II; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, beim Vermischen von I mit Benzoylchlorid u. Eingießen des Gemisches in überschüssige verd. HCl bei 0°, Kristalle aus A., F. 120—121°. — 5-o-Toluyloxy-6-acetyl-4-methylcumarin (II; R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>), C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, Nadeln aus Ligroin, F. 126—127°. — 5-p-Nitrobenzoyloxy-6-acetyl-4-methylcumarin (II; R = p-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N, Nadeln aus A. u. Eisessig, F. 159—160°. — 5-Oxy-6-benzoylacetyl-4-methylcumarin (III; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, beim Kochen von II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Na-Acetessigester u. Pyridin gelbe Nadeln aus Dioxan, F. 240°. — 5-Oxy-6-o-toluylacetyl-4-methylcumarin (III; R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>), C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, gelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 176—177°. — 5-Oxy-6-p-nitrobenzoylacetyl-4-methylcumarin (III; R = p-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 300° (Zers.). — 2'-Phenyl-4-methylchromono-7'.8':6.5-pyron-(2) (IV; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. 50% ig. HBr in Essigsäure oder beim Kochen mit wasserfreiem Pyridin bei Ggw. oder Abwesenheit von konz. HCl. Das Pyron entsteht auch beim Kochen von II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Benzoylchlorid u. Pyridin oder beim Erhitzen von II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Glycerin auf 220° im Leuchtgasstrom, gelbe Kristalle aus Dioxan, F. 263—264°. — 2-o-Tolyl-4-methylchromono-7'.8':6.5-pyron-(2) (IV; R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>), C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus III (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) u. 50% ig. HBr in Essigsäure, aus Dioxan, F. 310°. — 3'-Benzoyl-2'-phenyl-4-methylchromono-7'.8':6.5-pyron-(2) (V; R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, beim Kochen von III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Benzoylchlorid u. Pyridin oder, neben I, beim Kochen von II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in Pyridin Nadeln aus Eisessig, F. 304—306°; Ausbeute ca. 80%. — 3'-o-Toluyloxy-2'-o-tolyl-4-methylchromono-7'.8':6.5-pyron-(2) (V; R = R' = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>), C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, analog vorst. Verb. aus III (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) u. o-Toluylochlorid in sd. Pyridin oder beim Kochen von II (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) mit Pyridin, Nadeln mit 0,5H<sub>2</sub>O aus Tetrahydrofurylalkohol, F. 334—335°. Dasselbe Pyron entsteht auch beim Kochen von II (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) u. III (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) in Pyridin neben I. Die Flavone halten häufig H<sub>2</sub>O zurück; im Hochvakuum (ca. 10<sup>-4</sup> mm; 220°) erfolgt Sublimation. — 3'-Benzoyl-2'-o-tolyl- oder 3'-o-Toluyloxy-2'-phenyl-4-methylchromono-7'.8':6.5-pyron-(2) (Va oder Vb; R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, aus III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. o-Toluylochlorid oder aus III (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) u. Benzoylchlorid in sd. Pyridin, Nadeln aus Chlf. + A., F. 310—312°. Dasselbe Pyron entsteht auch, neben I, beim Kochen von äquimol. Mengen von II (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) u. III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) oder von II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. III (R = o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>). — 3'-Benzoyl-2'-p-nitrophenyl- oder 3'-p-Nitrobenzoyl-2'-phenyl-4-methylchromono-7'.8':6.5-pyron-(2) (Va oder Vb; R = p-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N, aus III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. p-Nitrobenzoylchlorid oder aus III (R = p-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. Benzoylchlorid in sd. Pyridin, Nadeln aus wss. Aceton, F. 310° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1915—18. J. J. Dublin, Univ. Coll.) HILLGER. 3201

Richard Royer, Die Darstellung von 4-Amino-2-styrylchinolin und einigen verwandten Verbindungen. Bei Veress., 4-Amino-2-styrylchinolin u. analoge Verbb. nach der Vor-

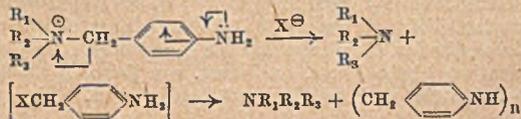
schrift von EISLEB (D. R. P. 440008; A. P. 1967356) darzustellen, erhielt Vf. neben viel geringeren Prodd. nur geringe Mengen der gewünschten Verbindungen. Es wurde daher versucht, durch Kondensation von 4-Aminochinaldin mit Aldehyden in Ggw. von Acetanhydrid u. nachfolgender Hydrolyse der entstandenen 4-Acetamino-2-styrylchinoline die gewünschten Aminostyrylchinoline darzustellen. Mit Acetanhydrid als Kondensationsmittel ließ sich die Ausbeute auf 77% gegenüber 45% mit  $ZnCl_2$  steigern. 4-Amino-2-p-nitrostyrylchinolin konnte nach dieser Meth. nicht gewonnen werden, da 4-Acetamino-2-p-nitrostyrylchinolin sich bei der Hydrolyse auffallend widerstandsfähig erwies; es wurde aber in mäßiger Ausbeute durch Erhitzen von 4-Aminochinaldin mit p-Nitrobenzaldehyd zu  $ZnCl_2$  erhalten. Auch 4-Amino-2-(4'-dimethylaminostyryl)-chinolin ist nach der allgemeinen Meth. nicht zugänglich, während es mit  $ZnCl_2$  in 46% ig. Ausbeute anfällt. Ersatz von  $ZnCl_2$  durch Acetanhydrid ließ das von SCHMIDT (Ber. dtsch. chem. Ges. 38. [1905.] 3715) beschriebene 6-Nitro-2-styrylchinolin in 84% ig. Ausbeute entstehen u. letzteres konnte durch Red. mit  $SnCl_2$  in 6-Amino-2-styrylchinolin übergeführt werden. 4-Amino-2,6-dimethylpyridin (MARCKWALD, Ber. dtsch. chem. Ges. 27. [1894.] 1325; TSCHITSCHIBABIN, C. 1916. I. 1032) ist leicht zugänglich durch Umsetzung von 4-Chlor-2,6-dimethylpyridin mit  $NH_3$  in sd. p-Kresol (mit Phenol bei 180° erhält man nur 35%). 6-Chlor-4-aminochinaldin erhält man leicht durch Aminierung von 4,6-Dichlorchinaldin in Phenol. Zwecks Eliminierung der 2-Methylgruppe aus 4-Aminochinaldinen wurde z. B. 4-Acetamino-2-styrylchinolin zu 4-Acetaminochinaldinsäure oxydiert, die Säure hydrolysiert u. decarboxyliert zu 4-Aminochinolin. 4-Acetaminochinaldinsäure liefert bei der Decarboxylierung in 89% ig. Ausbeute 4-Aminochinolin; beim Erhitzen der Säure mit 65% ig.  $H_2SO_4$  auf 210° (Badtemp.) wird die  $CO_2H$ -Gruppe nicht angegriffen, stärkere Säure bewirkt Sulfurierung.

Versuche: Die nachstehenden Verb. bilden farblose oder blaßgelbe Kristalle. Alle FF. sind unkorrigiert. 4-Acetamino-2-styrylchinolin,  $C_{19}H_{18}ON_2$ , beim Erhitzen von 4-Acetaminochinaldin u. Benzaldehyd in 3 Mol. Acetanhydrid auf 155–160°, Kristalle aus 67% ig. A., F. 199,5; Ausbeute 91%. — 4-Acetamino-8-methyl-2-styrylchinolin,  $C_{20}H_{18}ON_2$ , analog vorst. Verb. aus 4-Amino-8-methylchinaldin u. Benzaldehyd, Kristalle aus A., F. 230°; Ausbeute 83%. — 4-Acetamino-6-äthoxy-2-styrylchinolin,  $C_{21}H_{20}O_2N_2$ , analog vorst. Verb. aus 4-Amino-6-äthoxychinaldin u. Benzaldehyd, Kristalle aus A., F. 216°; Ausbeute 85%. — 6-Chlor-4-acetamino-2-styrylchinolin,  $C_{19}H_{16}ON_2Cl$ , aus 6-Chlor-4-aminochinaldin u. Benzaldehyd, Kristalle aus Chlorbenzol, F. 241,5°; Ausbeute 81%. — 4-Acetamino-2-(δ-phenylbutadienyl)-chinolin,  $C_{21}H_{18}ON_2$ , aus 4-Aminochinaldin u. Zimtaldehyd, Kristalle aus A., F. 196°; Ausbeute 53%. — 4-Acetamino-6-äthoxy-2-(δ-phenylbutadienyl)-chinolin,  $C_{23}H_{22}O_2N_2$ , aus 4-Amino-6-äthoxychinaldin u. Zimtaldehyd, Kristalle aus A., F. 188°; Ausbeute 65%. — 4-Acetamino-2-(4'-methoxystyryl)-chinolin,  $C_{20}H_{18}O_2N_2$ , aus 4-Acetaminochinaldin u. Anisaldehyd, Kristalle aus Aceton, F. 228°; Ausbeute 62%. — Die nachstehend beschriebenen 4-Aminochinoline wurden aus den vorangehenden 4-Acetaminochinolen durch Kochen mit 5 Mol 6n HCl gewonnen. Die Verb. bilden gelbe, oder bräunliche Kristalle; sie sind leicht lösl. in n Essigsäure u. lassen sich nicht n. diazotieren. Die Hydrochloride sind hellgelb u. nur schwer lösl. in kaltem Wasser. — 4-Amino-2-styrylchinolin,  $C_{17}H_{14}N_2$ , aus 60% ig. A., F. 173,5°; Ausbeute 85%. — 4-Amino-8-methyl-2-styrylchinolin,  $C_{18}H_{16}N_2$ , aus A., F. 201°; Ausbeute 99%. — 4-Amino-6-äthoxy-2-styrylchinolin,  $C_{19}H_{18}ON_2$ , aus 60% ig. A., F. 211°; Ausbeute 94%. — 6-Chlor-4-amino-2-styrylchinolin,  $C_{17}H_{13}N_2Cl$ , aus Chlorbenzol, F. 228°; Ausbeute 83%. — 4-Amino-2-(δ-phenylbutadienyl)-chinolin,  $C_{19}H_{16}N_2$ , aus 67% ig. A., F. 170–176°; Ausbeute 83%. — 4-Amino-6-äthoxy-2-(δ-phenylbutadienyl)-chinolin,  $C_{21}H_{20}ON_2$ , aus A., F. 207°; Ausbeute 83%. — 4-Amino-2-(4'-methoxystyryl)-chinolin,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , aus Chlorbenzol, F. 164–165°; Ausbeute 97%. — 4-Amino-2-(4'-dimethylaminostyryl)-chinolin,  $C_{19}H_{18}N_3$ , beim Erhitzen von 4-Aminochinaldin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u.  $ZnCl_2$  auf 180–185°, tiefgelbe Kristalle aus Toluol, F. 186°; Ausbeute 46%; leicht lösl. in n Essigsäure; läßt sich nicht n. diazotieren; Monohydrochlorid, scharlachrot; 1 Teil löst sich in ca. 800 Teilen sd. W.; Dihydrochlorid, farblos. — 4-Acetamino-2-(4'-nitrostyryl)-chinolin,  $C_{19}H_{15}O_3N_3$ , beim Erhitzen von 4-Aminochinaldin mit p-Nitrobenzaldehyd u. Acetanhydrid auf 155–160°, blaßgelbe Kristalle, F. 257–258°; Ausbeute 50%. — 4-Acetamino-2-(4'-aminostyryl)-chinolin,  $C_{19}H_{17}ON_3$ , aus vorst. Verb. bei der Red. mit  $SnCl_2$  + konz. HCl, gelbe Kristalle, F. 247°; Ausbeute 91%. — 4-Amino-2-(4'-aminostyryl)-chinolin,  $C_{17}H_{15}N_3$ , aus vorst. Verb. beim mehrst. Kochen mit 6n HCl, tiefgelbe Kristalle aus A., F. 202,5°; Ausbeute 80%. Gibt eine hellgelbe Diazoniumlsg. u. kuppelt mit β-Naphthol in alkal. Lsg. karminrot; Monohydrochlorid, orangerot, mäßig lösl. in kaltem W.; Dihydrochlorid, fleischfarben. — 4-Amino-2-(4'-nitrostyryl)-chinolin,  $C_{17}H_{13}O_3N_3$ , aus 4-Aminochinaldin u. p-Nitrobenzaldehyd in Ggw. von wasserfreiem  $ZnCl_2$  auf 170°, tiefgelbe Kristalle aus Aceton, F. 249°; Ausbeute 49%. Die Base bildet Gele

mit verd. Essigsäure u. Milchsäure. Gibt bei der Red. mit  $\text{SnCl}_2 + \text{konz. HCl}$  die entsprechende Aminoverb. (vgl. oben). — *6-Amino-2-styrylchinolin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2$ , beim Erhitzen von 6-Nitrochinaldin mit Benzaldehyd u. Acetanhydrid auf  $165\text{--}170^\circ$  u. Red. des entstandenen *6-Nitro-2-styrylchinolins* (F. 192°; Ausbeute 84%) mit  $\text{SnCl}_2$  u. konz. HCl, bräunliche Kristalle aus A. oder Chlorbenzol, F. 197°; Ausbeute 94%. Gibt eine gelbe Diazoniumlsg. u. kuppelt in alkal. Lsg. mit  $\beta$ -Naphthol karminrot. — *4-Amino-2,6-distyrylpyridin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_2$ , beim Erhitzen von 4-Amino-2,6-dimethylpyridin mit 6 Mol Benzaldehyd u. 6 Mol Acetanhydrid auf  $175\text{--}180^\circ$  u. nachfolgendem Kochen der Acetaminoverb. mit 6n HCl, hellbraune Kristalle aus A., F. 223,5°. — *2,8-Dimethylcinchoninamid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ , beim Kochen von 7-Methylisatin mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. Aceton, cremefarbene Kristalle aus A., F. 224°; Ausbeute 82%. — *4-Amino-2,8-dimethylchinolin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , beim Eintragen vorst. Amids in eine Lsg. von  $\text{Br}_2$  in 10% ig. KOH bei  $5^\circ$  u. nachfolgendem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf  $60^\circ$ , Kristalle aus Bzl. oder W., F. 137°; *Hydrochlorid*, Kristalle aus Wasser. — *6-Chlor-4-aminochinaldin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$ , beim Erhitzen von 4,6-Dichlorchinaldin mit Phenol im  $\text{NH}_3$ -Strom auf  $175\text{--}180^\circ$ , Kristalle aus Bzl., F. 186°. — *4-Amino-2,6-dimethylpyridin*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ , beim Erhitzen von 4-Chlor-2,6-dimethylpyridin mit p-Kresol im  $\text{NH}_3$ -Strom auf  $205\text{--}210^\circ$ , Kristalle aus Bzl., F. 192°; Ausbeute 72%. — *4-Acetaminochinaldinsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , bei der Oxydation von 4-Acetamino-2-styrylchinolin mit  $\text{KMnO}_4$  in Pyridin + W. bei  $18\text{--}20^\circ$ , cremefarbene Kristalle +  $0,5\text{H}_2\text{O}$  aus W., F. 238° (Zers.). — *4-Aminochinaldinsäure*, beim Erhitzen von vorst. Verb. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $208\text{--}210^\circ$ , hellbraune Kristalle, F. 281–282° (Zers.); Ausbeute 68%. — *4-Aminochinolin*, beim Erhitzen von vorst. Verb. in fl. Paraffin auf  $280\text{--}290^\circ$ , Kristalle aus Bzl., F. 152–153°. — *4-Acetaminochinolin*, beim Eintragen von 4-Acetaminochinaldinsäure in fl. Paraffin bei  $290^\circ$ , Kristalle aus W., F. 174–175°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1803–06. Juli. Sydney. Univ.)

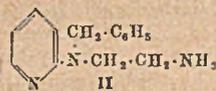
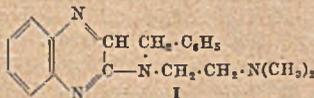
HILLGER. 3221

C. G. Raison, *Stabilität von quaternären Aminobenzylsalzen*. *p*-Nitrobenzylchinolinchlorid wird durch Eisenspäne in wss. Lsg. in Ggw. von Pd-Kohle zu *p*-Aminobenzylchinolinchloridhydrochlorid (I) hydriert. Es konnte gezeigt werden, daß 6 H-Atome aufgenommen wurden. Aus dem im Vakuum eingedampften Filtrat schieden sich bei niedrigen Temp. hygroskop. Kristalle von I ab. In trockenem Zustand sind sie ziemlich stabil u. lassen sich sogar diazotieren. Die farblose Lsg. von I gibt bei Behandlung mit Na-Acetat die freie Base, die eine sehr geringe Beständigkeit besitzt. Beim Erwärmen in W. zersetzt sie sich sofort nach Lsg. zu Chinolin u. einem amorphen, braunen Pulver. Andererseits ist *m*-Aminobenzylchinolinchloridhydrochlorid sogar gegen sd. W. beständig. Vf. stellt bei anderen Verbb. dieser Art ähnliche Eigg. fest. Als Grund für die Aufspaltung sieht Vf. den elektromeren Effekt einer freien Aminogruppe in *o*- oder *p*-Stellung an. Das entstehende amorphe Pulver wird als Polybenzylimid angesehen. (Nature [London] 163. 485. 26/3. 1949. Beckenham, Kent. Wellcome Chem. Res. Labor.)



ZIMMER. 3221

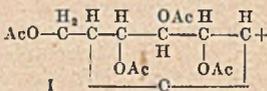
John H. Gardner und Joseph R. Stevens, *Einige heterocyclische Derivate des Äthylendiamins*. Bei Verss. zur Darst. von Verbb. mit Antihistaminwrkg. wurden zwei neue heterocycl. Derivv. des Äthylendiamins erhalten. *2-N-Benzyl-N-( $\beta$ -dimethylaminoäthyl)-amino-chinoxalin* (I) wurde gewonnen durch Kondensation von Dimethylaminoäthylchlorid mit N-Benzylbenzamid u. Hydrolyse des entstandenen *N-Benzoyl-N-benzyl-N,N'-dimethyläthylendiamins* zu *N-Benzyl-N,N'-dimethyläthylendiamin*, das bei der Kondensation mit 2-Chlorchinoxalin in I übergeht. 2-Benzylaminochinoxalin gibt mit Dimethylaminoäthylchlorid kein Kondensationsprodukt. Für die Synth. von *N-Benzyl-N-[pyridyl-(2)]-äthylendiamin* (II) wurde  $\beta$ -Bromäthylphthalimid mit 2-N-Benzylaminopyridin kondensiert u. das Reaktionsprod. mit Hydrazinhydrat in A. zersetzt.



Versuche: *N-Benzyl-N,N'-dimethyläthylendiamin*, beim Kochen von N-Benzylbenzamid mit Dimethylaminoäthylchloridhydrochlorid in Ggw. von  $\text{LiNH}_2$  in Bzl. u. Erhitzen des entstandenen N-Benzoyl-N-benzyl-N,N'-dimethyläthylendiamins mit 20% ig HCl, fast farbloses Öl,  $\text{Kp.}_4$   $115\text{--}117^\circ$ ,  $n_D^{27} = 1,5052$ ; *Dihydrochlorid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Kristalle aus Isopropylalkohol, F.  $205\text{--}207^\circ$ . — *2-Oxychinoxazolin*, durch Kondensation von o-Phenylendiamin mit Oxomalonester, Verseifen des Esters (vgl. GOWENLOCK, NEWBOLD u. SPRING, J. chem. Soc. [London] 1945. 622) u. Kochen der entstandenen

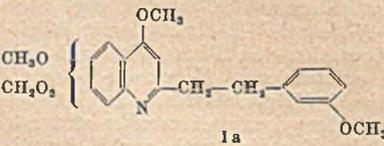
**2-Oxychinoxalincarbonsäure-(3)** in Nitrobenzol, F. 262—264°. — **2-Chlorchinoxalin**, aus vorst. Verb. u. POCl<sub>3</sub>. — **2-[N-Benzyl-N-(β-dimethylaminoäthyl)-amino]-chinoxalin (I)**, beim Erhitzen von vorst. Verb. mit N-Benzyl-N'-N'-dimethyläthylendiamin auf 145 bis 150°; **Hydrochlorid**, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>·HCl, schwach bräunliche Kristalle, F. 217—218°. — **2-Benzylaminochinoxalinhydrochlorid**, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HCl, beim Kochen von 2-Aminochinoxalin mit NaH in Bzl., Versetzen mit Benzylchlorid, abermaligem Kochen u. Eingießen des Reaktionsgemisches in verd. HCl, Kristalle aus Methanol, F. 255—256°. Die freie Base läßt sich aus Methanol umkristallisieren, F. 62—64°. — **N-[β-(N-Benzyl-N'-pyridyl-(2)-amino)äthyl]-phthalimid**, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, beim Kochen von 2-Benzylaminopyridin mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae., Versetzen mit β-Bromäthylphthalimid in Bzl. u. abermaligem Kochen, fast weiße Kristalle aus absol. A., F. 121—122°; dieselbe Verb. wurde auch erhalten bei Verwendung von LiNH<sub>2</sub> als Kondensationsmittel. — **N-Benzyl-N'-pyridyl-(2)-äthylendiamin (II)**, **Sulfat**, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, beim Kochen von vorst. Verb. mit Hydrazinhydrat in absol. A., Überführung der Base mit HCl in Ae., in das stark hygroskop. Chlorid u. Schütteln des Hydrochlorids mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in absol. A., Kristalle aus wasserhaltigem A., F. 156—158°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1868—70. Mai 1949. Phillipsburg, N. J., Res. Labor. F. T. Baker Chem. Co.) HILGER. 3252

**Burckhardt Helferich und Karl-Friedrich Wedemeyer**, *Zur Darstellung von Glucosiden aus Acetobromglucose*. An Stelle von Ag<sub>2</sub>O lassen sich ZnO, CdO u. HgO als Kondensationsmittel bei der Umsetzung von *Acetobromglucose* mit *Alkoholen* verwenden. Bei Verwendung von ZnO u. CH<sub>3</sub>OH ist die Reaktionsgeschwindigkeit u. die Ausbeute sehr stark von der ZnO-Menge abhängig, trotzdem dieses zum größten Teil nicht in Lsg. geht. Zuviel ZnO setzt die Geschwindigkeit u. Ausbeute herab bzw. verhindert die Umsetzung ganz. Auch andere prim. Alkohole (*Äthylencyanhydrin*, *Benzylalkohol*) geben mit ZnO gute Ausbeuten. In polaren Lösungsmitteln (Ae., Chlf.) geht die Rk. nur sehr langsam oder gar nicht, während Bzl. eine sehr gute Ausbeute ergibt u. sogar mit *Phenol* die Kondensation ermöglicht (Unterschied von Ag<sub>2</sub>O). An Stelle von ZnO kann auch Zn-Acetat bzw. Zn-Acetat·2H<sub>2</sub>O verwendet werden. Pentaacetylglucose entsteht dabei nicht. Bes. wirksam erwies sich Hg(CN)<sub>2</sub>,



doch ist auch hier die Ausbeute von der Menge Hg(CN)<sub>2</sub> stark abhängig sowie von der Zeitdauer. Eine Erhöhung der Einwirkungszeit über die sehr kurze optimale Zeit ergibt infolge von Neben-Rkk. geringere Ausbeuten. Gleichzeitige Verwendung von Hg(CN)<sub>2</sub> u. HgBr<sub>2</sub> erhöht die Umsetzungsgeschwindigkeit wesentlich. Optimal kann die Ausbeute auf rund 90% erhöht u. die Reaktionsdauer auf wenige Min. herabgedrückt werden. Vff. nehmen an, daß bei der Entstehung der Glucosidbindung ein *Tetraacetylglucosylkation (I)* wenigstens als Kryptoion eine wesentliche Rolle spielt. — Einige präparativ wichtige Verss. zur Herst. von *Tetraacetylmethyl-β-d-glucosid* u. *Tetraacetylbenzyl-β-d-glucosid* sind im Original beschrieben. (Liebigs Ann. Chem. 563. 139—45. 1949. Bonn, Univ.) CORTE. 3400

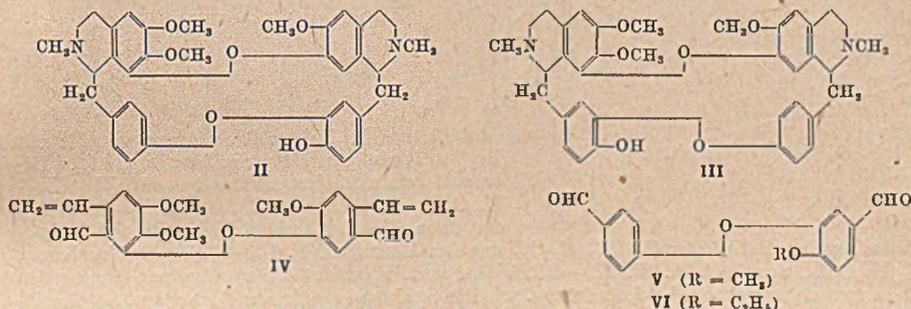
**V. Deulofeu, R. Labriola und B. Berinzaghi**, *Struktur von α-Fagarin*. Die C. 1948. I. 231 vorgeschlagene Konstitutionsformel für α-Fagarin (I) steht im Widerspruch mit seiner Beständigkeit gegen Tetranitromethan u. Pd-C. Die analyt. nachgewiesene NCH<sub>3</sub>-Gruppe



kann eine resistente OCH<sub>3</sub>-Gruppe sein oder, ebenso wie das bei der Natronkalkdest. erhaltene Methylamin, durch Umlagerung entstanden sein. Da zudem die Analyse der Salze u. des Jodmethylats auf die Zus. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N (statt C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N) hinweist, wird für I in Übereinstimmung mit dem Absorptionsspekt. u. in Analogie zu anderen Rutaceen-Alkaloiden die Konstitution **Ia** vorgeschlagen. I liefert mit verd. HNO<sub>3</sub> *Nitro-fagarinnitrat*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>, F. 254—255°; *Pikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 255 bis 257°. (Nature [London] 162. 694. 30/10. 1948. Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Labor. de Química Organica.) BOIT. 3500

**I. R. C. Bick und A. R. Todd**, *Alkaloide von Daphnandraarten*. 1. Mitt. *Repandin*. *Repandin (I)* aus der Monimiacee *Daphnandra repandula* (vgl. BICK u. WHALLEY, Univ. Queensland Papers, Dep. Chemistry 1. [1946.] Nr. 28), F. 255°, [α]<sub>D</sub> = -106° (Chlf.), ist eine schwach phenol. Base der Zus. C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> mit 3 OCH<sub>3</sub>- u. 2NCH<sub>3</sub>-Gruppen u. erweist sich als ident. mit einer von v. BRUCHHAUSEN u. SCHULTZE (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 267. [1929.] 623) aus einem Oxyacanthin-Präp. abgetrennten Base (F. 255°, [α]<sub>D</sub> = -95°. (*O-Methylrepandin*di*jodmethylat*, C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, F. 255 bis 260° (Zers.), [α]<sub>D</sub> = -95°, (wss. A.), dargestellt aus I, CH<sub>3</sub>J u. methanol. NaOCH<sub>3</sub>, liefert beim HOFMANNschen Abbau (Ag<sub>2</sub>O, KOH) opt. inakt. *O-Methylrepandinmethin*, isoliert als

*Dijodmethylat*, C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, F. 255–260° (Zers.), welches nach dem DEBYÉ-SCHERRER-Diagramm mit O-Methyloxyacanthinmethindijodmethylat ident. ist. Die Methinbase wird durch Ozonolyse in *2-Methoxydiphenyläther-5.4'-dialdehyd* (V), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, F. 77–78°, u. einen *Aminoaldehyd* gespalten, dessen *Dijodmethylat*, C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, F. 230–240° (Zers.), durch HOFMANNschen Abbau (Ag<sub>2</sub>O, KOH) unter N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Abspaltung in *2.3.2'-Trimethoxy-5.4'-divinyldiphenyläther-6.5'-dialdehyd* (IV), C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, F. 139°, übergeht. Um die Stellung der freien OH-Gruppe festzulegen, wird *O-Alhyltrepandindijodmethylat*, C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O, F. 235–245° (Zers.), dargestellt aus I mit CH<sub>3</sub>J in CH<sub>3</sub>OH u. Umsetzung des Dijodmethylats mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. äthanol. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, nach HOFMANN zur Methinbase abgebaut u. diese ozonisiert, wobei *2-Athoxydiphenyläther-5.4'-dialdehyd* (VI), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 59–60°, u. aus diesem durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton *2-Athoxydiphenyläther-5.4'-dicarbonsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, F. 287°, erhalten wird. I ist demnach ein opt. Isomeres des Oxyacanthins (II oder III); wenn A u. B die Drehungsbeiträge der beiden



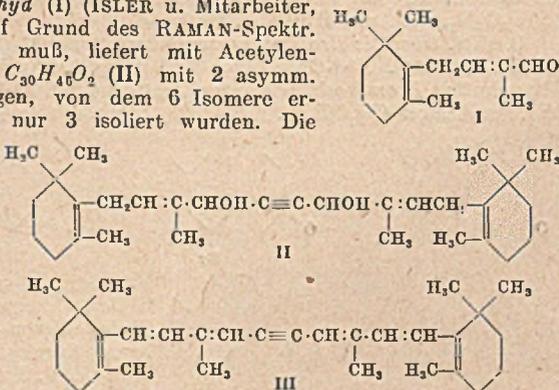
Asymmetriezentren bedeuten (A > B), so ist wahrscheinlich im Oxyacanthin ( $[\alpha]_D = +279^\circ$ ) die Anordnung + A + B, in I die Anordnung - A + B verwirklicht. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2170–73. Dez.).

Hans Herloff Inhoffen, Horst Pommer und Ferdinand Bohlmann, *Synthesen in der Carolinoidreihe*. 2. Mitt. Über die Synthese eines Kohlenwasserstoffes C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>. (1. vgl. C. 1949. II. 521) Der β-C<sub>15</sub>-Aldehyd (I) (ISLER u. Mitarbeiter, vgl. C. 1948. I. 103), dem auf Grund des RAMAN-Spektr. die untenst. Konst. zukommen muß, liefert mit Acetylen-dimagnesiumbromid das Glykol C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> (II) mit 2 asymm. C-Atomen u. 2 Doppelbindungen, von dem 6 Isomere erwartet werden können, jedoch nur 3 isoliert wurden. Die

OH-Gruppen konnten nicht verestert werden (vgl. DEEMER u. Mitarbeiter, C. 1948. II. 37). Alle 3 Isomeren lieferten durch Allylumlagerung u. Wasserabspaltung den gleichen KW-stoff C<sub>30</sub>H<sub>42</sub> (III), der ein breites Absorptionsmaximum zwischen 350 u. 370 mμ zeigt.

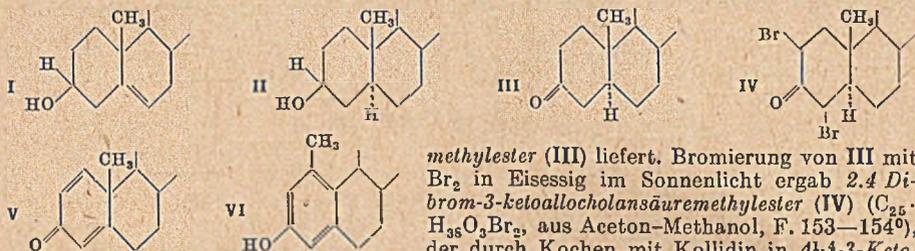
Versuche: I, Kp.<sub>0,01</sub> 95–100°, D<sub>4</sub><sup>24</sup> = 0,9493, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,5116, Mol.-Refr. 65,16;

*Semicarbazon*, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH-W. glänzende Blättchen, F. 155,5–156°; *Phenylsemicarbazon*, F. 184° (CH<sub>3</sub>OH); *Thiosemicarbazon*, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 200°; *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A. orange Kristalle, F. 168–169°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, aus A. rote Blättchen, F. 164,5°. — Nach 8–10std. Einleiten von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in die GRIGNARD-Lsg. aus 27 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br u. 6 g Mg in Ae., Herausdrücken des Ae. mit N<sub>2</sub>, erneutem Zusatz von Ae., Zutropfen von 17 g I, Zers. mit 10% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach 12 Stdn., Abdampfen des Ae. u. Versetzen mit PAe. wurden 11 g Kristalle erhalten. Die Mutterlauge hinterließ ein dickfl. Öl, das mit GIRARD-Reagens in A. von Carbonylanteilen befreit wurde; aus dem ätherlös. Teil wurden weitere Mengen rohes II gewonnen. Das Rohprod. ließ sich aus Cyclohexan fraktioniert kristallisieren: *Glykol* IIa, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, aus Cyclohexan Nadeln, F. 153°; *Glykol* IIb, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, aus PAe. Nadeln, F. 120,5°; *Glykol* IIc, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, durch Umkristallisieren von IIa aus Acetanhydrid Nadeln, F. 161°. IIa nahm bei Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig 6 H<sub>2</sub> auf u. addierte 6 Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>; 2 OH-Gruppen ließen sich durch Best. des akt. H nachweisen. IIa, b u. c färben sich mit SbCl<sub>5</sub> rotviolett. — III,



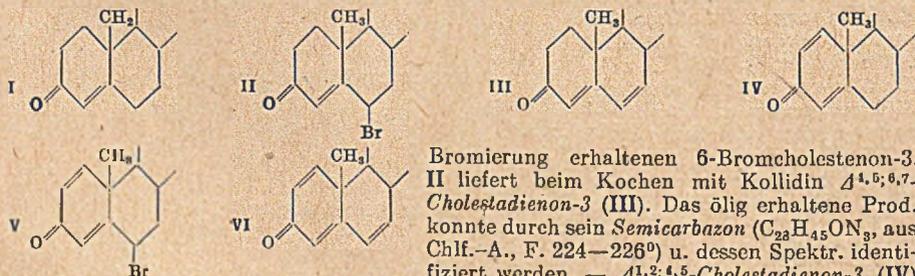
$C_{30}H_{42}$ : a. Aus 0,5 g IIa in Toluol durch Kochen, Zugabe von 3 mg J in Toluol, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. Addition von 5 mg p-Toluolsulfonsäure in Toluol ebenfalls in der Siedehitze, Zusatz von PAe. nach Erkalten, Ausschütteln mit  $Na_2S_2O_3$ , Ausziehen mit 90% ig.  $CH_3OH$  u. Aufarbeiten als Öl, das in Isoamylalkohol gelöst u. mit  $CH_3OH$  angespritzt wurde; aus A. gelbe Nadeln, F. 102°. b. Aus IIb nur durch Zugabe von p-Toluolsulfonsäure. c. Aus IIc wurde III wie aus IIa dargestellt.  $PtO_2$ -Hydrierung in Eisessig führte zur Aufnahme von 8  $H_2$ . Mit  $SbCl_3$  zeigt III blaugrüne Färbung. Alle Operationen wurden unter reinstem  $N_2$  ausgeführt. (Liebigs Ann. Chem. 561. 26—31. 1948.) NITZSCHKE. 3600

Hans Herloff Inhoffen und Georg Stoeck, *Untersuchungen an Steroiden. I. Mitt. Darstellung einer Gallensäure mit aromatischem Ring A.  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -Oxycholensäuremethylester (I) wurde durch Hydrierung (in A.-Eisessig mit Pt-Oxyd) in 3 $\beta$ -Oxyallocholensäuremethylester (II) übergeführt, dessen Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig den 3-Ketoallocholensäure-*



*methylester (III) liefert. Bromierung von III mit  $Br_2$  in Eisessig im Sonnenlicht ergab 2,4-Dibrom-3-ketoallocholensäuremethylester (IV) ( $C_{25}H_{36}O_3Br_2$ , aus Aceton-Methanol, F. 153—154°), der durch Kochen mit Kollidin in  $\Delta^{1,4}$ -3-Ketocholadiensäuremethylester (V) ( $C_{25}H_{36}O_3$ , aus Ac.-Methanol, F. 130—131°; Semicarbazon,  $C_{26}H_{39}O_3N_3$ , aus Chlf.-A., F. 220—222°) übergeht. V besitzt die zur Aromatisierung des A-Ringes angestrebte  $\Delta^{1,4}$ -Anordnung, wie die Spektren des freien Dienens u. Semicarbazons zeigen. Eine Bldg. des  $\Delta^{1,6}$ -Isomeren wurde spektroskop. nicht beobachtet. Umlagerung von V durch 4std. Einw. von konz.  $H_2SO_4$  in Essigsäureanhydrid u. anschließende Verseifung mit alkoh. KOH führte zur  $\Delta^{1,3,5}$ -3-Oxy-1-methyl-10-normethylcholatriensäure (VI) ( $C_{24}H_{34}O_3$ , aus Ae.-PAe., F. 170—171°). Die Konst. folgt aus dem Spektr., das prakt. mit der Absorption des Östradiols u. Sterinphenols übereinstimmt. VI ist in Alkali gut lösl. u. kuppelt mit Na-p-Nitrophenylantidiazotat zu einem roten Azofarbstoff,  $C_{30}H_{37}O_5N_3$ , aus Ae.- $CH_3OH$ , F. 165°.*

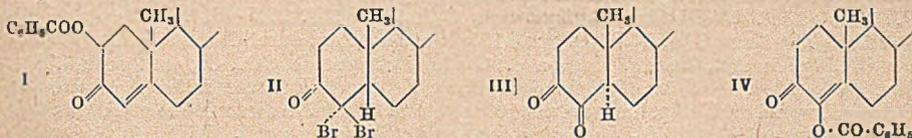
2. Mitt. *Über die Bromierung von ungesättigten 3-Kelosteroiden mit Bromsuccinimid (mit H. Martens).  $\Delta^{4,5}$ -Cholestenon-3 (I) liefert bei 5std. Kochen in  $CCl_4$  mit 3—5fachem Überschuß an Bromsuccinimid unter Lichtausschluß  $\Delta^{4,5}$ -6-Bromcholestenon-3 (II) ( $C_{27}H_{43}OBr$ , aus Aceton- $CH_3OH$ , F. 131—132°), ident. mit dem aus Cholestenonenolacetat durch*



*liefert in sd.  $CCl_4$  mit Bromsuccinimid erst beim Belichten (Hg-Lampe) das  $\Delta^{1,2,4,5}$ -6-Bromcholestadienon-3 (V) ( $C_{27}H_{41}OBr$ , aus Aceton-A., F. 144—145°). Durch Kochen mit Kollidin entsteht aus V in 90% ig. Ausbeute ein Öl das wahrscheinlich das gesuchte  $\Delta^{1,2,4,5,6,7}$ -Cholestatrienon-3 (VI) (Semicarbazon,  $C_{28}H_{43}ON_3$ , aus Chlf.-A., F. 198—200°; zers. sich leicht) als wesentlichen Bestandteil enthält. — Die Spektren von V u. dem Semicarbazon von VI sind im Original wiedergegeben. —*

3. Mitt. *Über das Dibromkoprostanon (mit J. U. Nebel). Da die Konst. des Dibromkoprostanons noch nicht völlig gesichert erschien bzw. da — in Analogie zur Cholestanonbromierung — unter bestimmten Bedingungen prim. ein faßbares 2,4-Dibromid entstehen könnte, das ein für Aromatisierungsverss. geeignetes Ausgangsmaterial abgeben würde, wurde die Bromierung des Koprostanons noch einmal untersucht. Die Bromierung verläuft am besten in einer Mischung von  $CCl_4$ -Eisessig bei Sonnenlicht. Das entstehende Dibromkoprostanon (aus Aceton-A., F. 134—135°) liefert beim Erhitzen mit K-Benzoat in Butanol-Toluol 2 isomere Monobenzoate,  $C_{31}H_{45}O_3$ , vom F. 162 u. 119° (aus Chlf.-A.).*

Da keines dieser Monobenzoate mit dem aus 2.4-Dibromcholestanon gebildeten Monobenzoat I vom F. 137—138° ident. ist, sehen Vff. darin ein weiteres Argument, daß im Dibromkoprostanon eine 4.4-Anordnung der Br-Atome vorliegt (II). Das in der Hauptmenge erhaltene Monobenzoat vom F. 162° liefert bei alkal. Verseifung *Cholestandion-3.4* (III), so daß ihm die Konst. IV zuerteilt werden kann. Verseifung des Monobenzoats vom



F. 119° ergab dagegen ein bisher unbekanntes *Diketon*, C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> (aus Aceton-A., F. 116 bis 117°), das nach dem Spektr. ein o-Diketon sein dürfte. Die Stellung der Ketogruppen im Ringsyst. u. die Frage, ob es sich um ein Koprostan- oder Cholesterinderiv. handelt, konnte noch nicht geklärt werden. Das noch unbekanntes Koprostandion-3.4 liegt offenbar nicht vor. (Liebigs Ann. Chem. 563. 127—39. 1949. Braunschweig, TH.) CORTE. 3700

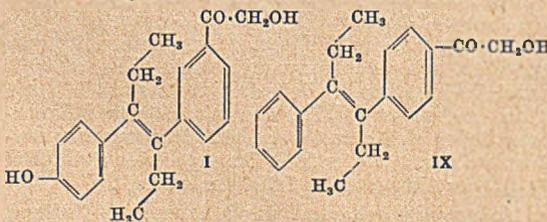
Edward R. Clark und W. H. Linnell, *Synthetische Östrogene*. Die meisten akt. synthet. Östrogene, ausgenommen die Östrogen-carbonsäuren vom Doisy-nolsäuretyp, besitzen 2 phenol. OH-Gruppen im Gegensatz zum Östradiol (I) mit einer phenol. u. einer alkoh.

OH-Gruppe. Deshalb war 3-(*p*-Oxyphenyl)-4-äthyl-7-oxy-Δ<sup>3,4</sup>-nonen (XII) mit der I ähnlichen Konst. von Interesse. Als Zwischenprod. der Synth. ließ sich 4-Äthyl-5-(*p*-anisyl)-Δ<sup>4,6</sup>-heptensäure über 4-(*p*-Methoxybenzoyl)-capronsäureäthylester (II) [aus β-Jodpropionsäureäthylester (III) u. dem Na-Enolat von *p*-Methoxybutyrophenon] mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ oder LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> nicht darstellen. Auch die Kondensationen von α-(*p*-Anisyl)-buttersäureester mit Bernsteinsäure-diäthylester (IV) in Ggw. von Na, α-Phenylbuttersäureester mit IV in Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. α-Phenylbutyrylchlorid mit IV in Ggw. von Triphenylmethylatrium waren erfolglos. Vers., in Analogie zur Rk. von 6-Methoxytetralon mit β-Brompropionsäureäthylester (XIV) in Ggw. von Mg in Toluol 4-(*p*-Anisyl)-3-hexanon (X) [aus α-(*p*-Anisyl)-butyrylchlorid (IX) u. Cd(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] mit der GRIGNARD-Verb. von XIV bzw. III umzusetzen, führten zu XIII, während mit der GRIGNARD-Verb. von γ-Methoxyamylchlorid (XVI) zu 67% 3-(*p*-Anisyl)-4-äthyl-7-methoxy-4-nonanol (XV) entstand. Dehydratisierung mit 1% Jod führte zu 3-(*p*-Anisyl)-4-äthyl-7-methoxy-Δ<sup>3,4</sup>-nonen (XVII), das mit HBr zu XII entmethylt wurde. Die beiden Isomeren ließen sich chromatograph. nicht trennen; vermutlich lag nur das stabilere *trans*-Isomere vor. Bei der biol. Unters. erwies sich XVII als inakt., während XII weniger als 1/40000 der Aktivität des Stilböstrols besaß.

Versuche: Na-Enolat des *p*-Methoxybutyrophenons, durch langsames Zufügen von 50 g Keton in trockenem Bzl. zu 12 g gepulvertem NaNH<sub>2</sub> in Bzl. u. Kochen. Daraus durch Addition von 55,6 g III in Bzl., Schütteln (1 Stde. bei Zimmertemp., 30 Min. unter Kochen) u. Eingießen in W. nach Abtrennen der Benzolschicht u. zweimaligem Extrahieren mit Bzl. u. Waschen der vereinigten Benzollsgg. mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung. II, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, goldgelbes Öl, Kp.<sub>1,2</sub> 180—182°; Ausbeute 35—40%. — 4-(*p*-Methoxybenzoyl)-capronsäure, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, durch Verseifung von II mit alkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; aus 40% ig. wss. A. Kristalle, F. 83,5 bis 84°; Ausbeute 94,5%. — *p*-Methoxyphenyloxallessigester, als Na-Salz (VI) aus 23,3 g Na in 330 g absol. A. durch schnelle Zugabe einer Mischung von 150 g Oxalsäureäthylester u. 194 g *p*-Methoxyphenylessigäureäthylester bei 60°. Ansäuern von VI mit 70% konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 200 cm<sup>3</sup> W., Aufnehmen des Esters in Bzl., Entfernung des Lösungsm. im Vakuum u. Erhitzen bis auf 190° innerhalb 30 Min. führt nach 1std. Einhalten dieser Temp. zu *p*-Methoxyphenylmalonester (VII); Ausbeute 86,5%; gelbes Öl, Kp.<sub>2</sub> 159—161°. — Zu Na-Äthylat aus 14,6 g Na u. 175 cm<sup>3</sup> absol. A. werden bei 50—60° 180 g VII, dann bei 35° sehr schnell 103,75 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J zugefügt; nach 6std. Schütteln bei 35°, Abdest. des A., Verdünnen des Rückstandes mit W., Ansäuern mit CH<sub>3</sub>COOH (Methylrot), entfernen des freien J mit wenig Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. Aufnehmen in Bzl. erhält man (*p*-Methoxyphenyl)-äthylmalonsäurediäthylester (V), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, als gelbes Öl; Ausbeute 82,5%; Kp.<sub>2</sub> 159—161°. — α-(*p*-Anisyl)-buttersäure (VIII), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus V durch 3std. Kochen mit 10% ig. alkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Verdünnen mit viel W. u. Ansäuern; Ausbeute 92%; F. 64—65° (PAe.). — IX, aus VIII u. SOCl<sub>2</sub>, schwach gelbe, stechend riechende Fl., Kp.<sub>4</sub> 120°; Ausbeute 94%. — X: 12 g trockenes u. fein gepulvertes CdCl<sub>2</sub> werden unter Eiskühlung zu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr aus

13,6 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br u. 3 g Mg in absol. Ae. gegeben u. 45 Min. gekocht, bis mit MICHLERS Keton keine Färbung mehr auftritt; nach Abdest. des Ae., Zugabe von absol. Bzl., werden zu dieser gekühlten Lsg. von Diäthylcadmium unter Schütteln 21,3 g IX in Bzl. innerhalb 3 Min. zugesetzt. Nach 15 Min. Rk. bei Zimmertemp. u. 2 Stdn. bei 40°, Gießen auf Eis u. 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht X als Öl; Ausbeute 71%; Kp.<sub>2,5</sub> 132—134°; Semicarbazon, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 131,5—132°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 91,5—92°. — 3-(p-Anisyl)-4-methyl-Δ<sup>3,4</sup>-hexen (XI), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, aus 5,15 g X in absol. Ae. durch Rk. mit 1,5 Äquivalenten CH<sub>3</sub>MgJ in Ae., 3 Stdn. Kochen u. Gießen auf verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Öl; Ausbeute 3,38 g; Kp.<sub>0,8</sub> 99—105°. — Entmethylierung von 1,5 g XI durch Erhitzen mit 3 Äquivalenten CH<sub>3</sub>MgJ, wobei die Temp. langsam auf 165° steigt u. 3 Stdn. in dieser Höhe gehalten wird; nach Gießen auf Eis/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ausziehen der Äthylätherlsg. mit wss. NaOH, Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Dest. entstand eine glasartige M., Kp.<sub>0,8</sub> 108—118°. — 4-Äthyl-5-(p-anisyl)-4-oxiheptensäureäthylester (XIII), C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. A. 5,15 g XII werden mit 0,61 g Mg u. 4,43 g XIV in Toluol 3 Stdn. gekocht, die Mischung wird auf Eis in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegossen u. aufgearbeitet. XIII wurde als hellgelbe halfeste M. erhalten; Ausbeute 0,38 g; Kp.<sub>0,3</sub> 145 bis 155°. B. Statt XIV wurde III, statt Toluol Ae. verwendet, 6 Stdn. wurde gekocht; Ausbeute 0,55 g. — XV, C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, aus 1,2 g Mg u. 6,8 g XVI in Ae. durch 6std. Kochen, Zusatz von 5,15 g X in Ae. innerhalb 30 Min, 4 Stdn. Kochen, Gießen auf Eis + verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Aufarbeitung; viscoses gelbes Öl; Ausbeute 5,15 g; Kp.<sub>0,04</sub> 140—145°. — XVII, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, durch Wasserabspaltung aus XV mittels J auf dem Wasserbad; hellgelbes Öl; Kp.<sub>0,1</sub> 130—135°. Die Ozonisation von XVII in Chlf. liefert nach Zers. mit Eiswasser u. Ausäthern einen halbfesten Rückstand, der in PaE. (40—50°) aufgenommen u. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde; die dritte, im UV blau fluoreszierende Zone lieferte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von p-Methoxypropiofenon, F. 185—187°. — XII, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, aus 0,5 g XVII mit 1,5 cm<sup>3</sup> 47% ig. HBr u. 6 cm<sup>3</sup> Eisessig durch 2std. Erhitzen auf dem Ölbad unter CO<sub>2</sub>, Verdünnen mit W., Alkalisieren unter Eiskühlung mit NaOH, Aufnehmen in Ae. u. Dest.; das erhaltene viscoses braune Öl wurde in Cyclohexan an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert; Entw. mit Bzl. u. Eluierung mit dem gleichen Lösungsm.; stark viscoses, nicht kristallisierbares Öl. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 211—18. April 1949. London, Univ., School of Pharmacy, Pharmac. Chem. Res. Labor.) G. SCHULZ, 3750

R. A. Khan und W. H. Linnell, *Synthetische Verbindungen mit corticosteronähnlicher Wirksamkeit*. LINNELL u. ROUSHDI zeigten früher, daß 4-Oxy-3'-(ω-oxyaceto)-α,β-diäthylstilben (I)  $\frac{1}{200}$  der Wirksamkeit des Desoxycorticosterons besitzt. Ebenfalls ist Benzoylcarbinol corticalakt., während p-Oxybenzoylcarbinol sich als inakt. erwies. Deshalb war für 4-(ω-Oxyaceto)-α,β-diäthylstilben (IX) eine gegenüber I verstärkte Wirksamkeit zu erwarten, auch weil die Ketoalkoholgruppe sich in 4-Stellung befindet, da bei synthet. Diäthylstilbenhormonen Substituenten in 4-Stellung eine bessere



Wirkg. bedingen als solche in 3-Stellung. 4-Cyandesoxybenzoin (II) wurde aus Benzylcyanid über die p-Nitroverb., Nitro-, Amino- u. Cyanphenylelessigsäure dargestellt. Hydrolyse führte zur Carbonsäure III, die verestert, in α-Stellung äthylt u. zu VI verseift wurde. Mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ ließ sich die Äthylgruppe auch in β-Stellung einführen; Erhitzen mit J spaltete W. ab. Das so erhaltene Stilbenderiv. VIII wurde über das Säurechlorid durch Rk. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> u. Verkothen mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Endprod. IX übergeführt. — Nach ähnlicher Meth. wurde β-Naphthalinacetylcarbinol (VII) erhalten. Im pharmakol. Test erwies sich IX weniger wirksam als I, während VII, in gleicher Dosis angewendet, unwirksam war.

Versuche: II, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON, aus 10 g p-Cyanphenylelessigsäure u. 5 g PCl<sub>5</sub> auf dem Wasserbad bis zur Aufslg., Zugabe von absol. Bzl. u. Gießen auf 10 g AlCl<sub>3</sub>, 1std. Kochen u. Eingießen in wss. HCl, aus A. hellgelbe Kristalle, F. 105—106°; Ausbeute 41%. — 4'-Carboxydesoxybenzoin (III), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus II durch Hydrolyse mit wss. CH<sub>3</sub>COOH + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach 5std. Kochen u. Eingießen in das gleiche Vol. W., aus 60% ig. CH<sub>3</sub>COOH glänzende Flocken, F. 209°; Ausbeute 63%. — 4'-Carbäthoxydesoxybenzoin (IV), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus III u. A. durch Veresterung mit HCl-Gas bei gleichzeitigem Kochen, blaßschimmernde Flocken, F. 106°. — 4'-Carbäthoxy-α-äthyl-desoxybenzoin (V), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>; 2,5 g IV wurden in 10 cm<sup>3</sup> kochendem absol. A. gelöst, dazu 5 g Na in 5 cm<sup>3</sup> absol. A. u. 3,3 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J gegeben, bis zur neutralen Rk. wurde erhitzt, nochmals die gleiche Menge Na, A. u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J zugegeben u. bis zur Neutral-Rk. gekocht; nach Verdünnen mit W. wurde der A. im Vakuum abdest., die Suspension mit Ae. extrahiert, der Extrakt mit 5% ig. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. u. W. gewaschen, getrocknet u. nach der Dest. V als hellgelbes Öl erhalten, das zu einer

glasigen Substanz erstarrte; Ausbeute 90%. — 4'-Carboxy- $\alpha$ - $\beta$ -*Äthyldeoxybenzoin* (VI), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus V u. n/10 alkoh. KOH; aus 70% ig. CH<sub>3</sub>COOH, F. 126—127°; Ausbeute 75%. — 4'-Carboxy- $\alpha$ - $\beta$ -*diäthylstilben* (VIII): Die GRIGNARD-Verb. aus 1,65 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. 0,25 g Mg in Ae. wurde unter Schütteln zu einer Äthylätherlg. von 2,7 g VI gegeben, über Nacht stehengelassen, dann 3 Stdn. gekocht, auf Eis in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegossen u. das rohe ölige 3-Phenyl-4-(p-carboxyphenyl)-hexan-3-ol durch 1std. Erhitzen auf dem Wasserbad mit 1—2% J dehydratisiert. Der Rückstand wurde in Ae. gelöst, mit 5% ig. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. W. gewaschen, getrocknet u. dest.; 2 g eines dunkelbraunen Öls, das nach Lösen in kochender 90% ig. Essigsäure als Pulver ausfällt, F. 95—100°; Amid, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON, dargestellt über das Chlorid, F. 94°. — IX, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: 1,5 g VIII wurden durch Kochen in Bzl. mit 5 cm<sup>3</sup> SOCl<sub>2</sub> in das Säurechlorid übergeführt, dieses wurde in äther. Lsg. mit CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (aus 10 g Nitrosomethylurethan) bei 6° behandelt, über Nacht bei Zimmertemp. gehalten, das Lösungsm. u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> abdest. u. das Diazoketon als dunkles Öl erhalten. Aus dieser Substanz in Dioxan wurde N<sub>2</sub> durch Zusatz von 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Freiheit gesetzt, zuerst bei Zimmertemp., dann durch Erwärmen auf 40—45°; nach Verdünnen mit W., Extrahieren mit Ae., Waschen u. Dest. wurde IX als gelbes Öl erhalten; Ausbeute 40%. IX ist lösl. in Ae., A., Aceton, Bzl., Chlf. u. Toluol, unlösl. in W.; ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. wird reduziert. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Osazon, C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>, aus Toluol, F. 115°. — VII, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: Eine äther. Lsg. von  $\beta$ -Naphthalinacetylchlorid wurde wie bei der Darst. von IX umgesetzt, hellgelbe Kristalle, F. 90—93°; Ausbeute 63% (97% ig. A.). X löst sich in den meisten organ. Lösungsmitteln, auch in sd. W., es red. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lösung. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 24°. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 230—34. April 1949. London, Univ., School of Pharmacy, Pharmac. Chem. Res. Labor.) G. SCHULZ. 3750

Kurt Lehnstedt, *Die neuere Entwicklung der Chemie des Vitamins A*. Bestimmungsmethoden u. chem. Arbeiten über das Vitamin A in bezug auf Nachw., Konst. u. Synth. werden mit übersichtlicher Literaturangabe beschrieben. (Pharmazie 4. 365—70. Aug. 1949. Geesthacht.) KERN. 3800

### D<sub>3</sub>. Makromolekulare Chemie.

V. Desreux, *Die fraktionierte Extraktion von Polymeren*. Um eine einfache u. rasche Extraktion des zu extrahierenden Polymeren zu erhalten, muß es möglichst fein verteilt sein. Zu diesem Zweck wird das trockene u. gut zerkleinerte Polymere mit der 5—6fachen Menge seines Gewichts an Cellit gemischt. — Diskussion einiger Ergebnisse. (Bull. Soc. chim. Belgique 57. 416—18. Sept. 1948. Liège, Univ.) LANTZSCH. 4000

E. Abel, *Zur Kenntnis der Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd*. Die Kinetik der Polymerisation durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird im Zusammenhang mit der im Schrifttum entwickelten Theorie im einzelnen erörtert. Dabei werden vor allem experimentell zugängliche Polymerisationserscheinungen behandelt, die einen Einblick in den Reaktionsverlauf gewähren. (Mh. Chem. 80. 186—96. April 1949.) WESLY. 4000

Werner Kern, *Die Autox- und Metallautoxkatalyse der Polymerisation ungesättigter Verbindungen*. (Vgl. C. 1949. I. 281) Mol. Sauerstoff kann unter geeigneten Bedingungen in Redox- u. Metallredoxsystemen, die die Polymerisation ungesätt. Verb. auslösen, die Rolle des Oxydationsmittels übernehmen. Die Autoxydation des Reduktionsmittels löst die Polymerisation aus (Autoxkatalyse). Durch Zusatz von kation. 2- oder 3wertigem Eisen tritt eine starke Beschleunigung der Polymerisation ein (Eisenautoxkatalyse). Zur Deutung wird angenommen, daß bei der Autoxydation der H-Donatoren Radikale entstehen, die polymerisationsauslösend wirken. In kleinen Konz. wirkt O<sub>2</sub> in Verb. mit autoxydablen Reduktionsmitteln polymerisationsbeschleunigend, aber in hohen Konz. polymerisationshemmend, da er dann die wachsenden Ketten abbricht. (Makromolekulare Chem. 2. 48—62. Mai 1948. Mainz, Univ.) LANTZSCH. 4000

Werner Kern, *Über die Polymerisation ungesättigter Verbindungen unter biologischen Bedingungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an vorst. Ref. wird die Möglichkeit der Polymerisation von Isopren zu Kautschuk unter biol. Bedingungen in der Pflanze diskutiert. (Makromolekulare Chem. 2. 63—65. Mai 1948. Mainz, Univ.) LANTZSCH. 4000

Ernst A. Hauser und Eli Perry, *Emulsionspolymerisation von Styrol*. Styrol wurde der Emulsionspolymerisation unterworfen. Dabei wurde bei der einen Versuchsreihe ein wasserlöslicher (Kaliumpersulfat), bei der anderen ein styrollöslicher (Benzoylperoxyd) Katalysator verwendet. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Polymerisation gleichzeitig in der wss. u. „Öl“-Phase erfolgt, jedoch nicht in der Grenzfläche. Durch Variation der Konz. des Emulgators mit der Art des Katalysators kann die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren in großem Umfang verändert werden. Der Zusammenhang zwischen der Molekulargewichtsverteilung u. den physikal. Eigg. wird erörtert u. ultra-

mkr. untersucht. (J. phys. Colloid Chem. 52. 1175—86. Okt. 1948. Cambridge, Mass., Inst. Technol. u. Springfield, Mass., Monsanto Chem. Co.)  
BROSER. 4010

**Frank R. Mayo** und **R. A. Cregg**, *Der Einfluß von Inhibitoren auf die Polymerisation von Styrol*. Jedes freie Radikal kann den Kettenstart oder -abbruch bei der Styrolpolymerisation hervorrufen. Ob eine Verb., die freie Radikale zu liefern vermag, sich als Katalysator oder Inhibitor verhält, hängt vom Gleichgewicht zwischen den Geschwindigkeiten der Rkk. Radikal-Monomer, Radikal-Radikal u. der Wachstumsgeschwindigkeit der polymeren Radikale ab. Wenn die Radikale nicht rasch reagieren oder sich zu schnell bilden, dann können sich infolge der entstehenden hohen Radikalkonz. keine langen Ketten ausbilden (Inhibitorwrkg.). Im umgekehrten Fall tritt Polymerisation ein (Katalysatorwrkg.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1284—86. März 1948. Passaic, N. J., US. Rubber Co.)  
BROSER. 4010

**R. S. Spencer**, *Volumen-Temperatur-Zeit-Beziehungen für Polystyrol*. Für die Zusammenhänge zwischen der Änderung des spezif. Vol. mit der Temp. u. der Zeit wird eine Differentialgleichung entwickelt, die für gewisse Temp.-Zeit-Beziehungen eine allg. Lsg. zuläßt, von denen einige näher behandelt werden. Der Einfl. der Erwärmungs- oder Abkühlungsgeschwindigkeit auf die scheinbare Temp. der Umwandlung zweiter Ordnung (vgl. J. appl. Physics 17. [1946.] 398) wird ebenfalls betrachtet. (J. Colloid Sci. 4. 229—40. Juni 1949. Midland, Mich., Dow Chem. Comp.)  
WALTER SCHULZE. 4010

**Nils Gralén** und **Gösta Lagermalm**, *Polydispersität von Polystyrol*. Unters. der Polydispersität einer Polystyrolprobe, die ohne Anwendung von Katalysatoren in N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einer Pyrexglasröhre bei 60° aus dem monomeren (Dow N 100 Caustic der Dow Chem. Comp. in Midland nach Waschen mit  $\frac{1}{10}n$  NaOH, Trocknen über CaSO<sub>4</sub> u. Dest. bei 10 mm Hg) erhalten wurde u. noch 4,36% flüchtige Bestandteile enthielt. Aus 0,4% ig. Lsgg. in Methyläthylketon wurden unter Verwendung von n-Butanol 7 verschied. Fällungsfractionen gewonnen, die ebenso wie das ursprüngliche Material mittels einer Ultrazentrifuge bei 800 Touren entsprechend 165000 g sedimentationsanalyt. untersucht wurden. Hierbei konnte nach zwei verschied. Methoden festgestellt werden, daß das Material in seiner Mol.-Gew.-Verteilungskurve zwei deutlich ausgeprägte Maxima besitzt, die offensichtlich zwei verschied. Reaktionstypen angehören. Auch ergibt sich im Vgl. zur Theorie eine beträchtliche Abwesenheit der niedrigmolekularsten Glieder. Möglicherweise lassen sich die zwei getrennten Verteilungmaxima verzweigten u. unverzweigten Polymerisationsprodd. zuschreiben. Jedoch muß diese Möglichkeit u. die daraus sich ergebende Zuordnung der Maxima erst noch durch weitere Unters. geklärt werden. (J. Arvid-Hedvall-Festschrift 1948. 215—25. 18/1., Göteborg, Schweden, Textilforschungsinst.)  
WALTER SCHULZE. 4010

**A. W. Dumanski**, *Benetzungs- und Quellungswärmen*. Ausgehend von der H-Bindung bei der (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Bldg. u. der Wasseranlagerung bei der Sorption an Stärke (I) erhält man bei Anwendung der HESSschen Meth. der Wärmeeffekte für die I-Benetzungswärme  $\Sigma Q = -Q_{ZERS.} + Q_{SOR.} + Q_{ASS.} + q_k$ . Da während der Rk. die Zahl der Wassermoll. u. der wirksamen H-Bindungen konstant bleibt, ist  $\Sigma Q = q_k$ . Die Benetzungswärme I-W. wird nur von der Änderung der kinet. Energie der sorbierten Wassermoll. bestimmt. Die Best. der Benetzungswärme von trockener I u. des gebundenen W. ergibt für den Wärmeeffekt je Mol.  $10,04 \cdot 10^{-14}$  Erg (kinet. Energie des Wassermol.  $10 \cdot 10^{-14}$  Erg). Sie ist nicht durch die H-Bindung bedingt. Die experimentellen u. berechneten Werte für das von 1 g Trockensubstanz sorbierte W. stimmen miteinander überein. Ausgehend von den Glucoseringen von I mit dem „Mol.-Gew.“ 168 u. der Menge des durch I gebundenen W. errechnen sich die an den C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>-Ring gebundenen Wassermoll. zu 3, die an die 3 OH-Gruppen H-gebunden gedacht werden können. Für die Quellung erhält man  $\Sigma Q = q_k - (q_D + q_O)$ . Wenn q<sub>O</sub> u. q<sub>D</sub> sehr klein sind u. die Makromoll. der Micellen H-Bindungen aufweisen, ist  $\Sigma Q = q_k$ . Mit großer Wahrscheinlichkeit läßt sich sagen, daß die Makromoll. der Micellen H-gebunden sind. Die Differenz der Benetzungswärmen von nativer u. lösl. I von 3,6 cal ergibt sich aus den Gleichungen  $\Sigma Q = q_k - (q_D + q_O)$  u.  $\Sigma Q = q_k$  u. wird hauptsächlich für die kinet. Bewegung der I-Makromoll. verbraucht. Gehen die Makromoll. mit den angelagerten Moll. in Lsg., so werden q<sub>k</sub> u. q<sub>O</sub> nicht additiv, sondern ergeben  $\Delta q < q_k - q_D$ . Für unassoziierte Fll., die aus unpolaren Moll. bei der Benetzung oder Quellung von unpolaren Objekten bestehen, erhält man  $\Sigma Q = q_k - (Q_a + q_D + q_O)$ . Die Gleichung weist auf die Möglichkeit eines positiven u. negativen Wärmeeffektes der Quellung hin. Ein Beispiel für positiven u. negativen Wärmeeffekt ist Kautschuk. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 64. 537—40. 1/2. 1949.)  
LEBTAG. 4050

**K. Felix**, *Allgemeine Chemie und Physiologie des Eiweißes und der Aminosäuren*. Übersichtsref. nach einem Vortrag des Vf. über biochem. Probleme des Eiweißes u. der

Aminosäuren. Das Schrifttum ist bis zum Jahre 1943 u. vereinzelte Angaben bis 1945 berücksichtigt. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 231—36. Sept. 1948.) HANSON. 4070

**Barbara A. Wright**, *Nachweis der Wasseraufnahme von Kollagen durch Kleinwinkelbeugungsdiagramme*. Es wurden eine Reihe von Kleinwinkeldiagrammen von Kollagen (Schwanzsehne vom Känguruh) unter kontrollierten Feuchtigkeits-, Temp.- u. Dehnungsbedingungen hergestellt. In der benutzten Kammer konnten relative Feuchtigkeiten von 2—100% sowie Temp. von 20—100° längere Zeit konstant eingehalten werden; außerdem konnte die Probe um kontrollierbare Beträge gedehnt werden. Die Probe selbst war mit Phosphorwolframsäure angefärbt. Die erhaltenen Diagramme zeigten Änderungen sowohl des fundamentalen Netzebenenabstandes des Kollagens als auch der relativen Intensitäten der beobachteten Ordnungen als Funktion der relativen Häufigkeit. Keine Diagrammänderungen traten ein bei Änderung der Temp. von 20—70°. Eine allg. Red. aller Intensitäten oberhalb dieser Temp. tritt nur bei hohen Feuchtigkeitsgeh. auf. (Amer. Mineralogist 33. 780—81. Nov./Dez. 1948. United Shoe Machinery Corp., Res. Div.) GOTTFRIED. 4070

**B. Jirgensons**, *Viscositätsänderungen bei der Denaturierung einiger Sphäroproteine*. Die Viscosität von Lsgg. von in der Wärme denaturiertem Casein ist höher als die Viscosität von Lsgg. von nicht erhitztem Casein. Das *Tuberin* aus Kartoffeln spaltet beim Behandeln mit Schwefelsäure bei pH 2—4,5 in 2 Komponenten auf, in ein caseinähnliches Protein u. in ein Protein, das dem Eieralbumin ähnlich ist. Beim Erwärmen auf 50—70° nimmt die Viscosität von Lsgg. des albuminähnlichen Proteins um das 100fache zu. Beim Erwärmen von alkal. Lsgg. des *Ovalbumins*, *Ederlins* u. *Serumglobulins* steigt die Viscosität zunächst an, durchläuft ein Maxima u. fällt wieder ab bei weiterem Erwärmen. *Casein*, *Hämoglobin*, *Edestin*, *Ovalbumin*, *Serumalbumin*, *Serumglobulin*, *Gladin*, *Gelatine* u. das albuminähnliche Kartoffelprotein werden desaminiert u. die Viscosität der alkal. Lsgg. dieser Prodd. bei verschied. Konz. bestimmt. Die Zähigungswerte Z der desaminierten Sphärokolloide sind 20—100 mal höher als die der unbehandelten Proteine. Die Viscosität von desaminiertem *Gelatine* (Linearkoll.) ist niedriger als die des unbehandelten Proteins. Es wird angenommen, daß die Viscositätszunahme in allen Fällen mit einer Umwandlung der kugligen Moll. in gestrecktere Teilchen zusammenhängt. Die Viscositätsabnahme beim langen Erhitzen alkal. Lsgg. ist durch Aufspaltung in kleinere Bruchstücke bedingt. (Makromolekulare Chem. 2. 201—12. Aug. 1948. Manchester, Univ.) LANTZSCH. 4070

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

**H. Maier-Leibnitz, K. Schmeiser und M. Schwaiger**, *Die Strahlungen von Thorotrastdepots im lebenden Gewebe*. Vff. bestimmen die Schädlichkeit der radioakt. Strahlungen des Thorotrast (Röntgenkontrastmittel, das 0,25 g Thoroxyd in koll. Form pro cm<sup>3</sup> enthält) durch physikal. Messungen der Strahlungen, die von Thorotrastdepots im Gewebe ausgehen. Solche Thorotrastdepots entstehen bei Injektion von Thorotrast einerseits an der Injektionsstelle im Gewebe, andererseits durch Transport in der Blutbahn, vor allem in Leber u. Milz. Ein einmal gebildetes Thorotrastdepot bleibt unbegrenzt bestehen; von einer Wiederausscheidung aus dem Körper ist nichts bekannt. Der Th-Geh. von Gewebstücken (zumeist von Ratten) wird durch Absorption weicher  $\gamma$ -Strahlen in den Gewebstücken gemessen. Als  $\gamma$ -Quelle erweist sich durch einige mm Al gefilterte Ra D-Strahlung als sehr günstig. Zum Nachw. dient ein innen mit einer Sn-Folie ausgekleidetes Zählrohr, das im Gebiet um 50 keV bes. empfindlich ist. Diese Anordnung ist geeignet zur Messung von Th-Gehh. von ca.  $\frac{1}{40}$  bis  $\frac{1}{2}$  g an Gewebstücken von einigen mm Dicke. Die Strahlendosis eines Th-Depots im Gewebe läßt sich mit Hilfe des Th-Geh. allein nicht berechnen. Zu den  $\alpha$ -Strahlen des Th kommen die seines Isotops, des RdTh, sowie des Ra-Isotops ThX u. der weiteren Folgeprodukte. Für das Verh. im Körper ist die Frage entscheidend, was mit den Folgeprodd., also im wesentlichen mit ThX, geschieht. Messungen an Gewebstücken frischgetöteter Tiere nach Strahlungen zeigen, daß ThX u. damit die Folgeprodd. laufend aus den Thorotrastdepots ausgeschieden werden mit einer Geschwindigkeit, die wohl von der Teilnahme des Gewebstücks am Kreislauf u. von der Art der Ablagerung abhängt, u. die größer ist als die Geschwindigkeit der Nachbildg. des ThX aus RdTh. Dieses Verh. entspricht dem von Ra, das im Körper bekanntlich im Knochensyst. gespeichert wird. Im lebenden Gewebe wird voraussichtlich in einem Thorotrastdepot kein RdTh mehr nachgebildet, so daß auch RdTh mit der Zeit abfällt u. schließlich nach Jahren nur reine Th-Strahlung übrigbleibt. (Z. Naturforsch. 4a. 153—54. Mai 1949. Heidelberg, KWI für med. Forsch., Inst. für Physik u. Univ., Chirurg. Klinik.) G. SCHMIDT. 4102

**Titus C. Evans, Schnelle Neutronen als Gefahrenquelle.** Die große biol. Wrkg. der Neutronen kann wenigstens teilweise durch die hohe spezif. Ionisation der Rückstoßprotonen u. anderer Rückstoßkerne, die im Gewebe erzeugt werden, erklärt werden. Vf. versucht zu bestimmen, ob die zeitliche Expositionsverteilung die relative Wirksamkeit der 4 MeV-Neutronen im Vgl. zu 185 kV-Röntgenstrahlen ändert. Die Wrkkg. der beiden Strahlungsarten werden unter 3 verschied. Expositionsbedingungen bestimmt. Und zwar 1. durch einfache akute Exposition, 2. durch einfache unterteilte akute Exposition u. 3. durch mehrfach sehr kleine oder chron. Expositionen. Additive Wrkkg. von Neutronen u.  $\gamma$ -Strahlung werden nicht festgestellt. Bzgl. der Tumorbldg. kann geschlossen werden, daß Neutronenexpositionen begünstigend wirken. Sämtliche Untersuchungsreihen sind mit dem gleichen Versuchsobjekt (Maus) u. mit der gleichen Neutronenquelle durchgeführt worden. Die aus den Tierverss. gewonnenen Ergebnisse zur Festsetzung der täglichen zulässigen Exposition auf Menschen zu übertragen, bereitet zur Zeit noch Schwierigkeiten. Als augenblickliche Arbeitsgrundlage für zulässige Expositionen wird die Äquivalenz von  $1n = 10$  Röntgeneinheiten angenommen. Hierbei bedeutet  $n$  die Neutroneneinheit, d. h. die Neutronenmenge, die in der Fingerhutkammer eines VICTOREEN-Röntgendosimeters die gleiche Ionisation wie 1 r-Röntgenstrahlung hervorruft. Die täglich annehmbare Dosis ist 0,01 n, die 0,02 rep u. einem Strom von angenähert 200 schnellen Neutronen pro  $cm^2$  pro Sek. über 8 Stdn. entspricht. Unter „rep“ wird die Dosis einer ionisierenden Strahlung an einer bestimmten Stelle im Gewebe verstanden, wenn die von der Strahlung absorbierte Energie 83 erg pro g Gewebe beträgt. (Nucleonics 4. Nr. 3. 2—8. März 1949. Iowa City, State Univ. of Iowa; Radiation Res. Labor.) G. SCHMIDT. 4102

**Eugene Roberts und Garson H. Tishkoff, Verteilung der freien Aminosäuren in der Mäusepidermis in verschiedenen Wachstumsstadien, bestimmt mit Hilfe der Papierchromatographie.** Es wird die Verteilung der Aminosäuren (I) in der Mäusepidermis in verschied. Alter oder nach 3, 6 oder 12 Behandlungen mit *Methylcholanthren* in Bzl. oder mit Bzl. allein durch Papierchromatographie mitgeteilt. Das Gewebe wurde im Vakuum getrocknet, zerkleinert u. nochmals getrocknet. 200 mg Gewebe mit 1 ml 76%ig. A. verreiben u. Extrakt nach CONSDEN u. Mitarbeitern (Biochemical J. 38. [1944.] 224) entwickeln, gegebenenfalls nach Vorbehandlung des Extraktes mit  $H_2O_2$  oder HCl. Nachgewiesen wurden folgende I: Phenylalanin, Tyrosin, Leucin, Valin, Methioninsulfon, Prolin (IV), Histidin, Oxyprolin, Alanin, Threonin, Taurin (VI),  $\beta$ -Alanin oder Citrullin, Glutamin oder Serylglycylglycin, Glycin, Serin, Arginin, Lysin (V), Glutaminsäure, Asparaginsäure, Cysteinsäure, „oxydiertes“ Glutathion (VII), „Unterglutaminsäure“ (III) u. Glutathion (II). VII wurden in allen unbehandelten Extrakten mit Ausnahme von Tumorgewebe nachgewiesen: im letzteren wurde nur II gefunden. Carcinomgewebe kann von n. Gewebe auf Grund der I-Verteilung eindeutig unterschieden werden. Die durch die Einw. des carcinogenen Wirkstoffes hyperplast. Umwandlung des Gewebes bedingt im Vgl. zu Gewebe erwachsener Mäuse Zunahme des Gesamt-I-Geh. u. entspricht etwa dem junger Mäuse, während Tumorgewebe eine deutliche Abnahme des I-Geh. zeigt. Nur III u. Cystin zeigen im Chromatogramm eine größere Intensität. Die I-Abnahme ist noch deutlicher, wenn man berücksichtigt, daß Tumorgewebe etwa nur die Hälfte des Trockengewichts des n. Gewebes aufweist. Weiter wurde festgestellt, daß eine Bewegungsverzögerung der Chromatogrammentw. in Richtung Phenol bei Tumorextrakten auftritt, die nach HCl-Hydrolyse jedoch wieder verschwindet. Die Behandlung der Haut mit Bzl. ruft lediglich eine Zunahme des IV u. V u. Abnahme des VI hervor. Vff. folgern aus den Verss., daß das maligne Tumorgewebe über einen Mechanismus der Proteinsynth. verfügt, der wirksamer als der des n. Gewebes ist u. mit größerer Geschwindigkeit zu arbeiten vermag trotz des geringeren Geh. an I. (Science [New York] 109. 14—16. 7/1. 1949. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Anatomy and Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Dep. of Pathology.) FIEDLER. 4160

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

**P. E. Lindahl und J. Lundin, Wärmeaktivierung des Dehydrogenasesystems von unbefruchteten und befruchteten Eiern des Seeigels, *Paracentrotus lividus*.** Untersucht man die Dehydrogenase (Methylenblau) der Eier des Seeigels, *Paracentrotus lividus*, bei 12, 16, 20 u. 24°, so findet man bei 12° kaum eine Wrkg., dagegen bei 24° eine sehr beträchtliche Aktivität. Vergleicht man außerdem befruchtete u. unbefruchtete Eier, so kann man drei Typen unterscheiden (Kurven im Original). Die Unterschiede zwischen unbefruchteten gekühlten Eiern u. befruchteten Eiern verschwinden, wenn zum Extrakt der Eier (erhalten durch Zentrifugieren der zerdrückten Eier) *Coenzym I* u. *Glucose-6-phosphat* gegeben werden. (Nature [London] 163. 326—27. 26/2. 1949. Upsala, Univ.) HESSE. 4210

W. W. Westerfeld und Dan A. Richert, *Ein neuer, zur Xanthinoxidase in Beziehung stehender Diätfaktor*. Der Xanthinoxidase(I)-Faktor, dessen Aktivität in der Leber junger eben abgestillter Ratten physiol. die Hälfte des n. Wertes beträgt, ändert sich nicht bei einer Diät mit gereinigtem Casein als Eiweißträger, steigt aber in 2 bzw. 4 Wochen auf die n. Höhe nach Ersatz dieses Caseins durch Protein oder frischen Rahm bzw. Trockenleber oder Rohcasein. Eine 21% ig. Proteindiät genügt also für das Erreichen n. I-Werte, wenn noch ein anderer wesentlicher Diätfaktor in angemessener Menge hinzukommt. Fehlt er, so ändert sich der Anfangswert an I nicht. Ratten, deren I-Wert durch Eiweiß-Unterernährung (8% Casein, 81% Glucose) auf 0 gebracht wurde, behalten diesen Wert auch nach Zugabe dieses „Frisch-Rahm“-Faktors, woraus hervorgeht, daß dieser bei Fehlen einer ausreichenden Proteinmenge unwirksam ist. Bei erhöhter Eiweißzufuhr wird der I-Wert wieder normal. Ratten verschied. Stämme reagieren in verschied. Zeiträumen. Ergänzung des gereinigten Caseins (21%) mit Biotin, Inosit, p-Aminobenzoensäure, Pteroylglutaminsäure, Rutin, Ergostanylacetat, Adenin, d-Ribose u. zusätzlichem Riboflavin führt nicht zu n. I-Werten in der Leber. Es wird angenommen, daß dieser für eine n. Leber-I-Aktivität nötige Faktor in Beziehung steht zu der noch nicht identifizierten Komponente der prosth. Gruppe in Xanthin- u. Aldehydoxydasen. (Science [New York] 109. 68. 21/1. 1949. Syracuse, Univ. Coll. of Med., Dep. of Biochem.)

SCHULENBURG. 4210

B. Ek, H. v. Euler und L. Hahn, *Zur Kenntnis tierischer Phosphatasen*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1949. II. 325)  $\beta$ -Glycerophosphatase (I) aus Kalbsdarm, welche in der früher beschriebenen Weise hergestellt wurde, wurde durch Fällen mit A. u. darauffolgende Elektrophorese gereinigt. Durch 64std. Dialyse dieser gereinigten Enzym-lsgg. gegen fließende Acetatpufferlsg. wurde eine Inaktivierung bis auf 12,7% der ursprünglichen Aktivität erreicht. Eine Reaktivierung bis auf 32,4% der Aktivität der Ausgangslsg. konnte erreicht werden durch Zusatz von Kochsaft des Enzyms, welcher zur Darst. der prosth. Gruppe bzw. der Co-Phosphatase bereitet wurde. Gereinigte, nicht dialysierte Phosphatase wurde durch Kochsaft nicht beeinflusst. Das akt. Prinzip des Kochsaftes, die „Co-Phosphatase“, erwies sich beständig bei 1std. Erhitzen auf 98° u. ist auch in saurer u. alkal. Lsg. auffallend thermostabil. — In Bestätigung der Befunde von ROCHE (Enzymologia [Den Haag] 3. [1937.] 75) fanden Vff. eine deutliche Aktivierung der durch Dialyse inaktivierten I durch *Alanin*. Diese ist nicht spezif., da auch andere Aminosäuren ähnliche, sich quantitativ nur wenig unterscheidende Wirkungen haben. — Die aktivierende Wrkg. des Kochsaftes läßt sich durch die Aminosäuren (einzeln oder in Mischung) nicht ersetzen. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 26. Nr. 9. 1—17. Jan. 1949. Stockholm Univ.)

HESSE. 4210

Sven Lindvall, *Änderung in der Aktivität des Tributyrin spaltenden Enzyms während der Frühstadien der Entwicklung des Eies des Seeigels*. Die Wrkg. der Esterase im Ei des Seeigels *Paracentrotus lividus* auf Tributyrin vermindert sich unmittelbar nach der Befruchtung u. erreicht 3 Min. danach ihr Minimum, das 60% der ursprünglichen Aktivität beträgt. Danach erhöht sich die Aktivität wieder u. erreicht nach 15 Min. ein Maximum, fällt dann wieder u. ist bis zu 55 Min. ziemlich gering. Wenn aber nach 60 Min. das Stadium der Kernteilung beginnt, kommt es zu einem zweiten Maximum der Esterase-Aktivität. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 26. Nr. 9. 3 Seiten. Jan. 1949. Stockholm Univ.)

HESSE. 4210

M. N. Meissel, *Struktur der Zellen von Hefeorganismen (Übersicht)*. (Микробиология [Microbiol.] 18. 263—81. Mai/Juni 1949.)

KLEVER. 4270

G. A. Jarmola, *Acetonäthylgärung. Vergärung von Verbindungen mit drei Kohlenstoffatomen durch Acetonäthylbakterien*. Acetonäthylbakterien vergären Glycerin zu Äthylalkohol, wobei sich bei dieser Vergärung kein Aceton bildet. Brenztrauben- u. Milchsäure werden im Nährboden mit Kartoffelextrakt nicht vergoren. Bei Zugabe dieser Säuren zu Kohlenhydraten unterdrücken sie die Gärung. Bei Zugabe von Methylblau (als H<sub>2</sub>-Acceptor) zum Nährboden mit Ca-Lactat wird die Entw. der Bakterien u. schwache Vergärung der Milchsäure unter Acetonbildg. beobachtet. (Микробиология [Microbiol.] 18. 245—49. Mai/Juni 1949. Moskau, Univ., Lehrstuhl für Mikrobiologie.)

GORDIENKO. 4272

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

A. A. Imshenetzki, *Optimale Nährböden für anaerobe Cellulosebakterien*. Die Unters. zeigten, daß elektive Nährböden für die Entw. der anaeroben Cellulosebakterien ungünstig sind. Es werden die sogenannten „optimalen“ Nährböden, die auch Protein u. Cellulose enthalten, vorgeschlagen, deren Zus. für die Entw. der zu untersuchenden Art in einer gemischten Kultur die günstigste ist. Bei Anwendung der optimalen Nährböden werden viel größere Mengen von anaeroben Cellulosebakterien festgestellt als bei An-

wendung der elektiven Nährböden. Es werden dabei Cellulosebakterien auch in den Fällen festgestellt, in welchen auf den elektiven Nährböden gar keine Cellulosegärung beobachtet wurde. (Микробиология [Mikrobiol.] 18. 215—23. Mai/Juni 1949. Moskau, Akad. der Wiss., Mikrobiol. Inst.) GORDIENKO. 4310

**Maria Brömmelhues**, *Untersuchungen über die Ernährungsansprüche von Bact. dysenteriae Shiga Kruse (Rob. Koch) und Bact. typhi abdominalis unter besonderer Berücksichtigung des Tryptophans, Cystins und Asparagins. Bact. dysenteriae Shiga Kruse (Rob. Koch) u. Bact. typhi abdominalis wachsen auf KOSERSCHER Nährlg. (1,4 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1,0 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2,0 g NaCl, 0,1 g MgSO<sub>4</sub>, 3,0 g Asparagin, 0,1 g Cystin, 0,2 g Tryptophan, 2,0 g Dextrose mit H<sub>2</sub>O auf 900 cm<sup>3</sup> aufgefüllt u. 20 Min. bei 1,2 atü sterilisiert; p<sub>H</sub> 6,8—7,0) besser als auf Fleischwasser-Bouillon unter der Voraussetzung, daß das p<sub>H</sub> der Nährlg. genau eingehalten wird (Optimum: 7,1—7,4). Als günstigste Bruttemp. wurden 30° festgestellt. Tryptophan u. Cystin können nicht als notwendige Wachstoffsstoffe angesehen werden. Asparagin ist zwar eine gute Wirkstoffquelle, kann aber nicht als unbedingt notwendiger Wachstumsfaktor gelten, da es auch durch NH<sub>4</sub>Cl in der Nährlg. ersetzt werden kann. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Original 154. 111—17. 20/7. 1949. Bayer-Farbenfabriken, Werk Wuppertal-Elberfeld, Inst. für experimentelle Pathol. u. Bakteriol.) IRRGANG. 4310*

**Paul Zierz und Werner Eckert**, *Gonokokkenkulturen unter der Einwirkung von Penicillin. Ältere „Laborstämme“ u. frisch isolierte Kulturen wurden verschied. Penicillin (I)-Konz. ausgesetzt u. Plattenwachstum, Färbbarkeit u. mkr. Bild untersucht. Die Gonokokken wurden auf Blutwasser-Agar-Platten, dem verschied. Mengen I zugesetzt worden waren, 24 Stdn. bei 36° bebrütet. I-Konz. von 1:1 Million aufwärts hemmten das Plattenwachstum u. veränderten das mkr. Bild (große Spindel-, Keulen- u. Kugelformen). Auch im Zustande der schwersten I-Schädigung bleibt das gramnegative Verh. bestehen. Neben den veränderten Formen konnten stets einige n., typ. Gonokokken beobachtet werden. Subkulturen von I-Platten mit einem I-Geh. < 1:100000 zeigten innerhalb 24 Stdn. üppiges Wachstum mit n. mkr. Bild. I-Platten mit einer I-Konz. von 1:100000, deren Subkulturen nicht mehr angegangen waren, zeigten nach 14 Tagen junges Wachstum; das mkr. Bild ergab massenhaft n. Gonokokken neben den blaß gefärbten Entartungsformen. Beim Wechsel von Blutwasser-Nährboden auf Ascites-Nährboden zeigten sich ebenfalls alle bei der I-Hemmung beobachteten Degenerationsformen. — Einige sehr gute Mikroaufnahmen sind wiedergegeben. (Arch. Dermatologie Syphilis 187. 590—604. 1949. Heidelberg, Univ., Hautklinik.) IRRGANG. 4320*

**E. F. Gale und A. W. Rodwell**, *Der Aminosäurenstoffwechsel penicillinresistenter Staphylokokken. Der Aminosäuren (I)-Abbau ist bei resistenten u. ihren Elternstämmen ziemlich gleich. Sofern die für Glycin, Serin, Prolin u. Glutaminsäure gefundenen Werte bei den Elternstämmen etwas höher liegen als bei den resistenten, ist dies offenbar auf das langsamere Wachstum der letzteren zurückzuführen. In einzelnen Fällen (Arginin, Lysin) ist die Abbaquote der resistenten Stämme bedeutend größer als die der Elternstämme. Abweichend von der Norm ist das Unvermögen der resistenten Stämme, gebotene I zu speichern u. das Vermögen, alle benötigten I in Anwesenheit von NH<sub>3</sub>, Glucose u. Thiamin zu synthetisieren. Offenbar ist das I-Speichervermögen eine Kompensationsmaßnahme für das Unvermögen, I zu synthetisieren u. umgekehrt. Daß alle I-speichernden, aber nicht synthetisierenden Organismen grampositiv sind, läßt auf Zusammenhänge zwischen Speichervermögen u. Gramkomplex schließen. (J. Bacteriol. 55. 161—67. Febr. 1948. Cambridge, England, Biochem. Labor.) LAUBSCHAT. 4320*

**H. H. Plough und Madelon R. Grimm**, *Umkehr eines Cystein benötigenden Mutanten von Salmonella zur Penicillinempfindlichkeit. Ein durch Röntgenbestrahlung gewonnener Salmonella-Mutant zeigte gegenüber dem Elternstamm ein Unvermögen zur Bldg. gewisser Aminosäuren (I), verbunden mit einer deutlichen Steigerung der Penicillin (II)-Empfindlichkeit, die sich naturgemäß nur in solchen Medien nachweisen ließ, die diese nicht synthetisierbaren I enthielten, da ohne diese der Mutant ohnehin nicht lebensfähig wäre. Die Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der von GALE u. RODWELL (vgl. vorst. Ref.) an Staphylokokken, wo der I-bedürftige Elternstamm II-empfindlich, der I-produzierende Mutant II-unempfindlich ist. Sie beweist, daß das II die I-Assimilation der Mikroorganismen einscheidend zu stören vermag. (Science [New York] 109. 173—74. 18/2. 1949. Amherst Coll., Biol. Labor.) LAUBSCHAT. 4320*

**R. Tulasne**, *Über eine mögliche Entwicklung von Proteus zu Mikrokolonien und infra-mikroskopischen Formen unter Penicillinwirkung. Subletale Penicillin-Gaben geben in Proteus-Kolonien Anlaß zur Bldg. einiger Mikrokolonien aus penicillinresistenten Infra-mikroben, die nach Aufhören der Penicillinwrkg. sich in Proteus zurückverwandeln können. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 289—91. Febr. 1949.) MARSSON. 4320*

Roger Linz, *Über den Mechanismus der Streptomycinwirkung. 1. Mitt. Die Einwirkung des Streptomycins auf Bakterien.* Bei der Analyse der Streptomycin(I)-Wrkg. wurde festgestellt, daß I in einer Menge von 0,1–0,5% an die Bakterien fixiert wird. Diese Anlagerung erfolgt nicht spontan, sondern allmählich u. erreicht nach 4 Stdn. ihren Höhepunkt. Die Größe der von den Bakterien festgehaltenen I-Menge ist abhängig von der I-Konz. in der Lsg. u. der Anzahl der Bakterien. Die Anlagerung wird durch 15% ig. NaCl-Lsg. u. durch Cystin verhindert; durch verd. NaCl-Lsg. (0,9%) u. alkal. Rk. ( $p_H$  9 bis 10) begünstigt. Saure Rk. beeinflusst die Anlagerung nicht. Eine Erhöhung der Salzkonz. löst angelagertes I von den Bakterien ab. Abgetötete Bakterien sind noch in der Lage, I zu fixieren. Die I-Resistenz der Bakterien ist nicht auf eine Veränderung der Fähigkeit der I-Fixation zurückzuführen. Die Aufhebung der I-Bakteriostase durch NaCl oder Cystin ist durch die Behinderung der Fixierung von I an die Bakterien erklärt. Höhere Konzz. von I (5–50  $\gamma/cm^3$ ) vermögen gewisse Bakterien zu agglutinieren. Wirkt eine bakteriostat. I-Konz. länger als 4 Stdn. auf das Bakterium ein (Ps. Aeruginosa R), so ist die eingetretene Stase irreversibel geworden. — Die Unterr. wurden an folgenden Bakterien vorgenommen: *Pseudomonas aeruginosa R*, *Staph. aureus Oxford* (I-Empfindlichkeit in Bouillon: 0,2–0,5 bzw. 1  $\gamma/cm^3$ ), *Klebsiella pneumoniae Friedländer 3 u. Klebsiella 41* (I-Empfindlichkeit in Serum-Glucose-Phenolrot-Nährboden bei ca. 50000 Bakterien/ $cm^3$ , 0,001–0,01  $\gamma/cm^3$ ). — Feste Agar-Nährböden eignen sich zur Testung schwächerer I-Konz. weniger gut als fl., da die Organismen auf festen Nährböden eine geringere I-Empfindlichkeit aufweisen. So zeigte z. B. Ps. aerugin. auf Agar-Nährboden eine I-Empfindlichkeit von 50–100  $\gamma/cm^3$  gegenüber 0,2–0,5  $\gamma/cm^3$  in Bouillon. Es wird ein Antagonismus I:Gelose angenommen. — Testung: Als Nährboden wird entweder peptonisierte Bouillon oder Serum mit Glucose u. Phenolrot-Zusatz (MAY, VOUREKA u. FLEMING) verwendet. Getestet wird nach dem Prinzip der Reihenverdünnung. Das Gesamtv. beträgt 1  $cm^3$ . Die Einsaat des Testorganismus ist nach Tunlichkeit zu standardisieren, da die bakteriostat. Dosis von I durch die Anzahl der eingepfimpften Bakterien mitbestimmt wird. (Ann. Inst. Pasteur 76. 250–62. März 1949. Bruxelles, Univ. Libre, Labor. de Bact. et Hôpital Univ. Saint Pierre, Labor. de Biol. Clinique.)

IRRGANG. 4320

J. Solomidès und E. Bourland, *Über eine hochaktive, hydrolabile Form der p-Aminosalicylsäure und deren Schutzsubstanzen.* Die Hemmwrg. von p-aminosalicylsaurem Na (I) gegen Tuberkelbacillen hängt u. a. von der Konz. der verwendeten I-Lsg. ab. Bei Anwendung höherer Konzz. (1:30) wurden Bakteriostasewerte in der Größenordnung von  $10^{-9}$  festgestellt, während bei Anwendung verd. Lsgg. (1:100) nur Hemmwerte in der Größenordnung von  $10^{-7}$  beobachtet werden konnten. In den konz. Lsgg. wird die Existenz einer hochwirksamen (hydrolabilen) Form von I angenommen, die bei der Verdünnung mit W. in eine unwirksamere (hydrostabile) Form übergeht. Da bei der Verdünnung der konz. (die aktivere Form enthaltenden) Lsgg. mit SAUTON-Nährlsg. unter Zugabe von Pferdeserum keine Verminderung der Aktivität eintritt, wird angenommen, daß in diesem Milieu Verb. vorhanden sind, welche als Schutzstoffe für die akt. hydrolabile Form von I wirken. Als eine im SAUTON-Milieu enthaltene Verb. mit einer derartigen Schutzwrg. wurde ammoniakal. Eisencitrat erkannt. Der eigentliche Schutzstoff ist jedoch die Citronensäure, bzw. deren Salze, die in Konz. von 1:100 bis 1:1000 den konz. I-Lsgg. zugesetzt, bei der Verdünnung mit H<sub>2</sub>O, deren Aktivität erhält. Man ist damit in die Lage versetzt, verd. Lsgg. von I zu injizieren, wobei die hochakt. hydrolabile Form erhalten bleibt. Zur Erklärung des mitgeteilten Verh. werden Beobachtungen herangezogen, die am Glycerin gemacht wurden, das mit W. verd., seine tox. Eigg. völlig verliert, während durch Verdünnung mit Serum diese nicht verändert werden. Für I wurde als Arbeitshypothese angenommen, daß durch Rk. der OH-Gruppen sich polymere Verb. bilden, die hochakt. u. hydrolabil sind u. die durch Rk. mit anderen organ. Substanzen (z. B. Citronensäure) in hydrostabile Formen übergehen können. (Ann. Inst. Pasteur 76. 245–49. März 1949.)

IRRGANG. 4320

R. Wahl und L. Blum-Emerique, *Reinigung und Konzentrierung von Bakteriophagen. 2. Mitt. Alkoholfällung und Wiederauflösung der Phagen. — Verschiedene Versuche. Lsgg. von Phagen (C<sub>16</sub>) aus Kulturen des B. paradysenteriae Flexner Y, 6 R konnten weitgehend gereinigt u. konz. werden über folgende Etappen: Fällung des I.sats mit Ca-Phosphat, Dialyse, Fällung der Phagen mit A. u. Wiederauflsg. u. it einer eingestellten Pufferlsg.: hierbei wurden durch schrittweise Kontrolle von Titer, Reinheitsgrad u. Ausbeute die optimalen Arbeitsbedingungen hinsichtlich Temp., Konz. des A.,  $p_H$ -Wert, Endvol. u. Vermeidung der Inaktivierung festgestellt. Vergleichende Verff., wie Methanolfällung, Alkoholfällung, Reinigung durch konz. Phosphatlsgg. mit verschied.  $p_H$ , Trypsinverdauung u. Ultrafiltration, gaben keine gleichwertigen Resultate. Eine quantitative*

Fällung u. Wiederaufslg. der Phagen bei guten Ausbeuten erhält man nur bei durch Ca-Phosphat u. Dialyse vorgereinigten Lsgg., Fällung mit 50 cm<sup>3</sup> A. (95% ig) je 100 cm<sup>3</sup> Lsg. bei -15° u. Pufferung bei p<sub>H</sub> 4,49. Die Mikrobenproteide bleiben zum Teil gelöst im verd. A., ein anderer, mitgefällter Teil, bleibt beim Wiederauflösen ungelöst zurück. Die auf 1/10—1/90 des Anfangsvol. konz. Endlsg. der Phagen ist eine bläuliche, opalescente, fluorezierende Fl. mit einem Reinheitsindex (Verhältnis des Proteid-N<sub>2</sub> zur Zahl der Phagen × 10<sup>10</sup>) von ca. 1,6 bei einem für eine reine, nur akt. Phagen enthaltene Lsg. berechneten Wert von 0,2, d. h. 12,5% des durch Trichloressigsäure fällbaren N<sub>2</sub> entspricht akt. Phagen. (Ann. Inst. Pasteur 76. 103—21. Febr. 1949.) SCHULENBURG. 4321

K. W. Clauberg, *Aktuelle Probleme der angewandten Immunitätswissenschaft*. (Naturwiss. Rdsch. 2. 21—24. Jan. 1949. Berlin.) E. BRANDT. 4370

Gertrud Müller, *Untersuchungen über die hämolytischen und die bindungsfähigen Eigenschaften konservierter Komplemente*. Komplement aus Meerschweinenserum wurde nach verschied. Verf. konserviert. Die von WITTE (vgl. C. 1940. II. 2172) beschriebene Meth. führt zu Präpp., welche auch gegen Tempp. von 37° relativ unempfindlich sind. Alle geprüften Verf. vermögen die hämolyt. u. bindungsfähigen Eigg. ca. 16 Wochen zu erhalten. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 106. 65—76. 1/3. 1949. Hamburg, Hygien. Inst.) JUNG. 4371

Richard Meyer, *Zur Fehlergröße des serologischen Fleckfiebernachweisverfahrens (Weil-Felix-Reaktion)*. 1. Mitt. Eine Reihe gebräuchlicher Antigenzubereitungen: Proteus X19, OX19 u. OX19-Trockendiagnosticum nach EYER u. ROHRMANN wurden auf ihren Titer untersucht, wobei die letztgenannten Zubereitungen am konstantesten sind. Agglutinationstiter T eines Serums bei Prüfung gegen verschied. Antigenpräpp. u. Keimdicke D des speziellen Antigens sind durch die Beziehung TD = konstant verknüpft. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 106. 89—110. 15/4. 1949. Aurich, Med. Unters.-Amt.) JUNG. 4371

Richard Meyer, *Zur Fehlergröße des serologischen Fleckfiebernachweisverfahrens (Weil-Felix-Reaktion)*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei künstlichem Licht können höhere Agglutinationstiterwerte abgelesen werden als bei Tageslicht. Entsprechende Korrekturen der Beleuchtung vermögen dies auszugleichen. — Da die Agglutinations-Rk. nach 2 u. auch nicht ganz nach 24 Stdn. beendet ist, wird vorgeschlagen, nach 2 Stdn. (Erkennung von Seren mit hohem Titer) u. endgültig nach 15—18 Stdn. abzulesen. — Es gibt eine günstigste Antigendichte, welche stets als Gebrauchsdichte verwandt werden soll. — Der Titer ist temperaturabhängig bzw. die Agglutination verläuft bei 10° erheblich langsamer als bei 37°, so daß Ablesung nach 2 Stdn. erhebliche Differenzen geben kann. Formalin (0,1—0,5%), Trikresol (0,2%), Chinosol (0,5%), Phenol (0,5%) u. BIEN-sches Diagnosticum als Zusatz beeinflussen sämtlich den Titer ungünstig, alle auf diese Weise hergestellten Dauerdiagnostica sind dem Antigen aus vakuumgetrockneten Bakterien unterlegen. Fleckfieber-Folien-Test (FFT) ist zur Titerabschätzung nicht sicher. — Paradoxe Agglutination wurde bei Verwendung nativen Serums nie beobachtet. Thermolabile hemmende Stoffe im Serum sind unter den üblichen Versuchsbedingungen ebenfalls ohne Einfluß. Ebenso können Titterschwankungen des Serums nicht auf p<sub>H</sub>-Verschiebungen bezogen werden. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 106. 212—32. 30/5. 1949.) JUNG. 4371

P. Mercier und J. Pillet, *Über die Normung der Dosier- und Kontrollmethoden von Staphylokokkenantoxin*. Die Meth. der Prüfung u. Normung des Staphylokokkenantoxins (I) durch die zeitraubende Best. der Antigenwrkg. nach subcutaner Injektion bei Meerschweinchen u. Kaninchen ohne natürliche Immunität wird ergänzt durch Feststellung der kombinierten Wrkg. von I u. dem spezif. Antitoxin in vitro nach folgendem Vorgang: Zu je 1 cm<sup>3</sup> Antitoxin = 2 antitox. Einheiten fügt man steigende Mengen (0,07, 0,10, 0,12, 0,15 cm<sup>3</sup>) des zu prüfenden I, füllt mit physiol. Lsg. auf 2 cm<sup>3</sup> auf, mischt, setzt 1 Tropfen einer vorbehandelten Aufschwemmung roter Blutkörperchen vom Kaninchen u. danach eine im Vgl. zu der kombinierten hämolyt. Dose etwas geringere Toxinmenge hinzu, mischt wieder u. hält 1 Stde. auf 37°. Nach 1 Stde. wird die Rk. festgestellt u. die kombinierte Wrkg. als Funktion der kleinsten I-Menge ausgedrückt, die in der Mischung eine totale Hämolyse zuläßt. — Zur Kontrolle von I werden 3 Proben, rein u. auf 1/3 u. 1/10 verd., wie vorst. mit roten Blutkörperchen versetzt u. bebrütet. Es darf keine Hämolyse eintreten. Auf dermonekrot. Wrkg. wird an den enthaarten Flanken eines Kaninchens durch intra- u. subcutane Injektion von 1 bzw. 4 cm<sup>3</sup> I geprüft. Bis zu 6 Tagen dürfen keine Ödeme oder gar Nekrosen auftreten. An 2 weiteren Kaninchen wird die letale Wrkg. durch intravenöse Injektion von 2 cm<sup>3</sup>/kg Tier untersucht; die Tiere dürfen vor dem 4. Tag nicht eingehen. (Ann. Inst. Pasteur 76. 133—86. Febr. 1949.) SCHULENBURG. 4371

**Georg Henneberg und Lieselotte Grütznier, Grippevirusfiltration durch Membranfilter.** Membranfilter der MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT GÖTTINGEN, SARTORIUSWERKE eignen sich zur Sterilfiltration von Viren. Mit dem Membranfilter 10 wurden bei Grippevirus gute Ergebnisse erzielt. Die Filtrationsverluste betragen bei Filter 10 50—85%. Bei Verwendung des Filters 30 treten infolge der verschied. Größenverhältnisse bei der Filtration der Virus a-Allantois-Fl. geringere Verluste auf als bei der b-Type. An Stelle der Konzentrierung des Grippevirus durch Adsorption an Hühner-Erythrocyten wird eine Anreicherungs-meth. an Ultrafeinfiltern Nr. 3, 5 u. 12 beschrieben. Möglichkeiten u. Methoden zur Isolierung von Viren an Membranfiltern werden besprochen. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankh., Hyg., Abt. I. Original 154. 94—98. 20/7. 1949. Berlin, Robert-Koch-Inst., Virusabt.)

IRRGANG. 4374

**R. Bleiling, Die biologische Infektionsabwehr des menschlichen Körpers (zugleich eine Einführung in die theoretische und praktische Immunitätslehre und die Serodiagnostik).** 2., erg. Aufl. Wien: Franz Deuticke. 1948. (216 S.) DM 13,—.

**Kurt Killan, Die Wirkung von Kalkstickstoff auf pathogene Bakterien.** (85 gez. Bl. m. Tab.) 4<sup>o</sup> (Maschnehschr.) Gießen, Veterinärmed. F., Diss. v. 7/1. 1949.

**Christian van Marwyk, Penicillin und Mikroorganismen unter besonderer Berücksichtigung des Resistenzproblems.** Münster (Westf.): Aschendorff. 1949. (139 S.) 8<sup>o</sup> = Schriftenreihe aus dem hygienischen Institut und dem Staatsinstitut für Staublungenforschung und Gewerbehygiene an der westfälischen Landesuniversität Münster (Westf.). H. 4. DM 9,—.

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

**L. W. Michailowa, Über den Stoffwechsel von Pflanzen nach der Jarowisierung.** Die reichlich mit Nährstoffen versorgten u. ununterbrochen belichteten 60 Tage alten Kopfkohlpflanzen zeigten nach der 60-Tage-Jarowisation bei 0 bis —8<sup>o</sup> eine Verminderung des Geh. an Mono- u. Disacchariden (bei letzteren auf 1/3), die schlecht versorgten Pflanzen mit Kurztagbelichtung (8 Stdn.) nahezu Verdoppelung des Gesamtzuckergeh. (vor der Jarowisation kein Disaccharid). In derselben Zeit hatte sich der Zuckergeh. der Kontrollpflanzen der 1. Serie verdoppelt, der 2. Serie verdreifacht. N- u. Eiweißgeh. der gekühlten Pflanzen waren erhöht, die Aktivität der Peroxydase gesteigert, der Katalase u. Amylase verringert. In einem 2. Vers. wurden 60 Tage alte Kohl u. dessen Samen 80 Tage bei 0 bis +8<sup>o</sup> u. 20 Tage alte Mairübe u. Winterweizen u. deren Samen 60 Tage bei 0 bis +3<sup>o</sup> jarowisiert. Jarowisierte Kohlpflanze enthielt 61,1%, Weizen 54,3% u. Mairübe 30,7% der in dieser Zeit in den Kontrollpflanzen aufgespeicherten Zucker. Der N-Geh. war bei Kohl auf 237,3%, bei Weizen auf 114,4% gestiegen. Die Peroxydase zeigt nach der Jarowisation erhöhte, die Invertase verminderte Aktivität. Die jarowisierten Weizenkörner zeigten dieselben Veränderungen der biochem. Kennzahlen wie die jarowisierten Pflanzen. Der nicht jarowisierte Samen von Mairübe u. Kohl zeigte ein von den Pflanzen verschied. Verhalten. Der Geh. an Zucker war erhöht, an N unverändert, an Fetten vermindert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 64. 857—60. 21/2. 1949. Keller-Labor. für Evolut.-Ökologie.) LEBTAG. 4460

**G. W. Porutzki, Einfluß von Purinbasen auf die Stickstoffassimilation von Erbsenpflanzen.** Die Adenylsäure (I) ist ein Coenzym verschied. Fermente. Ihre Wrkg. wird durch die Anwesenheit physiol. akt. Substanzen verändert, bes. ihre Wrkg. auf die N-Assimilation der Knöllchenbakterien. Zur Unters. dieser Frage wurden Erbsen teils mit einem Gemisch von Lsgg. von I u. Indol-3-essigsäure, zum Teil mit I allein behandelt u. mit Bakterienkulturen geimpft. Es ergaben sich Unterschiede in der Chlorophyllbildg. infolge verschied. Aufnahme des atmosphär. N durch die verschied. behandelten Pflanzen. Bei der ersten Behandlung war der N-Geh. in den Knöllchen nur am Anfang der Entw. größer als in der grünen Pflanze, während sich das Verhältnis im Verlaufe der Vegetationszeit stark verschob. Bei der zweiten Variante blieb der N-Geh. in den Knöllchen bis zum Ende der Vegetationszeit höher. Der Geh. an Wuchsstoffen war bei der ersten Variante in den Knöllchen niedriger als in der Pflanze, während dies bei der zweiten Variante während der ganzen Vegetationszeit umgekehrt war. Bei der zweiten Variante erfolgte die Bldg. von Grünmasse langsamer; die Knöllchenmenge u. Knöllchengröße war dagegen größer als bei der ersten Variante. Bei der Behandlung der Samen mit I fiel im Verlauf der Vegetationszeit die N-Bindung, während dies bei der gleichzeitigen Behandlung mit I u. Indol-3-essigsäure nicht der Fall war. Bemerkenswerte Unterschiede im N-Geh. der Pflanzen konnten nach einer 2monatigen Vegetationszeit nicht festgestellt werden. (Доклады Академии Наук СССР. [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 64. 103—06. 1/1. 1949. Inst. für Pflanzenphysiol. u. Agrikulturchem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

JACOB. 4460

**W. A. Brilliant, Einfluß einer vorhergehenden Verdunklung auf die Photosynthese von höheren und niederen Wasserpflanzen.** Für je 5 höhere u. niedere Wasserpflanzen

wurde die Intensität der Photosynth. bei ca. 14000 u. 1500 HK nach 12std. Belichtung von 300 Watt in 25–30 cm-Abstand oder Verdunkelung ermittelt. In allen Fällen war die Photosynth. nach der Verdunkelung größer. Die niederen Pflanzen reagierten auf die Verdunkelung heftiger als die höheren. Die Algen zeigen eine intensivere Photosynth. als die Blütenpflanzen. Während *Amblistegium riparium* trotz seiner Blattstengelstruktur auf die Verdunkelung mit einer 88% ig. Steigerung der Photosynth. reagierte, erreichte sie bei Laichkraut mit entblättertem Stengel nur 5%. Unabhängig von der anatom. morpholog. Struktur sind die Versuchspflanzen in 2 Gruppen einzugliedern. Die Einteilung wird nicht durch die Vorstellungen von KOSTYTSCHEW u. SSOLDATENKOW erschöpft, wonach die Photosynth. in erster Linie durch Anhäufung u. Verbrauch der Assimilate bestimmt wird. Es sollen Vers. über den Einfl. der Kohlenhydraternahrung folgen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 397–400. 21/1. 1949. Akad. der Wiss., Komarow-Inst. für Botanik.) LEBTAG. 4460

M. Ja. Schkolnik, N. A. Makarowa und M. M. Steklowa, *Über den Einfluß der Spurenelemente auf die Erhöhung der Salzfestigkeit von Pflanzen und über seine Ursache.* Die Spurenelemente führen zu einer Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen hohe Salzkonzentrationen. Sie erhöhen den Geh. an osmot. organ. Material (Zuckerarten), was zu einer Verbesserung der Wasserversorgung führt u. die Stabilität der Plasmakoll. erhöht. Sie halten unter ungünstigen Bedingungen der Umgebung die Synth. von Kohlenhydraten auf einem hohen Niveau. Sie vermindern den Eintritt von Salzen in die Zelle, sie haben eine direkte Wrkg. auf die Biokoll. u. korrigieren die durch hohe Salzkonz. hervorgerufenen Störungen des physikal.-chem. Zustandes der Kolloide. (Ботанический Журнал [Bot. J.] 34. 85–94. Jan./Febr. 1949.) JACOB. 4470

L. A. Sujew, *Einfluß verschiedener Niveaus der Phosphaternahrung auf die Entwicklung junger Pflanzen.* In der Anfangsperiode des Wachstums benötigen die Pflanzen eine erhöhte Versorgung mit *Phosphorsäure* (I). Die Bldg. von Trockensubstanz u. bes. von Trockensubstanz der Bestockungstriebtriebe wird wesentlich erhöht. Bei erhöhter I-Versorgung der jungen Pflanzen erhöht sich in ihren Blättern nicht nur die Fraktion der organ. I, sondern auch die Fraktionen der organ. Phosphorverb.: der Phosphatide, Nucleoproteide u. lösl. Phosphorverbindungen. Es wird ein direkter Zusammenhang zwischen der Fähigkeit der Blätter zur Anhäufung von Zuckerarten u. ihrem Geh. an Eiweißphosphor beobachtet. Verstärkte Phosphorernährung während der Anfangsperiode verbessert die Formbldg. der Pflanze, kann aber in den späteren Perioden ungünstig sein, so daß der Anfangseffekt im Ertrag nicht zum Ausdruck kommt. (Почвоведение [Bodenkunde] 1949. 157–60. März.) JACOB. 4470

A. A. Kornilow, *Das Blühen von Perilla bei kontinuierlicher Beleuchtung.* *Perilla ocymoides* wurde bei ununterbrochener Belichtung während der ganzen Wachstumsperiode (5–7 Monate) im Treibhaus zur reichen Blüte gebracht. Das positive Ergebnis war die Folge der langen Versuchszeit u. des Stillstandes im Wachstum der vegetativen M. infolge der allmählichen Verschlechterung der Mineralversorgung u. der begrenzten Wasserzufuhr. Die Keimung erfolgte bei kontinuierlicher Belichtung ungleichmäßig u. zögernd, die Pflanzen waren gut entwickelt. Das Wachstum wurde durch einseitige N-Gaben gehemmt, durch gleichzeitige P- u. N-Düngung beschleunigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 401–03. 21/1. 1949. Karaganda, Landwirtsch. Vers.-Station.) LEBTAG. 4480

D. R. Hoagland, *Inorganic Plant Nutrition.* London: Chronica Botanica Co., Dawson. 1948. (177 S.)

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

L. R. Broster, *Steroidstoffwechsel und Vorderlappen.* Vf. findet nach einseitiger Adrenalectomie im Durchschnitt einen Abfall der Tagesausscheidung an *17-Ketosteroiden* bei geheilten Fällen um 61%, bei gebesserten um 48% u. bei unveränderten um 44,5%. Diese Verminderung der Steroidausscheidung findet sich in ähnlicher Weise nach bilateraler präfrontaler Leukotomie. (Brit. med. J. 1949. I. 74–75. 8. Jan.)

DYRENFURTH. 4559

A. Jost, F. F. Morel und M. Marois, *Vorläufige Angaben über die Fixierung von radioaktivem Jod <sup>131</sup>J durch die fötale Kaninchenschilddrüse.* Die fötale Schilddrüse des Kaninchens fixiert in 1 Stde. in den Abdominalraum gespritztes J; es ist nachweisbar im Alter von 20 Tagen; die Konz. steigt an nach 22 Lebenstagen, wenn die Schilddrüsenbläschen zahlreicher sind u. Koll. enthalten. Nach 24 Stdn. ist das J prakt. ausgeschieden. Decapitierte Foeten fixierten weniger J als die Vergleichstiere vom selben Wurf. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 142–45. Febr. 1949.)

MARSSON. 4562

Henry C. Blount jr. und Willie W. Smith, *Einfluß von Schilddrüsensubstanz und Thiouracil auf röntgenbestrahlte Mäuse*. Vff. bestimmten den Einfl. der *Strahlenschädigung* auf die Sterblichkeit in 3 Mäusegruppen, von denen die 1. zusätzlich mit getrockneter *Schilddrüse* (I), die 2. mit n. Grunddiät, die 3. mit zusätzlichem *Thiouracil* (II) vor der Bestrahlung gefüttert war. Die Sterblichkeit bei 1. betrug 54,8%, bei 2. 15,6%, bei 3. 9,4%. Der hohe Anteil bei 1. scheint mehr auf Erhöhung des Stoffwechsels als der Körpertemp. durch I zurückzuführen zu sein. Der O<sub>2</sub>-Verbrauch nach ca. 1 Woche Versuchsdiät vor der Bestrahlung lag bei 1. 40%, bei 3. 6% über dem n. Wert. Die Körpertemp. wurde durch I nur wenig erhöht (38,5° gegen 37,2° bei II). (Science [New York] 109. 83—84. 28/1. 1949. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) SCHULENBURG. 4562

H. Siegel und H. Schwarz, *Positive Methylalkohol-Reaktionen im Gewebe eines jungen, im diabetischen Koma verstorbenen Mädchens*. Das Wasserdampfdestillat des Gehirns eines an Diabetes mellitus mit Acidose u. Koma verstorbenen Mädchens ergab colorimetr. Rkk., wie sie durch *Methanol* verursacht werden. (J. Amer. med. Assoc. 141. 194. 17/9. 1949.) MARSSON. 4564

L. Weissbecker, *Kobalt und Blutfarbstoff*. Unter Co-Behandlung wurde festgestellt, daß bei steigenden, colorimetr. bestimmten *Hämoglobin*-Werten die O<sub>2</sub>-Bindungsfähigkeit laufend bis auf ca. 20% abnahm. Da ferner der Co-Geh. im Erythrocyten laufend zunimmt, wird die Bldg. eines abartigen Hämoglobins angenommen, in welchem das Fe durch Co ersetzt sei u. welches infolgedessen die Fähigkeit zur O<sub>2</sub>-Bindung nicht besitzt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 446—48. 1949. Freiburg, Univ., Med. Klinik.) JUNG. 4572

Perry W. Gilbert und Charles F. Bond, *Vergleich des Hämoglobins und der roten Blutzellen von Vertretern der tauchenden und paddelnden Enten*. Weder der Hämoglobin-Geh. des Blutes noch die Zahl der roten Blutkörperchen sind bei Enten von der bevorzugten Lokomotionsart unter oder über W. abhängig. (Science [New York] 109. 36—37. 14/1. 1949. Cornell Univ., Dep. of Zool.) JUNG. 4572

F. Jung, *Alter, hämolytische Resistenz und Methämoglobingehalt der Erythrocyten*. Der *Methämoglobin* (I)-Geh. der Einzelzellen einer Blutprobe ist verschied. groß, wie aus dem Verlauf der *KClO<sub>3</sub>*-Einw. u. durch Fraktionierung mittels osmot. Hämolyse belegt werden kann. Die Ursache dürften Differenzen der Fermentaktivität der einzelnen Zellen sein, welche man aus dem Verlauf der I-Rückbildg. ableiten kann. Geschädigte Zellen besitzen eine verminderte Rückbildungsaktivität, die Schädigung wurde durch *Dinitrobenzol*-Vergiftung erreicht. Differenzen des I-Geh. bzw. der zugrundeliegenden Fermentaktivität dürften Altersdifferenzen der Einzelzellen darstellen. Wiederholt entblutete Tiere zeigen nämlich einen red. n. Geh. an I in ihren Zellen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 454—55. 1949. Würzburg.) JUNG. 4573

Nancy S. Conway, A. Ian L. Maitland und J. Basil Rennie, *Die Citratausscheidung im Harn bei Patienten mit Nierensteinen*. Man hatte angenommen, daß ungenügende *Citrat* (I)-Ausscheidung der Niere bei der Bldg. von Nierensteinen eine wesentliche Rolle spielt. Dies wird nicht bestätigt, sondern jede größere Verminderung des Harn-I wird nur auf Infektion der Harnwege zurückgeführt. Beweise: 1. Bei 7 Patienten mit Steinen u. sterilem Harnweg war der durchschnittliche I-Geh. mit dem der Kontrollverss. vergleichbar. 2. Bei 7 Patienten mit Steinen, zugleich mit Infektion, wurde weniger I als n. im Harn gefunden. 3. Verss. in vitro ergaben, daß bei dieser letzteren Gruppe I teilweise durch *E. coli* zerstört wurde, obwohl mit KOSERS Medium diese Spaltwrkg. nicht zu entdecken war. — Hypercalcinurie lag nicht vor u. das p<sub>H</sub> war, außer in den Fällen mit Infektion, normal. (Brit. J. Urol. 21. 30—38. März 1949. Glasgow, Univ., Gardiner Inst. of Med., u. Western Infirmary, Dep. of Urol.) MARSSON. 4577

A. Scheunert, *Vitaminfragen: Folsäure, Darmflora, Vitaminbedarf*. Übersichtsbericht über die Bedeutung der *Folsäure*-Gruppe in Beziehung zur Darmflora u. zum Vitaminbedarf von veterinärmedizin. Standpunkt aus. (Mh. Veterinärmed. 4. 101—06. Juni 1949. Potsdam-Rehrbrücke, Anst. f. Vitaminforsch. u. Vitaminprüfung.) SCHORMÜLLER. 4587

J. Kimmig und R. Wehrmann, *Untersuchungen über den Einfluß der Folsäure auf die chemotherapeutische Wirkung der Sulfanilamide im Kultur- und im Tierversuch*. Um die Richtigkeit der Theorie von TSCHECHE, wonach durch die *Sulfonamide* die Synth. der *Folsäure* (I) gehemmt werde, indem der Pterinaldehyd statt mit der p-Aminobenzoesäure mit der paraständigen Aminogruppe der Sulfonamide reagiere, wurde von Vff. der Einfl. von I auf die Wrkg. einzelner Sulfonamide in Kulturverss. an Gonokokken geprüft, außerdem eine Prüfung in vivo bei der ARONSON-Sepsis der weißen Maus durchgeführt. Aus Verss. mit I u. Sulfonamiden (*Globucid*, *Irgafen*) geht hervor, daß für die erwähnten Fälle die Hypothese von TSCHECHE keine Gültigkeit hat. Inwieweit die Wrkg. der Sulfonamide mit I u. ihr verwandten Verbh. zusammenhängt, bedarf noch der Klärung durch weitere Versuche. (Arch. Dermatologie Syphilis 187. 586—89. 1949. Heidelberg, Univ.-Hautklinik.) SCHORMÜLLER. 4587

C. D. Govan jr. und Harry H. Gordon, *Die Wirkung von Pteroylglutaminsäure auf den Stoffwechsel aromatischer Aminosäuren bei Frühgeborenen*. 10 Frühgeborene, die mit Kuhmilchgemischen ernährt wurden, erhielten täglich Pteroylglutaminsäure (I), jedoch kein Vitamin C (II). Im 24-Stdn.-Harn wurde der Geh. an *Oxyphenylderiv.* (III) bestimmt. Alle 10 Kinder schieden vor der Verabreichung von I beträchtliche Mengen an „Tyrosyl“ aus. Bei 4 Kindern bewirkte Zufuhr von I einen ausgesprochenen Rückgang der „Tyrosyl“-Ausscheidung, der bei den einzelnen Patienten je nach Menge u. Applikationsart der I verschied. war. Bei den übrigen 6 Kindern war I ohne Wrkg., die Wrkg. trat jedoch bei 5 dieser Fälle nach Zufuhr von III unter prompter Senkung der II ein. Die Bedingungen, unter denen I bei Frühgeborenen wirksam ist oder nicht, sollen in weiteren Unters. festgelegt werden. (Science [New York] 109. 332—33. 1/4. 1949. Denver, Univ. of Colorado Med. Center, Dep. of Pediatrics and Biochem.) SCHORMÜLLER. 4582

Edgar Jones, William J. Darby und John R. Trotter, *Behandlung von perniziöser Anämie und verwandten Anämien mit Vitamin B<sub>12</sub>*. Vitamin B<sub>12</sub>, eine rote, kristalline Substanz aus Leber, hat seine optimale blutbildende Wrkg. in Tagesdosen von 3,0 µg u. erzeugt bei perniziöser Anämie auch einen Rückgang der fäkalen *Urobilinogen*-Ausscheidung. (Blood, J. Hematol. 4. 827—44. Juli 1949. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., School of Med., Dep. of Med. and Biochem., u. Little Rock, Ark., Univ. of Arkansas, School of Med., Dep. of Biochem.) MARSSON. 4587

Lowell A. Erf und Bruce Wimer, *Vergleich von Vitamin B<sub>12</sub> aus der Leber und aus Streptomyces griseus bei der Behandlung der perniziösen Anämie*. Vitamin B<sub>12</sub> (I) ist das wirksame Agens bei der Lebertherapie der perniziösen Anämie. Es ist ein Co-haltiger Komplex von charakterist. Purpurfärbung u. beweist die Bedeutung von Co als Spurenelement in der Ernährung. (Andere Co-Verbb. sind aber wirkungslos.) I läßt sich auch aus *Streptomyces griseus* gewinnen, doch war die Wrkg. hier meist geringer. (Blood, J. Hematol. 4. 845—62. Juli 1949.) MARSSON. 4587

H. A. Heinsen, *Vitamin E und Kohlenhydratstoffwechsel*. 1. Mitt. *Regulation des Kohlenhydratstoffwechsels unter Vitamin E bei diencephalo-hypophysärer Insuffizienz*. Vitamin E wirkt über die Hypophyse regulierend auf den Wasserhaushalt. Es mobilisiert das Leberglykogen, senkt den Blutzucker u. stimuliert das diencephalo-hypophysäre Syst., bes. den Hypophysenvorderlappen. Durch Anregung der hier befindlichen Zellen des Kohlenhydratstoffwechsels kommt es zu vermehrter Absonderung der „kontra-insulären Faktoren“ u. des adrenalotropen Hormons. (Dtsch. med. Wschr. 74. 908—12. 29/7. 1949.) MARSSON. 4587

A. J. Guerillot-Vinet, J. Guerillot und A. Richer, *Der Vergleich der Wirkung einiger Chinonderivate und K-Vitamine auf das Wachstum von Fusarium solani*. Während 1,4-Naphthochinon u. 2-Oxy-1,4-Naphthochinon nur eine schwache Hemmwrgk. auf das Wachstum von *Fusarium solani* entfalten, sind eine Reihe anderer Naphthochinonderiv. ausgesprochene Hemmstoffe. Starke Hemmwrgk. wurde durch folgende Verbb. beobachtet: 2-Methyl-1,4-naphthochinon (I), 2-Methoxy-1,4-naphthochinon (II), 2-Chlor-1,4-naphthochinon (III), 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (IV), Vitamin K<sub>5</sub> (V), Vitamin K<sub>6</sub> (VI). — Die stärkste Hemmwrgk. entfaltet II, die auch durch Tageslichteinw. nicht abgeschwächt wird. Die schwächste Wrkg. zeigt I, während III, IV, V u. VI in ihrer Hemmwrgk. einander gleichwertig sind. — Die Hemmwrgk. der Naphthochinone wird durch Stoffe aufgehoben, die Vitamin K-Wrgk. haben, auch wenn diese selbst allein eine Hemmwrgk. ausüben. So wurde z. B. die Hemmzone von 5 γ II durch Zugabe von 0,5 γ VI von *Fusarium solani* überwuchert. — Verbb. mit Vitamin K-Wrgk. zeigen auch in größeren Verdünnungen keine wachstumsfördernden Wirkungen auf *Fus. solani*. Eine Erklärung für den Antagonismus zwischen Naphthochinonen u. Verbb. mit Vitamin K-Wrgk. steht noch aus. — Die Testung erfolgte auf PETRI-Schalen mit CZAPEK-Agar, die mit Conidien von *Fusarium solani* angeimpft u. 16 Stdn. bei 25° bebrütet wurden, bis ein dünnes Mycel die gesamte Agar-Fläche bedeckte. Nun wurden Filterpapierscheiben (Durchmesser 6 mm) mit einer Lsg. des zu untersuchenden Stoffes (Lsg. in Pyridin oder Aceton u. Verdünnung mit H<sub>2</sub>O) getränkt. Die aufgenommene Flüssigkeitsmenge betrug ca. 0,01 cm<sup>3</sup>. Die Scheiben wurden auf den Agar gelegt u. weiter bebrütet. Nach 24 Stdn. wurde der Durchmesser des klaren Hofes um die Filterscheiben (Lyse des Mycels) ausgemessen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 48—52. Jan. 1949. Grignon, Ecole nat. d'agric.) IRRGANG. 4587

Max Hess, Rudolf Kopf und Arnold Loeser, *Mangelercheinungen bei einseitiger Ernährung mit Steckrüben (Napobrassica [L.] Peterm. Subvar. Rutabaya)*. Einseitige Ernährung mit rohen Steckrüben führt bei Meerschweinchen zu Erhöhung der Sterblichkeit, Gewichtsstillstand, vorübergehender Abnahme des Stoffwechsels u. Aktivierung der Schilddrüse. Nach Kochen der Steckrüben steigt die Mortalität, die Stoffwechselsenkung

ist eine dauernde, die Schilddrüse ist nicht mehr aktiviert. Für Tiere, die zu biol. Versuchszwecken dienen, ist daher eine solche Kost ungeeignet. (Klin. Wschr. 27. 164—66. 1/3. 1949. Münster i. W., Univ., Pharmakol. Inst.) MARSSON. 4596

**Karl Heinz Hoffmann**, *Eiweißmangelnährschäden und ihre Bekämpfung*. Übersicht über die Bedeutung der einzelnen *Aminosäuren*, die Einteilung in *Eiweiß-Mangelschäden* u. *Eiweißmangelkrankheiten* im Hinblick auf Alter, Arbeit u. Geschlecht. Die einzelnen *Eiweißpräpp.* u. ihre Anwendung werden angeführt. — Literaturangaben. (*Eiweiß-Forsch.* 1. 97—111. 1948. Türkenfeld.) KUNZMANN. 4596

**Horst Liebich**, *Über eine Kombination von Hefe und Milcheiweiß*. *Eiweißmangelkrankungen*, *Eiweißprodd.* u. *biol. Eiweißsynth.* werden besprochen u. auf ein *Eiweißpräp.* „*Hefipur*“ (HEVIFERM LABOR., Hamburg) wird hingewiesen, das aus *Milch u. Hefeeiweiß* besteht, 0,2% *Cystin* enthält u. dem tier. *Eiweiß* nicht nachsteht. (*Eiweiß-Forsch.* 1. 114—19. 1948. Ütersen.) KUNZMANN. 4596

**Julius Koch**, *Über die Bedeutung des Schwefels im Stoffwechsel*. Vf. weist auf die Bedeutung des Schwefels als wichtigen Bestandteil einiger nicht enzymat. Redoxsysteme hin. In der Kette der vielfältigen Oxydoreduktions-Rkk. kommen die schwefelhaltigen Redoxsysteme meist mit den Nährstoffen direkt in Berührung. Der Einfl. des *Glutathions* als Zellatmungshilfsstoff, die Rolle von *Cystin* u. *Methionin* bei *Eiweißmangelkrankheiten* u. bei der *Synth. von Albuminen u. Globulinen*, die Wrkg. des *Cystins* beim Wachstum, *Fettstoffwechsel* sowie bei *Entgiftungsvorgängen*, bes. des *Cyans*, werden erläutert. Desgleichen werden die Aufgaben der schwefelhaltigen *Vitamine B<sub>1</sub>* u. *H* für den *Kohlenhydratstoffwechsel* sowie die Bedeutung des *Insulins* hervorgehoben. Schließlich wird auf die neuen *Thiosemicarbazone* u. ihre Wirkungsart bei der Bekämpfung der *Tbc.* eingegangen. Vf. ist der Ansicht, daß alle diese S-haltigen Verbb. ihre Wrkg. über Redoxsysteme entfalten. — 30 Literaturstellen (Pharmazie 4. 373—76. Aug. 1949. Frankfurt a. M., B. Helfrich & Co.) NEZEL. 4596

**Meyenberg**, *Über das Einverleibungsvermögen (Resorptionsvermögen) der Haut*. Übersichtsbericht ohne Literaturangaben. (Parfümerie u. Kosmetik 30. 39—40. Mai 1949.) KUNZMANN. 4597

**E. Perdigon**, *Die Absorption von Wasser und wasserlöslichen Stoffen durch die Haut*. Es werden die Verhältnisse dargelegt bei der freiwilligen Absorption, bei der prakt. kein W. aufgenommen wird, u. bei der durch Reizwrkg. verursachten Absorption. Diese kann erzeugt werden durch *Massage* oder durch *Zusätze besonderer Stoffe*, wie *Öl-in-Wasser-Emulsionen*. Hierdurch kann die Aufnahme von *wasserlösl. Stoffen* gefördert werden. (Ind. Parfümerie 4. 113—14. April 1949.) BOYE. 4597

**Hans Braun**, *Experimentelle Untersuchungen am Calciumstoffwechsel und zur Calciumtherapie*. Stuttgart. Wissenschaftl. Verlagsges. 1949. (97 S. m. 23 Textabb.) 8° = Beihefte zur „*Medizinischen Monatsschrift*“. H. 8. DM 9,80.

**Edeltrud Grefn**, *Die Wirkung verschiedener B-Faktoren auf das Elektrokardiogramm*. (14 gez. Bl. m. Tab., 6 Bl. m. graph. Darst.) 4° (Maschinenschr.) Freiburg, Med. F., Diss. v. 1/8. 1948.

**Eleanore Heß**, *Behandlungsversuche mit Vitamin E bei der nervösen Form der Hundestaupe*. (82 gez. Bl.) 4° (Maschinenschr.) Gießen, Veterinärmed. F., Diss. v. 17/3. 1949.

**Faula Koton**, *Vitamin A*. (33 gez. Bl.) 4° (Maschinenschr.) München, Med. F., Diss. v. 29/11. 1948.

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

**F. Biedebach**, *Gedanken zur Ergologie der Pharmaca*. Allg. Darst. des Verh. der Arzneimittel im Organismus sowie Betrachtungen über einige spezielle Arzneimittel unter verschied. Bedingungen nach der gleichen Richtung u. unter Beachtung der Beziehungen zwischen chem. Konst. u. physiol. Wrkg. auf Grund der bisher erschienenen Literatur. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89. 401—04. 10/6. 1949. Frankfurt a. M.) KERN. 4600

**Klaus Soehring**, *Novocain — seine Wirkung und Anwendung*. 2. Mitt. *Experimentelle Pharmakologie der peripheren Nerven und des Zentralnervensystems*. Im 1. Teil der vorliegenden Arbeit werden die Funktionsänderungen der peripheren Nerven durch *Novocain-Einw.* besprochen (A: Morphologie u. Physiologie der Erregungs- u. Degenerationsvorgänge mit den Unterabschnitten: Struktur der einzelnen Nervenfasern, Histologie der Nervendegeneration, Physiologie der Nervenfasern. B: Spezielle Untersuchungsmeth. zur Prüfung der lokalnästhet. Wirkung. C: Physikal.-chem. Bedingungen — Modellversuche. D: Wirkungsweise). Der 2. Teil behandelt die Wirkungen des *Novocains* auf das *Zentralnervensystem*. — Ausführliche Literaturangaben. (Pharmazie 4. 355—63. Aug. 1949. Hamburg, Univ., Pharmakol. Inst.) KERN. 4614

**M. E. Ehrlich** und **L. N. Sussman**, *Agranulocytose nach Gebrauch von Pyrithyldion (Presidon)*. *Pyrithyldion (Presidon, 3,3-Diäthyl-2,4-dioxotetrahydropyridin)*, Schlafmittel

u. Sedativum, verursachte in einem Fall Agranulocytose u. Lockerung der Zähne. (J. Amer. med. Assoc. 141. 132—33. 10/9. 1949.) MARSSON. 4614

**Volker Becker**, *Die intraperitoneale Anwendung der Sulfonamide*. Intraabdominelle Sulfonamid-Behandlung ist ungefährlich, wenn neutrale Präpp. (Na-Salze) mit einem  $p_H$  um den Neutralpunkt verwendet werden. Zu diesen Präpp. gehören *Albucid* (7,2), *Globucid* (7,5) u. *Prontosil solubile* (6,5). (Ärztl. Wschr. 4. 379—80. 30/6. 1949.)

KUNZMANN. 4619

**Fritz Schön**, *Die Bedeutung der neuen Sulfonamid-Kombinationspräparate „Supronalum“ (De-Ma) und „MB-Puder“ für die zahnärztliche Praxis*. MB-Puder (enthält 60% Marbadat u. 40% Badional) zeigt bei lokaler Behandlung nach operativen Kiefereingriffen überlegene Wirkung. Postoperative Komplikationen können durch orale Verabreichung von *Supronalum*-Tabletten (I) rasch beseitigt werden. I kommen auch zur Abschirmtherapie prophylakt. gegen bakterielle Streuung in Betracht. Die Chemotherapie ersetzt bei schweren akuten Erkrankungen im Bereich von Mund u. Kiefer, auch bei Verwendung von I, nicht die erforderlichen chirurg. Eingriffe. — Kasuistik u. Diskussion. (Dtsch. zahnärztl. Z. 4. 619—36. 1/5. 1949. Bad Reichenhall.)

KUNZMANN. 4619

**E. Fuchs und G. Scheid**, *Behandlung einer Colisepsis mit Supronal*. Bei einem schwierigen Fall von Colisepsis wurde mit 8 g (je zur Hälfte oral u. rectal) *Supronal* täglich über 27 Tage eine endgültige Heilung erzielt. (Med. Mschr. 3. 381—82. Mai 1949. München, Univ., Poliklinik.)

KUNZMANN. 4619

**F. O. Walter Meyer**, *Chlorophyll-Kombinationen, insbesondere mit Sulfonamiden, in der modernen Wundbehandlung*. Mit Ungt. Chlorophyll. comp. „Per-CH-san“ wurden bei Wunden mit schlechter Heilungstendenz gute Erfolge erzielt. Die bakteriostat., aber granulationsverzögernde Wrkg. des Sulfonamids wird durch das granulationsfördernde Chlorophyll in günstiger Weise ergänzt. Als Salbengrundlage hat sich bei dieser Kombination nur Ungt. molle DAB. VI uneingeschränkt bewährt. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 88. 39—46. Febr. 1949. Leipzig.)

EBERLE. 4619

**A. Böger und H. Gros**, *Die Behandlung der Dermatomyositis mit Penicillin*. Nach Besprechung der Pathogenese wird die Ansicht begründet, daß es sich um eine allerg.-hypererg. Gesamterkrankung im Sinne der Auffassung KLINGEs vom Wesen des Rheumatismus handelt. An Hand eigener Beobachtung wird auf den ausgezeichneten Erfolg der *Penicillin*-Behandlung hingewiesen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 924—28. 29/7. 1949. Mainz. Joh.-Gutenberg-Univ., Med. Klinik.)

MARSSON. 4619

**F. Jummel**, *Erfahrungen in der Zahn- und Kieferheilkunde mit dem Calciumsatz des Penicillins*. Erfolgsbericht über die Nachbehandlung von Resektionen, Cystenoperationen, größeren Kieferchirurg. Eingriffen u. Nasenplastiken mit *Penicillin-Lokal* (*Penicillan*) (I) der LESSING CHEMIE G. M. B. H., Erfurt. Die anfänglich geübte Technik der Spülung mit I-Lsgg. ist später nur noch zur Behandlung der Kieferhöhle beibehalten worden, während alle anderen Fälle durch direktes Einbringen der Trockensubstanz (ca. 5000 O.E. pro dosi) an den Wirkungsort behandelt worden sind. Einzeldosen unter 5000 O.E. werden wegen der Gefahr der Resistenz-Provokation abgelehnt. (Zahnärztl. Rdsch. 1949. 271—72. 5/8. Aug. Erfurt, Zahn- u. Kieferklinik der Sozialversicherungskasse.)

LAUBSCHAT. 4619

**E. Woody und R. C. Avery**, *Erfolgreiche Behandlung von tuberkulösen Meerschweinchen mit Jodkalium und Streptomycin*. An Meerschweinchen wurde festgestellt, daß die *Streptomycin*-Behandlung der Tuberkulose bei gleichzeitigen KJ-Gaben noch erheblich bessere Ergebnisse liefert. (Amer. J. Pharm., Sci. support. publ. Health 121. 160—61. April 1949.)

MARSSON. 4619

**Hans Schönenberg**, *Zur Streptomycinbehandlung der tuberkulösen Meningitis*. Tuberkulöse Meningitis ist nach wie vor ernst zu beurteilen, für eine erfolversprechende Anwendung von *Streptomycin* ist Frühdiagnose u. Früheinweisung notwendig. Die Erfolgsaussichten werden diskutiert. (Med. Mschr. 3. 350—52. Mai 1949. Münster, Univ., Kinderklinik.)

KUNZMANN. 4619

**W. D. Foster und R. J. Condon**, *Die Behandlung von akutem Unterleibstypus mit Chloromycetin*. Das Antibioticum Chloramphenicol (*Chloromycetin*) konnte selbst in einem streptomycinrefraktären Fall noch erfolgreich angewandt werden. (J. Amer. med. Assoc. 141. 131—32. 10/9. 1949.)

MARSSON. 4619

**Fernand Mercier, Jacques Mercier und Marie-Rose Sestier**, *Vorläufige Mitteilung über die experimentelle spasmolytische Wirkung einiger Carboxylderivate von Papaverin und Dihydropapaverin*. 1-(3'.4'-Dimethoxybenzyl)-6.7-dimethoxyisochinolin u. 1-(3'.4'-Dimethoxybenzyl)-3.4-dihydro-6.7-dimethoxyisochinolin verlieren ihre spasmolyt. Wrkg. gegen experimentelle Acetylcholin- u. BaCl<sub>2</sub>-Spasmen des Kaninchen-Duodenum, wenn in 3-Stellung eine —COOH-Gruppe eingeführt wird. Durch Veresterung dieser mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH wird die spasmolyt. Wrkg. weitgehend wieder hergestellt. — Die Testierung erfolgte

am Acetylcholin-Spasmus des Kaninchen-Duodenums (Technik: vgl. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. [1948.] 990) in der Weise, daß der Tonusverlust eine Min. nach Zugabe der zu prüfenden Verb. gegenüber der Papaverinwrgk. (= 1) gemessen wurde. Bei Auswertungen am BaCl<sub>2</sub>-Spasmus des Duodenums wurde die Konz. ermittelt, welche innerhalb von 2 Min. denselben Tonusverlust ergab wie Papaverin. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 92—94. Jan. 1949.) IRRGANG. 4623

E. Kautzsch, *Therapeutische Hypokoagulämie auf percutanem Wege*. Überblick über die bisher bekannten Hypokoagulämie erzeugenden Mittel. Es wird ein vom „LUITPOLD-WERK MÜNCHEN“ hergestelltes Präparat L 942 („Hirudoid“) empfohlen, das hautresorptiv u. preiswert ist u. bei oberflächlichen Venenthrombosen, Phlebitiden u. allg. antikoaguläm. wirkt, indem es die Gerinnungs- und Prothrombinzeit verlängert. (Dtsch. med. Wschr. 74. 549—50. 29/4. 1949. München-Oberföhrung, Städt. Krankenhaus.) MARSSON. 4628

Norman van Wezel, *Purpura und Neutropenie bei Trimethadion-Behandlung*. 3.5.5.-Trimethyloxalidin-2.4-dion (Tridion), angewandt gegen Epilepsie (petit mal-Typ) hat manchmal unerwünschte Nebenwrgk.: Agranulocytopenie mit exfoliativer Dermatitis u. Purpura, Lichtüberempfindlichkeit, Seekrankheit, Schläfrigkeit u. aplast. Anämie. (J. Amer. med. Assoc. 141. 263—64. 24/9. 1949.) MARSSON. 4628

F. J. Misgeld, *Überblick über die Poliomyelitisepidemie in Berlin 1947*. Untersucht wurden 800 Poliomyelitistfälle. Alle Fälle weisen Läsionen des Gehirnes auf. Manche Gehirnteile werden nur selten betroffen; der Hirnstamm bis zum Hypothalamus u. Thalamus nimmt den Anprall der patholog.-cerebralen Veränderungen auf. Prophylakt. Behandlung mit Penicillin zeigte wenig Erfolg, dagegen waren folgende Behandlungsverf. erfolgreich: 1. Insulinanwendung (in wochenlangen Gaben von maximal 10 Einheiten), 2. Seruminjektionen (intramuskulär 2—5 cm<sup>3</sup>, intralumbal ½—1 cm<sup>3</sup>) aus dem Blut abortiver Fälle, 3. Liquorinjektionen (gewonnen durch Punktion von abortiven Kranken in der Zeit vom 11.—18. Krankheitsstage), 4. physikal. Maßnahmen zur Verringerung von Muskelschmerzen, Vermeidung von Muskelverkürzungen u. Verhinderung von Deformitäten. — Diskussion. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 327—32. 1949. Berlin.) MARSSON. 4628

Bruno Diesch, *Fluorversuche in der amerikanischen Zahnheilkunde*. Überblick mit Literaturangaben. (Dtsch. zahnärztl. Z. 4. 87—95. 15/1. 1949. Friedrichshafen.) KUNZMANN. 4628

Hanskarl Niemöller, *Über Berylliumschädigungen*. Bei Be-Arbeitern wurden schwere Schäden der Atmungsorgane u. des Herzens, sowie Leber-, Nieren- u. Knochenerkrankungen (durch den Staub des Hydroxyds u. des Schmelzgutes) festgestellt. (Dtsch. med. Wschr. 74. 652. 20/5. 1949.) MARSSON. 4650

W. Nikolowski, *Über Streichholzschafteldermatitis. Ein Beitrag des Bedingungs-komplexes in der Pathogenese des Ekzems*. Durch in der Hosentasche getragene Streichholzschafteln wurde infolge Verdampfung von Phosphorsquisulfid aus der Alutankreibleibe bei dazu disponierten Männern ein Ekzem am Oberschenkel, evtl. mit Ausstrahlung nach anderen Körperteilen, beobachtet. (Dtsch. med. Wschr. 74. 637—41. 20/5. 1949. Tübingen, Univ., Hautklinik.) MARSSON. 4650

J. Faust, *Vergiftung durch Tetraäthylpyrophosphat*. Bericht über einen Vergiftungsfall durch Hautresorption des Insektenmittels Tetraäthylpyrophosphat (TEPP), eines Cholinesterase-Inhibitors. (J. Amer. med. Assoc. 141. 192—93. 17/9. 1949.) MARSSON. 4650

Gisela Brand, *Dolantinanwendung in der Geburtshilfe*. (24 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Freiburg, Med. F., Diss. v. 8/2. 1949.

Ursula Daßler, *Über die Nebenwirkungen der Antibiotica Penicillin und Streptomycin*. (IV + 53 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Jena, Med. F., Diss. v. 26/4. 1949.

Gerhard K. Lir, *Über Spätschädigungen nach Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und über etwaige Antidotwirkung von Hexamethylentetramin*. (27 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Leipzig, Med. F., Diss. v. 25/11. 1948.

Hunold Mosbrugger, *Der heutige Stand unseres Wissens über die Kohlenoxydvergiftung*. (121, 6, II gez. Bl. m. efügkl. graph. Darst.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) München, Med. F., Diss. v. 20/5. 1948.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Ulrich Weber, *Pflanzliche Bitterstoffdrogen*. Histor. Übersichtsbehandlung der Bitterstoffdrogen mit kurzer Diskussion der Wirkstoffe u. derzeitigen Anwendung. (Med. Mschr. 3. 537—39. Juli 1949. Karlsruhe i. B.) KERN. 4782

Otto-Erich Schultz, *Zur Frage der galenischen Pflanzenpräparate mit totalem oder ausgewähltem Wirkstoffgehalt*. Vortrag. An bekannten Beispielen werden Gedanken über den totalen u. ausgewählten Wirkstoffgeh. von galen. Pflanzenpräpp. in übersichtlicher Weise erörtert. Diskussion der Totalextrakte von *Cortex Chinae* u. *Opium* sowie der

galen. Präpp. mit ausgewähltem Wirkstoffgeh. von *Secale* u. *Digit. purp.* unter Berücksichtigung der pharmakolog. Unterlagen u. Wertbestimmungen. Wirkstoffänderungen u. Wirkstoffstabilisierungen in galen. Präpp. unter Beachtung chem. sowie fermentativer Umsetzungen werden an verschied. Beispielen erörtert u. Hinww. für die Praxis gegeben. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89, 404—08. 10/6. 1949.) KERN. 4782

**Heinz Bosserhoff, Bereitung von Injektionslösungen.** Übersichtliche Literaturzusammenstellung mit eigenen Erfahrungen des Verfassers. Auf Grund der Zus. der Körperfl., bes. des Blutes u. des Gewebe-W., wird die Verschiedenheit der Anwendungsmöglichkeiten u. der Wrkg. von Medikamentlsgg. erörtert. Weiter enthält die Arbeit eine ausführliche Diskussion der prakt. Anwendung von Lösungsvermittlern u. der isoton. Verhältnisse mit Angabe der Berechnungsmöglichkeiten für isoton. Lsgg. sowie Einstellung der Injektionslsgg. auf eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration. An Hand von Tabellen werden die Hitzebeständigkeit verschied. Arzneimittel sowie Stabilisierungsmöglichkeiten mit Hilfe von Zusatzstoffen oder Abfüllen unter indifferenten Gasen erläutert. Den Abschluß bilden die Besprechung von Konservierungsmitteln sowie der Einfl. des Wasserfehlers u. prakt. Hinweise auf Ölinjektionen. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89, 409—13. 10/6. 1949. Hamburg, Rathausapotheke.) KERN. 4790

**Walter Gering, Zur Kunststoffverarbeitung.** Vf. bespricht die Verarbeitung von Kunststoffen in der Zahnprothetik. (Dtsch. Zahnärztl. Z. 4, 100—02. 15/1. 1949.)

V. KRUEGER. 4798

**A. Hennicke, Igelit — auch für Zahnprothesen.** Igelit PCU (Polyvinylchlorid) hat sich für Zahnprothesen als physiolog. einwandfrei erwiesen. Weichigelit mit physiolog. einwandfreiem Weichmacher kann zu Nasen- u. Ohrenprothesen angewendet werden. Die Veröffentlichungen über Gesundheitsschäden bei techn. Weichigelit-Erzeugnissen beziehen sich auf den Geh. an giftigem *o-Trikresylphosphat*. (Zahnärztl. Rdsch. 1949, 229 bis 231. 5/7.) TOELDE. 4798

**S. J. Hopkins, Pharmazeutische Gesichtspunkte bei der Sterilisation.** 1. Mitt. *Sterilisation durch Hitze.* Zusammenstellung der gebräuchlichsten Verff. der Sterilisation durch Hitze (direktes Erhitzen, trockene Wärme, Heizluftsterilisation, feuchte Wärme, Autoklavensterilisation) unter Erläuterung der Grundlagen u. Erwähnung der Vorschriften der U. S. P. XIII u. der B. Ph. 1948. Abb. der gebräuchlichsten Apparaturen. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 20, 56—61. Febr. 1949.) KERN. 4836

**S. J. Hopkins, Pharmazeutische Gesichtspunkte bei der Sterilisation.** 2. Mitt. *Sterilisation thermolabiler Substanzen.* (1. vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassende Beschreibung der Methoden zum Keimfreimachen von Lsgg. thermolabiler Substanzen (Anwendung bakterieicider Stoffe, strömender Dampf unter Atmosphärendruck u. Filtration durch bes. konstruierte Filter). Spezielle Hinweise für die Praxis, Prüfung der Porengröße der Filter u. Abb. dieser App. im Original. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 20, 113—18. März 1949.) KERN. 4836

**W. Peyer und Fr. Demelius, mit einem Vorwort von W. Awe, Verbesserungsvorschläge zu den Identitätsreaktionen, Reinheitsprüfungen und Gehaltsbestimmungen des DAB. 6.** (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89, 419—22. 10/6. 1949. Breslau, Univ., Pharmaz. Inst.) KERN. 4880

**Jürgen Keidel, Die pyknometrische Bestimmung der Dichte nach dem DAB. 6. Kritik und Vorschläge zur Verbesserung in einer Neuauflage des Arzneibuches.** (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89, 416—17. 10/6. 1949. Heidelberg.) KERN. 4880

**Erich Funck, Kurt Wackernagel und Karl Fröber, Maßanalytische Gehaltsbestimmungen von Schwefel.** Unter Hinweis darauf, daß im DAB. 6 nur die mineral. u. schwer verbrennbaren Verunreinigungen des Sulf. subl., Sulf. dep. u. Sulf. pracc. bei der Reinheitsbest. erfaßt werden u. keine quantitative Best. angegeben ist, wird vorgeschlagen, S in den genannten Präpp. dadurch zu bestimmen, daß er mit einer bestimmten Menge n NaOH unter Erhitzen zu Sulfid bzw. Polysulfid umgesetzt wird u. die entstandenen Schwefelprodd. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Sulfat oxydiert werden. Das überschüssige NaOH wird mit n HCl zurücktitriert u. der S-Geh. auf Grund des NaOH-Verbrauchs berechnet. Beleganalysen im Original. (Pharmaz. Ztg. 85, 561—63. 28/9. 1949. Saalfeld, Beyer-Chemie, Forschungslabor. u. Chem. Inst. Saalfeld.) KERN. 4880

**Karl Meyer, Die quantitative Bestimmung von Menthol in Pfefferminzöl und von Borneol in Rosmarinöl nach dem Amerikanischen und Britischen Arzneibuch.** (U. S. P. XIII, 1947, und B. Ph. 1948.) Ausgehend von der Best. des Menthols im Pfefferminzöl nach dem DAB. 6 wird auf die Unstimmigkeit hingewiesen, daß nach dieser Vorschrift der Gesamtmentholgeh. zu hoch berechnet wird, da auf bereits im Pfefferminzöl veresterte Menthol keine Rücksicht genommen wird. Die genauere Best. u. Berechnung der U. S. P. XIII unter Berücksichtigung des vorliegenden *Menthylacetates* wird unter

Angabe der rechner. Formeln erläutert. Ähnliche Betrachtungen werden über die Best. des Gesamtborneols im *Rosmarinöl* in Anlehnung an U.S.P.XIII angestellt, wofür das DAB. 6 keine Vorschrift gibt. Abschließend werden die Bestimmungen der B. Ph. 1948 über die Erfassung des freien *Menthols* bzw. *Borneols* in Pfefferminzöl u. Rosmarinöl erläutert u. die Berechnungsmeth. erklärt. (Pharmaz. Ztg. 85, 505—06. 31/8.1949. Rostock.)

KERN. 4880

H. Eschenbrenner, *Über Pepsin und seine Wertbestimmung*. Hinweise auf minderwertige *Pepsine* des heutigen Marktes u. auf die Wichtigkeit einer allg. gebräuchlichen Pepsinbestimmungsmethode. Von den 20 bekannten Methoden zur Wertbest. des Pepsins werden nur die für die Apothekepraxis in Frage kommenden, die koagulierte Eiweiß oder Casein anwenden lassen, erläutert. Ausführlich wird die der U.S.P. XIII zugrunde liegende Best. von STASIK u. KERÉNY besprochen. Nach dieser Meth. kontrollierte Präpp. des Handels wiesen erhebliche Unterschiede auf. Als einfache Caseinbestimmungsmeth. zur Bewertung des Pepsins wird die Vorschrift von VOLHARD u. LÖRLEIN in den Abänderungen von BRANDRUP u. GROSS herausgestellt. Einzelheiten im Original. Forderung nach einer internationalen Regelung der Frage der Standardisierung auf dem Gebiete der Enzyme. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89, 413—16. 10/6. 1949. Hamburg.)

KERN. 4880

Gebr. de Trey Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, *Polymerisationskunstharzmischungen*, die als bei Zimmertemp. schnell härtendes Füllmaterial für Zahnkavitäten oder zur Herst. von Kronen, sowie zum Fixieren von Kronen u. Brücken u. zur Reparatur von Zahnprothesen geeignet sind, bestehen aus dem eigentlichen Polymerpulver (Polyacrylsäureester, Äthylcellulose usw.) im Gemisch mit monomeren *Vinylverb.*, wie Vinylestern, Acryl- u. Methacrylsäureestern, Styrol u. dgl. u. enthalten als, auch bei Ggw. von Stabilisierungsmitteln, wie Hydrochinon, wirksamen Polymerisationskatalysator organ. *Sulfinsäuren*, wie Benzol-, o- u. p-Toluol-, o-Chlorbenzol-, p-Acetylamino-benzol-, 2-Naphthalin-, Benzylsulfinsäure. (Schwz. P. 258 457 vom 7/2. 1947, ausg. 2/5. 1949.)

STARGARD. 4799

Knoll Akt.-Ges. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., Deutschland, *6-Isoamylamino-2-methylheptan* (I) erhält man durch Kondensation von *2-Methylheptanon-(6)* (II) mit *Isoamylamin* (III) u. Red. des Kondensationsprod. mit naszierendem H. Man erhitzt z. B. ein Gemisch aus 128 g II mit einer Lsg. von 95 g III in 600 cm<sup>3</sup> A. nach Zusatz von 100 g aktiviertem Al 1—2 Tage unter Rückflußabkühlung, neutralisiert danach das Gemisch mit HCl, treibt nichtbas. Anteile sowie den A. mit Wasserdampf ab, stellt die wss. Lsg. alkal., äthert das sich abscheidende Öl aus u. fraktioniert nach Abtreiben des Ae. im Vakuum. Man erhält I, Kp., 100—101° (82% Ausbeute) als stark bas. Fl. mit schwach arom. Geruch, *Hydrochlorid*, wachsartige Blättchen, F. 121°, leicht ätherlöslich. I dient wegen seiner *krampflösenden Wrkg.* als *Therapeuticum* u. ist etwa 10fach wirksamer als das bekannte 6-Methylamino-2-methylheptan-(2). (Schwz. P. 258 452 vom 11/12. 1942, ausg. 2/5. 1949. D. Prior. 13/1. 1942.)

STARGARD. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz,  $\alpha,\alpha$ -Di-(aminophenyl)- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan. Man reduziert  $\alpha,\alpha$ -Di-(p-nitrophenyl)- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan (I) in neutralem oder saurem Medium zu  $\alpha,\alpha$ -Di-(p-aminophenyl)- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan (II). I erhält man durch Nitrieren von  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan. — 19 (Tle.) I trägt man in 112 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 150 Eisessig, der in Eisw. mit trockenem HCl gesättigt wurde, ein, wobei die Temp. auf 100 bis 110° steigt; nach 12—24 Stdn. fällt das SnCl<sub>2</sub>-Doppelsalz des II aus, das in Ae. u. W. suspendiert mit kaltem konz. NH<sub>3</sub> zersetzt wird. Die Ätherlsg. wird stark eingengt u. II aus Aceton-A. oder Chlf. umkristallisiert, F. 155—157°. Die Konst. wird bewiesen durch Ersatz der Aminogruppen durch Cl durch Tetrazotieren, Umsetzen mit CuCl nach SANDMEYER zu dem bekannten  $\alpha,\alpha$ -Di-(p-chlorphenyl)- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan, F. 103°. — II-Dihydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2HCl, aus A.-Essigester Prismen, die bis 350° nicht schm. (Verkohlen), leicht lösl. in Wasser. II-Sulfat, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus heißem W., nicht schm. bis 350°, schwer lösl. in A. u. kaltem Wasser. — II-Oxalat aus heißem W., F. 200—202° (Zers.), schwer lösl. in A. u. kaltem W., Rk. fast neutral. — In weiteren Beispielen erfolgt die Red. mit Eisenspänen in 80% ig. Essigsäure bei 90° bzw. in Essigester + A. + Raney-Ni + 5% ig. Pt-Kohle + H<sub>2</sub> bei 20° u. n. Druck bzw. in Eisessig + konz. HCl + PtO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> bei 30—40° u. n. Druck. — Die Trichlormethylgruppe des II begünstigt die Lipidlöslichkeit, während die polarisierend wirkenden Aminogruppen die Löslichkeit in hydrophilen Lösungsmitteln begünstigen. Verwendung als *Therapeuticum*. (Schwz. P. 258 140 vom 12/6. 1946, ausg. 16/4. 1949.)

KRAUSS. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: E. I. Masset), *Herstellung eines Benzilsäurederivates*. 200 (Tle.) *Benzilsäureamid* werden mit 500 Essigsäureanhydrid u. 5,5 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt. Gegen Ende der Rk. steigt die Temp. bis

auf etwa 65°. Nach Aufarbeitung erhält man  $\alpha$ -Acetoxy-diphenylsigsäureacetylamid,  $(C_6H_5)_2 \cdot C(OCOCH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot COCH_3$ , glänzende Nadeln, F. 143°, leichtlös. in organ. Lösungsmitteln, unlös. in Wasser. Das Prod. dient als *antiepilept. Heilmittel*. (Schwed. P. 124 603 vom 19/5. 1948, ausg. 12/4. 1949. Schwz. Prior. 5/9. 1947.) J. SCHMIDT. 4807

Dr. A. Wander Akt.-Ges., Bern, Schweiz,  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -propoxyessigsäurediäthylaminoäthylester (I), als *Arzneimittel* verwendbar, erhält man durch Rk. von  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -propoxyessigsäure (II) mit einem Halogenäthyläthylamin in Ggw. von Alkalialkoholat. Erhitzt man z. B. 6,5 g II, F. 100° (aus Diphenylchloroessigsäureäthylester u. Na-Propylat u. anschließende Verseifung des entstandenen  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -propoxyessigsäureesters, Kp.<sub>0,5</sub> 160°, mit alkohol. KOH) mit einer Lsg. von 0,6 g Na in 50 cm<sup>3</sup> absol. A. u. 5 g Chloräthyläthylamin am Rückflußkühler zum Sieden, dest. den A. im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in verd. HCl auf, klärt das Filtrat mit Tierkohle, fällt die Base mit NH<sub>3</sub> u. nimmt sie in Ae. auf, so erhält man aus dem Ae.-Extrakt I, Kp.<sub>0,2</sub> 175—180°. (Schwz. P. 262 431 vom 23/1. 1947, ausg. 1/10. 1949.) STARGARD. 4807

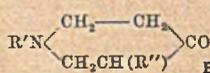
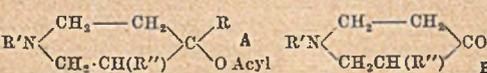
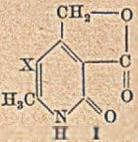
Dénes Beke, Budapest, Ungarn, 3,3'-Methylenbis-(4-oxycumarin) (I), wegen seiner blutgerinnungsverhindernden Wrkg. als *Mittel gegen Thrombosen* geeignet, erhält man in leicht filtrierbarer Form durch Behandeln von 4-Oxycumarin (II) mit CH<sub>2</sub>O in einem mit W. mischbaren Lösungsm. (A., Methanol, Aceton, Dioxan u. dgl.). Z. B. liefert das ½std. Kochen eines Gemischs aus 32 g II, gelöst in 300 cm<sup>3</sup> A., u. 60 cm<sup>3</sup> 40% ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. am Rückflußkühler nach dem Abkühlen schneeweißes krist. I, F. 289—290° in fast theoret. Ausbeute. (Schwz. P. 262 437 vom 30/12. 1947, ausg. 16/9. 1949. Ung. Prior. 19/10. 1943.) STARGARD. 4807

Det Danske Medicinal- & Kemikalie-Kompagni Aktieselskab, Kopenhagen, Dänemark. *Herstellung eines koagulationshemmenden Stoffes*. Man red. 3,3'-Methylen-bis-[4-oxycumarin] (I) mit H<sub>2</sub> u. RANEY-Ni in verd. wss.-alkohol. NaOH unter 99 at bei 100° während 3—4 Stdn. zu 3,3'-Methylen-bis-(3,4-dihydro-4-oxycumarin) (II). Kristalle (aus A.), F. 145°. Acetat, F. 123—124°. Die maximale koagulationshemmende Wrkg. von II tritt bei intravenöser Applikation bereits nach Ablauf der 1., spätestens jedoch nach 4—6 Stdn. auf, während I dieses Maximum nach frühestens 24, gemäß anderen Angaben sogar erst nach 72—96 Stdn. erreicht. — Ausführliches Herstellungsbeispiel. — Kurvenbild. (Schwz. P. 258 712 vom 20/2. 1946, ausg. 1/6. 1949.) LANGER. 4807

Wyeth Inc., Philadelphia, übert. von: William F. Bruce, Penfield, Pa., V. St. A., *Lactonderivate von 2-Pyridonverbindungen* der allg. Zus. I (X = OH oder Cl, Br oder J, die durch Behandlung mit W. u. Alkali unter Druck in eine OH-Gruppe übergeführt werden können) sind *Mittel zur Behandlung von Anämie* oder *Zwischenprod.* zur Herst. von Verbb., die den *Hämoglobingeh.* bei Anämie erhöhen. — 17 (g) 3-Carboxy-4-oxymethyl-6-methyl-2-pyridonlacton erwärmt man in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig auf 70°, versetzt mit Br bis die Farbe der Lsg. überschüssiges Br anzeigt, gießt die Lsg. in 300 cm<sup>3</sup> kaltes W. u. behandelt mit NH<sub>4</sub>OH, um das Prod. zu entfärben. Die Ausbeute an gefälltem, abfiltriertem u. aus heißem 50% ig. A. umkristallisiertem 3-Carboxy-4-oxymethyl-5-brom-6-methyl-2-pyridonlacton (II), F. 315° (Zers.), lösl. in A., Essigsäure, Pyridin u. dgl. beträgt ca. 84%. — In einem Autoklav erhitzt man 30 II, 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O u. 10 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 Stde. bei 210°, läßt erkalten, filtriert, säuert an, filtriert den beim Stehenlassen sich absetzenden Nd., trocknet ihn an der Luft u. krist. aus einem CH<sub>3</sub>OH-Alkoholgemisch um. Die Ausbeute an strohgelb gefärbtem 6-Methyl-5-oxo-4-oxymethyl-3-carboxy-2-pyridonlacton, F. 338° (Zers.), beträgt 15 g. Bei Konzentrierung der Mutterlauge erhält man noch 10 des Prod. als *Na-Salz*. (A. P. 2 459 360 vom 3/4. 1945, ausg. 18/1. 1949.) ROICK. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Piperidinabkömmlinge*. Piperinderivv. vom Typ A (R = Cycloalkyl oder Aryl; R' = verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe; R'' = H oder niedere Alkylgruppe) werden hergestellt durch Einw. einer Aryl-Li-Verb. auf eine Verb. vom Typ B u. nachfolgende Acylierung, gegebenenfalls nach vorausgegangener Hydrierung u. Verseifung. Bei diesem Verf. werden bedeutend höhere Ausbeuten erzielt als bei Verwendung von GRIGNARD-Verbindungen. Die Verwendung von Li-organ. Verbb. an Stelle von GRIGNARD-Verbb.

gestattet die Einführung solcher Gruppen in die 4-Stellung des Piperidinringes, die mit GRIGNARD-Verbb. überhaupt nicht oder nur sehr schwer in Rk. gebracht werden können. Wenn R' niedere Alkylsubstituenten darstellt, sind die Anlagerungsprod. unl., bei höheren Alkylsubstituenten, z. B. N-n-Butylderivv., sind sie im Reaktionsgemisch löslich. Die Aryl-Li-Verbb. werden durch Rk. von Li mit z. B. Brombenzol gewonnen — 4,6 g Li werden



in  $N_2$ -Atmosphäre in 200  $cm^3$  Ae. mit 52 g Brombenzol in 50  $cm^3$  Ae. tropfenweise versetzt u. 2 Stdn. gekocht. Die Phenyl-Li-Lsg. wird bei  $-20^\circ$  mit 12,7 g 1,3-Dimethylpiperidon-(4) in Ae. versetzt. Das entstandene 1,3-Dimethyl-4-phenyl-4-lithiumoxyppiperidin (lösl. in Ae.) wird mit 25  $cm^3$  Bzl. u. einer Lsg. von 20  $cm^3$  Propionsäureanhydrid in 70  $cm^3$  Bzl. bei  $0^\circ$  versetzt u. gekocht. Bei  $0^\circ$  wird mit 25  $cm^3$  W. u. dann mit Eis-HCl versetzt. Man erhält wasserlösl. 1,3-Dimethyl-4-phenyl-4-propionyloxyppiperidinhydrochlorid, F. 209°, das analget. u. spasmolyt. Eig. zeigt. (Schwz. P. 258 143 vom 16/6. 1947, ausg. 2/5. 1949. A. Prior. 8/7. 1946.)

LANGER 4807

Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie, Genf, Schweiz, *Opiumalkaloide*. Teile der Mohnpflanze (*Mohnstroh* in frischem oder getrocknetem Zustand) werden mit Kalkmilch gut vermischt, in Diffusionsbatterien, zweckmäßig solchen der Zuckerfabrikation, ausgelaugt, die alkal. Lsg. wird mit  $CO_2$  bei  $60^\circ$  soweit gesättigt, daß  $CaCO_3$  ohne  $Ca(HCO_3)_2$ -Bldg. sich ausscheidet, die filtrierte Lsg. mit solchen Säuren, die mit Ca ein schwer lösl. Ca-Salz bilden ( $H_2SO_4$ ), auf  $pH 6-5$  angesäuert, der Nd. entfernt, die Fl. bis auf D. ca. 1,1—1,15 eingeeengt, mit Lauge auf  $pH 9$  gestellt u. die ausgeschiedenen Rohalkaloide (*Morphin* u. *Codain*) auf Reinprodd. umgearbeitet u. das Filtrat gegebenenfalls mit organ. Lösungsmitteln extrahiert. (Schwz. P. 258 984 vom 24/3. 1947, ausg. 16/5. 1949.)

KRAUSS. 4807

Ed. Geistlich Söhne Akt.-Ges. für chemische Industrie, Wolhusen, Luzern, Schweiz (Erfinder: Alexander von Brasch), *Lösungen mit stabilem Vitamin C (I)-Gehalt*. Man verhindert die Abnahme der biolog. Wirksamkeit von wss. I-Lsgg., die in der Regel durch als Verunreinigung enthaltene u. auf üblichem chem. Wege nicht entfernbare Spuren von Schwermetallen (bes. Cu) als Oxydationskatalysatoren verursacht wird, wenn man diese Schwermetallen durch Zusatz (0,1% u. weniger) hiermit Komplexverb. bildender, ungiftiger organ. Stoffe, z. B. Nitrilotriessigsäure, Uramidiessigsäure oder Äthylendiamintetraessigsäure (II) bzw. deren Alkalisalzen inaktiviert. Gibt man z. B. 25 g synthet. I zu einer Lsg. von 0,5 g des Na-Salzes der II in 1 l 3 mal dest. W. u. filtriert nach Lsg. der I heiß durch eine Glasnutsche unter Luftausschluß, so erhält man eine I-Lsg., die nach Einschmelzen in Glasgefäße unter Luftausschluß selbst bei erhöhter Temp. ohne Verlust der biolog. Wirksamkeit haltbar ist. (Schwz. P. 262 670 vom 17/12. 1947, ausg. 1/10. 1949.)

STARGARD. 4809

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Antirachitisch wirksame Substanzen* erhält man, wenn man aus 7-Halogencholesterinen, die in 3-Stellung einen durch Verseifung in eine Oxygruppe überführbaren Rest enthalten, Halogenwasserstoff abspaltet, das entstandene 3-Dehydroderiv. verseift u. das so erhaltene 7-Dehydrocholesterin (I) mit UV-Licht bestrahlt. So liefert die Behandlung von 5 g Cholesterinacetat mit 20 Mol.-% Unterschub N-Bromacetamid in Ätherlsg. bis zum Verschwinden des wirksamen Br, Zusatz von Chinolin u. Erhitzen auf  $90^\circ$  bis zur Beendigung der HBr-Abspaltung, Verdünnen des Gemisches mit peroxydfreiem Ae. u. Auswaschen des Chinolins mit verd. Säure nach Abtreiben des Ae., Umkristallisieren u. Verseifen 2,67 Steringemisch mit 13,8 Gew.-% I-Geh. (spektrograph. gemessen), das bei Bestrahlung das antirachit. wirksame Vitamin  $D_3$  liefert. (Schwz. P. 262 671 vom 26/1. 1944, ausg. 1/10. 1949. Holl. Prior. 28/1. u. 12/11. 1943.)

STARGARD. 4809

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind., V. St. A., *Penicillin (I)-Alkalisalze*. Man setzt mindestens annähernd äquivalente Mengen von I-Ammonium u. Alkaliverbb. (Carbonate, Bicarbonate, Oxyde, Hydroxyde) in wss. Lsg. um u. dampft die Lsg. mindestens teilweise ein ( $pH$  stets  $< 9$ , bes. 6,7—8,5), zweckmäßig im Vakuum, u. verwendet die Alkalisalze des I entweder in dieser Lsg. oder bringt sie durch Gefrieren oder Trocknen in gefrorenem Zustand zur Trockne, worauf sie erforderlichenfalls aus geeigneten Lösungsmitteln umkrist. werden können. Löst man z. B. in 100  $cm^3$  W. 0,872 g reines krist. I-Ammonium (1700 O.E./mg) u. 0,215 g  $NaHCO_3$  ( $pH$  der Lsg. 8) u. dampft die Lsg. bei  $Kp_{50}$  unter Durchleiten von  $CO_2$  ein, bis kein  $NH_3$  mehr entweicht u. schließlich auf 56  $cm^3$ , so erhält man ein Konzentrat (II) mit einer I-Aktivität von 24000 O.E./ $cm^3$ . 50  $cm^3$  II liefern nach Ausfrieren u. Trocknen im gefrorenen Zustand 0,7796 g reines I-Na mit einer I-Aktivität von 1570 O.E./mg. (Schwz. P. 261 504 vom 3/9. 1946, ausg. 16/8. 1949. — A. Prior. 4/9. 1945.)

STARGARD. 4811

Knoll Akt.-Ges. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., Deutschland, *Röntgenstrahlenschutzsalbe*. Man verwendet hierfür *Alkalitigninsulfonate* (I) (erhältlich durch Neutralisation eingedampfter Sulfitablaugen mit Alkalien u. erneutes Eindampfen) enthaltende Lsgg. in Salbengrundlagen, die pflanzliche oder tier. Öle enthalten. Man kann z. B. 20 g Vaseline mit 40 g Adeps lanae zusammenschm. u. 5 g I-Pulver, gelöst in 35  $cm^3$  W., in üblicher Weise einarbeiten; oder 25 g I-Pulver, gelöst in 50  $cm^3$  W. mit einer Salbengrundlage emulgieren, die durch Zusammenschm. von 10 g Oleum rapae,

10 g Paraffinum liquidum u. 15 g einer handelsüblichen veredelten Salbengrundlage erhalten wurde. (Schwz. P. 262 426 vom 12/7. 1943, ausg. 16/9. 1949. D. Prior. 28/7. 1942.) STARGARD. 4817

Édouard Hanselmann, Genf, Schweiz, *Nicotinentwöhnungsmittel*. Verwendet man zum Mundspülen ein Mundwasser aus 54(%) A., 43,2 dest. W., 0,43 AgNO<sub>3</sub>, 0,22 Saccharin, 1,07 Thymol u. 1,08 Menthol, so erzeugt eine selbst erst nach mehreren Stdn. erfolgende Inhalation von Tabakrauch einen derart widerlichen Geschmack im Mund, daß auch passionierte Raucher zu Nichtrauchern werden. (Schwz. P. 262 435 vom 20/6. 1947, ausg. 1/10. 1949.) STARGARD. 4823

Zyma S. A., Nyon, Schweiz, *Desinfektionsmittel*. Man mischt eine Hg-Verb. mit anorg. oder organ. Anion (Chloride, Oxycyanate, Salicylate, Organo-Hg-Verbb. mit Bindung des Hg an C, N, S oder O, Phenyl-Hg, Pyridyl-Hg) mit Silicaten u./oder Phosphaten (Na- oder K-Metasilicat, -Polysilicat, -Metaphosphat auch von Ca, Ca-Orthophosphat auch von NH<sub>4</sub>; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Diese Mischungen wirken nicht korrodierend. Beispiele: 5% Phenyl-Hg-borat + 95% Na-Metasilicat. — 5% Phenyl-Hg-acetat + 10% NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 85% Na-Metasilicat. — 5% Pyridyl-Hg-acetat + 95% Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. — 0,66 (g) Phenyl-Hg-borat + 50 Na-Silicatlsg. (38 Bé) auf 1000 Wasser. — 6% Hg-Oxycyanat + 3% NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 7% Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 84% Na-Metasilicat. Die Mischungen können als Puder oder Tabletten zur Herst. von Desinfektionslsgg. verwendet werden. (Schwz. P. 258 717 vom 3/6. 1946, ausg. 16/5. 1949.) KRAUSS. 4835

Franz Berger, *Handbuch der Drogenkunde. Erkennung, Wertbestimmung und Anwendung*. Bd. 1: Untersuchungsmethoden, Cortices-Flores. Wien: Wilhelm Maudrich. 1949. (400 S. m. 256 Abb.)

E. F. Cook and E. W. Maritz, *Remington's practice of pharmacy*. London: Interscience Pub. Co. 1948. (X + 1511 S.) s 90, —.

Gerhard Henkel, *Chemie, Physik und Technologie zahnärztlicher Kunststoffe*. Leipzig: Barth. 1949. (VI + 53 S. m. 73 Abb. 1. Text.) 8° = Zahnärztliche Fortbildung H. 3. DM 4,20.

Gerhard Meyer, *Handbuch der Arzneispezialitäten für Ärzte u. Apotheker*. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsges. 1949. (VI + 757 S.) 8°. DM 20,50.

## G. Analyse. Laboratorium.

Walter Fritz, *Bemerkungen zum Auslaufbecher DIN 53211*. Der Auslaufbecher DIN 53211 ist ein einfaches, leicht zu handhabendes Betriebsgerät zur Beurteilung der Konsistenz von viscosen Fll., bes. von Farben u. Lacken. Mit diesem Gerät wurden Verss. mit 11 Normalfl. (Normalölen u. Bzl.) durchgeführt, deren absol. kinemat. Zähigkeit gut bekannt ist. Aus diesen Messungen konnte eine einfache Beziehung zwischen der Auslaufzeit u. der Viscosität hergeleitet werden. Als untere Grenze für die zuverlässige Anwendung des Auslaufbechers wurde die Auslaufzeit  $t \geq$  etwa 15 Sek. gefunden. In der Gegend von 10 Sek. liegt bereits der Bereich des Umschlages von laminarer in turbulente Strömung. — Einige Änderungen des Normalblattes DIN 53211 werden vorgeschlagen. (Chemie-Ing. Techn. 21. 103—05. März 1949.) SKALIKS. 5012

Franz Möller, *Oberflächenmessung der Temperatur. Berechnung der Wärmeströmung in das Thermometer*. Bei Messungen der Oberflächentemp. durch Anlegen eines Wärmefühlers (Thermometers, Thermoelements usw.) wird 1. das Temperaturfeld des Prüflings verändert; 2. tritt ein Temperaturgefälle zwischen der Oberfläche u. dem eigentlichen Fühler auf. Zur Ermittlung der dadurch verursachten Meßfehler werden Formeln u. elektr. Ersatzschaltbilder zur Berechnung von Wärmeübertragungswiderständen angegeben u. an Beispielen erläutert. (Arch. techn. Mess. 1949. T53—T54. Juli. Braunschweig.) TRAUSTEL. 5016

Clément Duval, *Anwendungen der Thermowaage von Chevenard in der chemischen Analyse*. Das Verf. verleiht der Gewichtsanalyse ein Übermaß an Genauigkeit u. Schnelligkeit, gestattet Bestimmungen ohne Trennungen u. gestaltet die Arbeitsbedingungen, bes. die zum Trocknen u. Glühen der Ndd. erforderlichen Temp. rationaler. Die in mehreren Abb. dargestellte Waage gestattet eine selbsttätige Best., indem sie photograph. als Funktion von Zeit oder Temp. die Ab- oder Zunahme des Gewichtes eines laufend erhitzten Stoffes aufzeichnet. Ein Beispiel für die Anwendung des Gerätes bietet die Pyrolyse des Mg(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub>, deren Kurvenverlauf angegeben wird. Bis 77° stellt man das Entweichen von Feuchtigkeit u. Kristallwasser fest. Bei 132° zeigt sich ein neuer Knick: das NH<sub>3</sub> ist ausgetrieben, u. es bleibt MgHPO<sub>4</sub> zurück, das dann langsam W. verliert: 2MgHPO<sub>4</sub> = Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O. Das Ende der Dehydratisierung liegt zwischen 347° u. 412°; danach bemerkt man eine waagerechten Kurvenast, der sich bis jenseits von 1000° erstreckt. Es erhebt sich die Frage, warum der Nd. von Mg(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub>, wie es stets empfohlen wird, auf 900° erhitzt u. bes., warum er durch ein Papierfilter von der Stammlsg. getrennt werden soll. Es wird vorgeschlagen, den Nd. mit einem Glas- oder Porzellanfiltratiegel zu

filtrieren. Das theoret. 150 mg betragende Gewicht eines Nd. wird bis auf  $\frac{1}{2}$  mg schon bei  $285^\circ$  erreicht. — In ähnlicher Weise wird die Thermolyse von  $(\text{COO})_2\text{Ca}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Me}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , Nitraten, Chloraten, Bromaten, Stannaten,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{CrO}_4$ ,  $(\text{COO})_2\text{U} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot (\text{MoO}_3)_{12}$  u. die Best. von Na mit  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{UO}_2$ , von Ca in Ggw. von Mg, von  $\text{CaCO}_3$  im Gips ausgeführt. Das Wesen der selbsttätigen Best. wird am Beispiel des  $(\text{COO})_2\text{Ca}$  erläutert. Das Verfahren wurde auf 75 versch. Bestimmungen angewandt. (Chim. analytique 31. 173—78. Aug. 1949. 204 bis 209. Sept. 1949.) WESLY. 5022

Otto Ratzloff, *Ein flexibler Vakuumverschluss*. In vorliegender Arbeit wird ein Vakuumverschluss beschrieben, der es gestattet ein Objekt zu drehen, zu verschieben u. in einem Winkelbereich (vom Verschluss aus betrachtet) von  $60^\circ$  zu bewegen. Der Verschluss besteht aus einer durchbohrten Kugel; die Bohrung enthält einen verschiebbaren Stift, der von außen zum Objekt führt. Die Kugel ist drehbar in der Wand des betrachteten Vakuumgefäßes gelagert. Die Dichtungen (zwischen Kugel u. Gefäß, sowie zwischen Kugel u. Stift) bestehen aus sogenannten O-Ringen. (Rev. sci. Instruments 20. 324. April 1949. St. Louis, Miss., Washington Univ.) REICHAARDT. 5026

I. Sucher und H. S. Anker, *Über ein Vakuumröhrenrelais zur Thermostatkontrolle*. Vff. geben eine kurze Beschreibung eines von ihnen entwickelten automat. Reglers für Präzisionsthermostaten, wie sie beispielsweise für Isotopenbestimmungen aus Dichtemessungen benötigt werden. Hierbei werden an Stelle des gewöhnlich benutzten gasgefüllten Thyratrons normale Vakuum-Elektronenröhren verwendet, da sie bezüglich Kosten u. Lebensdauer günstiger sind. (Rev. sci. Instruments 20. 321. April 1949. New York, Columbia Univ., Dep. of Biochem.) SPEER. 5026

M.-Enn. Pozzi-Escot, *Verdampfungs- und Trockenvorrichtung mit Oberflächenheizung*. Einfache Laboratoriumsvorr. zum vorsichtigen Trocknen unter Überwindung des Austrittes von ätzenden Dämpfen. Beheizung durch Rotlichtlampe. Luftspülung u. Absaugung der Dämpfe durch Wasserstrahlpumpe. (Ann. Falsificat. Fraudes 42. 51—52. Jan./März 1949. Lima.) TRAUSTEL. 5028

L. H. v. d. Twissel, *Ein Stromintegrator mit Vakuumröhren*. Es wird an Hand eines Diagramms gezeigt, wie mit Hilfe eines Röhrenmultivibrators eine Stromintegration zur Anzeige gebracht wird. Das heißt die Aufladung eines Kondensators durch den Meßstrom führt zu einer Steuerspannung am Multivibrator u. kann dadurch einfach gemessen werden. Hiermit lassen sich einwandfrei Ströme von  $10^{-9}$ — $10^{-11}$  Amp messen. (Rev. sci. Instruments 20. 323. April 1949. Amsterdam.) REICHAARDT. 5052

G. Frick, *Arbeitsvereinfachung bei der Spektralanalyse im Industrielaboratorium*. Es wird die Anwendung des spektralanalyt. Schnellverf. nach CLOSZ beschrieben. Man stellt von reinen Metallen bzw. von Standardlegierungen bekannter Zus. Spektralaufnahmen her u. benutzt diese Negative als Filterplatten. Sie haben die Aufgabe, bestimmte Metalle bzw. ihre Spektrallinien aus dem zu untersuchenden Spektrum zu filtern. Zur Auswertung werden die Testnegative über die Versuchsplatten gelegt u. die Abweichungen festgestellt. Zur Entw. wird das Schnellverf. nach JAENICKE empfohlen: Einbadentwickler: 60 g Ätzkali, 30 g Hydrochinon, 25 g Natriumsulfid, 20 cm<sup>3</sup> Phenosafraninlg. 1:1000, mit W. auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Temp. 18—20°. Baddauer 15—25 Sek. Abspülen unter stark fließendem W., Dauer 5—10 Sekunden. — Zweibadentwickler: 1. Bad: 50 g Hydrochinon mit dest. W. auf 1000 cm<sup>3</sup> verd., dazu 20 cm<sup>3</sup> Phenosafraninlg. 1:1000, Badtemp. 26°, Baddauer 7—8 Sek., nicht abspülen! 2. Bad: 300 g Ätzkali mit dest. W. auf 1000 cm<sup>3</sup> verd., Baddauer 2 Sek. (in diesem Bad erfolgt die Entwicklung), Abspülen unter stark fließendem W., Dauer 5—10 Sekunden. — Fixieren: 400 g Na-thiosulfat u. 20 g Na-bisulfid mit dest. W. auffüllen auf 1000 cm<sup>3</sup>, Baddauer je nach Plattensorte 1—2 Minuten. Die Fixierzeit läßt sich durch Erhöhen der Badtemp. abkürzen. Eine Platte, die bei 18° nach 60 Sek. klar war, brauchte bei 30° nur 30 Sekunden. Ferner ist zu beachten, daß frisches Fixierbad langsamer fixiert als bereits gebrauchtes. (Bild u. Ton 2. 238. Aug. 1949.) W. GÜNTHER. 5063

P. Rosenblum und A. Doretteville jr., *Ein genaues, einfach anzeigendes Mikrophotometer*. Vff. beschreiben den grundsätzlichen Aufbau eines Mikrophotometers, das speziell der Auswertung von LAUE-Diagrammen dienen soll. Es war daher möglich, wegen der verwendeten grobkörnigeren Schichten auf ein extremes u. entsprechend kostspieliges Auflösungsvermögen zu verzichten. Die Lichtquelle wurde automat. in ihrer Intensität reguliert. Der Lichtstrahl trifft einmal direkt auf eine Photozelle, das andere Mal durch die zu betrachtende Photoschicht auf eine zweite Photozelle. Die Differenz kann über eine Brückenschaltung direkt sichtbar gemacht werden. (Rev. sci. Instruments. 20. 321—23. April 1949. Fort Monmouth, N. J., Signal Corps Engng. Laborr.) SPEER. 5064

Siegfried Pfeiffer, *Über die Haltbarkeit von n/10 Natriumthiosulfatlösungen*. In 4 Monaten geht der Titer einer 0,10007 n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. ohne Zusatz auf 0,09391, mit 0,3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf 0,09855, mit 4%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  auf 0,09931 zurück. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89. 9. 7/1. 1949. Crimmitschau/Sa., Johannsapotheke.) LECKE 5070

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

F. Boltz und M. G. Mellon, *Spektrophotometrische Bestimmung von Phosphor als Molybdändiphosphorsäure*. Es wurden die günstigsten Bedingungen zur spektralphotomet. Best. von P als Molybdändiphosphorsäure untersucht. Wichtig ist die Menge anwesenden Molybdats. Ein großer Überschub über die stöchiometr. notwendige Menge bedingt eine Intensivierung der Farbe. Die beste Farbwentwicklung tritt bei  $\text{pH}$ -Werten von 0,5–1,2 ein. Stark störend wirkt  $\text{Fe}^{+++}$  u. Kieselsäure. (Analytic. Chem. 20. 749 bis 751. Aug. 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) GOTTFRIED 5110

Hermann Rath und Alberto Sanchez, *Über einen Nachweis von Magnesium mit Azofarbstoffen*. Bekannt ist der Nachw. von Mg durch symmetr. Diazo-Farbstoffe, wie *Benzopurpurin 1 B*, *Diaminreinblau FF*, *Azoblau* u. a., durch Adsorption der Farbstoffe an  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Vff. beschreiben zwei asymmetr. u. noch empfindlichere Farbstoffe, das *Naphthazon 1* u. 2 (E. MERCK). Die Farbstoffe adsorbieren sich lavendelblau bzw. türkisblau an  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Die zu prüfende Lsg. wird erst mit der Farbstofflsg. (0,02 g/100ml) u. dann mit einem Überschub von Zn NaOH versetzt. Es entsteht eine blaue Färbung bzw. ein blauer Niederschlag. Ca, Ba u. Sr stören nicht. Der Nachw. von Mg neben Al, Zn, Cr, Pb, As, Sb u. Sn ist im allg. möglich, da deren Hydroxyde in NaOH lösl. sind. Viel Cr stört. Ist viel Al zugegen, so fällt die Fällung mit Naphthazon 1 bordeauxrot aus. Unlösl. Hydroxyde, wie Mn, Fe u. Co stören nicht in kleinen Mengen, in großen verdecken sie die blaue Farbe des Mg-Niederschlags. (Z. analyt. Chem. 129. 1–3. 1949. Reutlingen-Stuttgart, Deutsches Forsch.-Inst. f. Textilind.) FRIEDEMANN 5110

Y. Rusconi, D. Monnier und P. E. Wenger, *Die spektrophotometrische Bestimmung von Magnesium*. Die Entfärbung einer alkal., violetten Lsg. von Magneson (*p-Nitrobenzolzoresorcin*) durch Mg-Ionen kann durch Messung des Extinktionskoeff. der Lsg. zur quantitativen Best. von Magnesium herangezogen werden. Cd-, Cu-, Zn-, Al-, Be-, Mn-, Co- u. andere Ionen stören. Der Einfl. von Zn u. Al wird genauer untersucht. *Ausführung der Mg-Bestimmung*: 10  $\text{cm}^3$  Magneson-Lsg. (0,004% in 50% ig. A.), 2  $\text{cm}^3$  KOH-Lsg. (250g KOH in 1 Liter W.) u. eine bestimmte Menge der Mg-Lsg. (mit ca. 0,1% Mg) werden mit W. auf 50  $\text{cm}^3$  aufgefüllt u. nach Umschütteln durch ein trockenes Filter filtriert. Der Extinktionskoeff. wird in einem SPEKKER-HILGER-Absorptionsmeter mit Filter 605 ( $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ ) bestimmt u. an einer Eichkurve der Mg-Geh. abgelesen. Genauigkeit  $\pm 1\%$  bei Mg-Konz. von 20–160 mg/Liter. (Helv. chim. Acta 31. 1549 bis 1552. 15. 10. 1948. Genf, Univ., Lab. f. analyt. Chemie u. Mikrochemie.) K. FABER 5110

Gilbert W. Smith, *Die Analyse von Magnesiumoxyd. Bestimmung des Glühverlustes, Siliciumdioxids, Eisens, Aluminiumoxyds, Calciums, Mangans und Phosphors*. Die bei der Unters. von techn. MgO anzutreffenden häufigen Verunreinigungen sind  $\text{SiO}_2$ , Fe, Al, Ca, Mn u.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Der Glühverlust u. der Geh. an  $\text{SiO}_2$  wird nach der klass. gravimetr. Meth. bestimmt, wobei  $\text{SiO}_2$  durch ein HCl-HClO<sub>4</sub>-Gemisch abgeschieden wird. Fe bestimmt man colorimetr. mittels o-Phenanthrolin; Al nach dem Aluminonverf., nachdem zuvor Fe durch Extrahieren mit Dichloräthyläther aus 6 n. HCl entfernt wurde. Ca wird von dem überschüssigen Mg nach dem Verf. von CALEY u. ELVING (Fällung als Sulfat in 90% ig. Methanolsg.) getrennt, in Oxalat umgewandelt u. durch Titration mit Cerisulfat bestimmt. Mn bestimmt man colorimetr. als Permanganat, ebenso  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Phosphormolybdat unter Red. mit  $\text{SnCl}_2$ , nachdem ein störender Einfl. von Fe durch Hydroxylaminhydrochlorid eliminiert wurde. Die Zuverlässigkeit dieser Meth., deren Ausführung eingehend beschrieben wird, prüft Vf. an bekannten MgO-Proben des U. S.-BUREAU OF STANDARDS. (Analytic. Chem. 20. 1085–90. Nov. 1948. Newark, Calif., Food Machinery & Chemical Co.) HENTSCHEL 5110

H. G. Short und W. L. Dutton, *Bestimmung der Elemente der Selteneren Erden und des Yttriums in Uranverbindungen*. Man löst 10 g  $\text{U}_3\text{O}_8$  in 50% ig.  $\text{HNO}_3$ ; ein unlösl. Rückstand wird nach dem Auswaschen u. Glühen mit  $\text{KHSO}_4$  aufgeschlossen, die Schmelze in HCl gelöst, die überschüssige Säure verdampft, mit W. aufgenommen u. in einer Pt-Schale die Selteneren Erden mit HF abgeschieden. Man engt die Uranylalzlsg. bis zur beginnenden Kristallisation ein, kühlt ab, zerstößt größere Kristallaggregate u. löst möglichst alle Kristalle in 70  $\text{cm}^3$  Ae., gießt die klare Lsg. in einen Scheidetrichter, wäscht mit Ae. nach u. gibt so viel W. hinzu, daß nach dem Durchmischen u. Absetzen ca. 1  $\text{cm}^3$  wss. Phase vorhanden ist. Man gibt letztere in das Becherglas mit dem unlösl. Anteil zurück u. wiederholt die Extraktion mit wenig Wasser. Nach Verjagen des Ae. im Becherglas gibt man noch etwas W. u. 2 Tropfen  $\text{HNO}_3$  hinzu, verdampft fast zur Trockne,

bringt in eine Pt-Schale, verd. auf 50 cm<sup>3</sup> u. gibt 15 cm<sup>3</sup> 40% ig. HF hinzu. An dieser Stelle wird die eventuell früher erhaltene Fluoridfällung hinzugefügt. Nach mindestens 3std. Stehen wird durch einen wachüberzogenen Trichter in ein ebensolches Becherglas filtriert, mit 20 cm<sup>3</sup> 5% ig. HF u. W. nachgewaschen u. in einem Pt-Tiegel geglüht; hierzu gibt man 1—2 cm<sup>3</sup> heißer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit der man die Pt-Schale abgespült hat, dampft ein, löst den Sulfatrückstand in 10% ig. Salzsäure, verdampft letztere fast zur Trockne u. verd. auf ca. 5—10 cm<sup>3</sup>. Nach Zugabe von 0,1 g Salicylsäure u. überschüssigem NH<sub>4</sub>OH wird, je nach der Menge des Nd. nach 5—20 Min. filtriert, ausgewaschen, geglüht u. der Rückstand in wenig konz. HCl gelöst, die bereits vorher zum Abspülen des Becherglases für den NH<sub>4</sub>OH-Nd. gedient hat. Das geringe Vol. mit den Chloriden der Seltenen Erden wird in der Vertiefung eines 5 mm starken Kupferelektrodenstiftes eingedampft, der als negative Elektrode bei der Verdampfung im Gleichstromlichtbogen bei 5 Amp. u. 50 Volt dient. Die Aufnahme des Bogenspektrums erfolgt mit einem automat. Spektrographen nach LITROW-HILGER, die Schätzung der Menge der einzelnen seltenen Erdelemente, die nicht über 50 γ betragen darf, erfolgt visuell mittels einer Standardplatte. Auch Uran (6)- bzw. (4)-Fluorid wird zur Analyse zuerst in das Nitrat übergeführt. (Analytic. Chem. 20. 1073—76. Nov. 1948. Widnes, Imp. Chem. Ind., Ltd.) HENTSCHEL 5110

Robert C. Hirt und Norman H. Nachtrieb, *Spektrographische Bestimmung Seltener Erden in Uranverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Vermeidung störender U-Linien bei der spektrograph. Best. Seltener Erden in U-Verbb. wird das U ganz ähnlich wie nach dem Verf. von SHORT u. DUTTON durch Ätherextraktion entfernt, während man die Seltenen Erden als Fluoride fällt u. über die Hydroxyde reinigt. Die endgültige Best. erfolgt spektrograph. nach der Funkenmeth. mit Cu-Elektroden. Es werden die Elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd u. Dy unters. u. die Nachweisgrenzen sowie die den 10 g-Proben zugesetzten Mengen (ca. 0,5—5 γ) mit den gefundenen verglichen. (Analytic. Chem. 20. 1077—78. Nov. 1948. Los Alamos, Calif., Univ.) HENTSCHEL 5110

Therald Moeller und Nancy Downs Fritz, *Chemie des Thoriums. Quantitative Bestimmung mittels Jodatitration*. Im Anschluß an das Analysenverf. von TSCHERNIKOFF u. USPENSKAJA erfolgt die Trennung des Th von Y u. den Seltenen Erden aus stark salpetersaurer Lsg. durch Fällung mit KJO<sub>4</sub>. Hiernach gelingt es, 99% des Th aus reiner Lsg. des Nitrats, sowie aus künstlichen, Y u. seltene Erden enthaltenden Gemischen u. auch Monazitsand in kürzerer Zeit als nach den anderen bewährten Verff. (etwa der Hexamethylentetramin-Meth.) wiederzufinden. Eine absol. quantitative Best. des Th gelingt nicht, weil man den Jodatnd. ohne teilweise Auflsg. u. Hydrolyse nicht durch Auswaschen von dem adsorbierten Jodat u. Nitrat befreien kann. Am besten hat sich Auswaschen mit wenig eiskaltem W. bewährt. (Analytic. Chem. 20. 1055—58. Nov. 1948. Urbana, Ill., Univ.) HENTSCHEL 5110

L. Hertelendi und J. Jovanovich, *Bleibestimmung durch Umwandlung des elektrolytisch abgeschiedenen Blei(IV)-oxyds mittels Erhitzens zu Blei(II)-oxyd*. Ausgehend von der Beobachtung, daß das elektrolyt. abgeschiedene Blei(IV)-oxyd ein höheres Gewicht hat, als der Formel entspricht, wird dessen Überführung in Blei(II)-oxyd versucht. Bei 10—20 Minuten langem Glühen ist die Umwandlung vollständig; Gewichtsverlust infolge der Flüchtigkeit des PbO wird dadurch vermieden, daß man die Elektrode in ein Quarzgefäß stellt, von dessen Wandung das sublimierende PbO zu Bleiglas gebunden wird. (Z. analyt. Chem. 128. 151—58. 1948.) PLOUM 5110

I. G. Murgulescu und Filofteia Dobrescu, *Die quantitative Fällung von Blei als basisches Bleisalicylat*. Zur quantitativen Abscheidung von Pb wird die wss. Lsg. (Nitrat, Acetat) mit einem Überschuß an Natriumsalicylat u. anschließend unter Erwärmen mit Ammoniak versetzt, worauf der anfangs voluminöse Nd. kristallin u. leicht filtrierbar wird. Nach Trocknen bei 105—110° erfolgt die Überführung in PbSO<sub>4</sub> derart, daß man zunächst das Filter in einem Porzellantiegel versacht u. nach Überführen des Tiegelinhaltes in PbSO<sub>4</sub> durch Befeuchten mit HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die gleiche Weise den Hauptanteil des Nd. in demselben Tiegel in PbSO<sub>4</sub> umwandelt. (Z. analyt. Chem. 128. 203—06. 1948.) PLOUM 5110

Eric W. Martin, A. Norman Hixson und Wallace M. MacNabb, *Spektrophotometrische Bestimmung von Bichromaten in gesättigten Lösungen von Chromaten und Bichromaten*. Wie der Verlauf der Extinktionskurven zeigt, läßt sich Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bei gleichzeitiger Anwesenheit in konz. Lsg. — auch bei Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — in einfacher Weise spektrophotometr. bestimmen. Man bestimmt zuerst nach einem beliebigen volumetr. Verf. in einem aliquoten Teil der Probe den Geh. an Gesamt-Cr u. wählt daraufhin den günstigsten Wellenlängenbereich (500—600 mμ) mit möglichst linearem Verlauf der Durchlässigkeitskurven. Zweckmäßig ist die Konstruktion eines Nomogramms für Cr-

Konz., log.-Transparenz u. das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{CrO}_4/\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . (Analytic. Chem. 20. 1043—45. Nov. 1948. Philadelphia, Pa., Univ. HENTSCHEL. 5110)

**Rudolf Lang**, *Neuer katalytischer Nachweis von Molybdän*. Grundlage des Molybdän-nachw. ist der Umstand, daß Hydrazinsulfat nicht Methylenblau, wohl aber Molybdätslg. zu Mo(V)-Salz red.; dieses aber red. seinerseits rasch Methylenblauslg. zur farblosen Leukoverb., wobei es selbst sich wieder zu Molybdät oxydiert. Dieser Reaktionswechsel geht so lange vor sich, bis das gesamte Methylenblau in die Leukoverb. überführt ist. Bei kleinen Molybdännengen wird die Lsg. farblos, bei größeren braun. Verb. des U(VI), W(VI), Cr(III, VI), V(IV, V), Cu(II), Fe(II) geben keine entsprechende Reaktion. (Z. analyt. Chem. 128. 165—66. 1948.) PLOUM. 5110

**James J. Lingane**, *Automatische potentiometrische Titration von Eisen und Titan mit Chromoion*. Es wird eine automat. Titrationsmeth. von Fe(III)- u. Ti(IV)-Ionen mit 0,1 mol. Chromosulfatlg. beschrieben. Diese Lsg. wurde auf folgende Art direkt im Vorratsgefäß hergestellt: Das Gefäß wurde zuerst zu etwa  $\frac{1}{3}$  mit amalgamierten Zn-Moos gefüllt u. hierauf 500 cm<sup>3</sup> einer 0,1 mol. Chromisulfatlg. in 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingefüllt. Die Lsg. wurde unter leichtem H<sub>2</sub>-Überdruck mehrere Std. geschüttelt, wobei Red. zu Chromosulfat erfolgte. Die Lsg. ist unter H<sub>2</sub> etwa 3 Wochen haltbar. Die Titration von Fe(III)-Ion geschah in schwefelsaurer Lsg. mit einer Pt-Indicatorelektrode u. war auf  $\pm 0,1\%$  genau. Ti(IV)-Ionen titriert man am besten in salzsaurer Lsg. mit einer Hg-Indicatorelektrode. In diesem Falle beträgt die Genauigkeit der Best.  $\pm 0,2\%$ . Die Titration von Gemischen von Fe(III)- u. Ti(IV)-Ionen führt man in etwa 4 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. mit den genannten Elektroden hintereinander durch. (Analytic. Chem. 20. 797 bis 801. Sept. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 5110

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**Hans Murr**, *Die stufenphotometrische Bestimmung der Milchsäure*. Die Milchsäure-Best. im Blut (Meth. nach MENDEL-GOLDSCHIEDER) wird auf die Absoluteolorimetrie übertragen. Die gesetzmäßige Abhängigkeit der Farb-Entw. von der zugesetzten Veratrolmenge wird mathemat. formuliert. Genaue Beschreibung der Meth. in allen Einzelheiten, Hinweise auf Reagenzien-Auswahl usw. (Biochem. Z. 319. 553—60. 1949. Würzburg, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) SCHLOTTMANN. 5727

**S. L. Tonpsett und R. A. McAllister**, *Bestimmung des Eisens im Blutserum*. Die Serumisenbest. mit o-Phenanthrolin gibt stark schwankende Werte bei Zimmertemperatur. Vf. fand, daß Farbtw. nach 1 Stde. bei 37° gleichmäßig ausfällt u. reproduzierbare Werte liefert. Im übrigen weicht die angegebene Arbeitsmeth. nur in unwesentlichen Einzelheiten von der üblichen ab. (Analyst 74. 315—16. Mai 1949. Glasgow, Inst. of Pathology.) WUNDERLICH. 5727

**Heinz Schaefer**, *Zur Mikro-Calciumbestimmung im Blutserum*. Der n. Wert für Serum-Ca von 9—11 mg% wird bei einwandfreiem Serum u. exakter Meth. auch in patholog. Seren nur äußerst selten überschritten (bei 8 von 453 Patienten). — Bei *Tetania parathyreopriva* u. *Rachitis* werden Werte von 4—6 mg%, bei *Ostitis fibrosa* 12,7 mg% bei *Myelom* 15,8 u. 17,7 mg% gefunden. (Med. Klin. 44. 767—69. 17/6. 1949. Sachsenhausen, Städt. Krankenhaus.) SCHLOTTMANN. 5727

**Jürgen Belke und August Dierkesmann**, *Eine flammenphotometrische Methode zur Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in biologischen Flüssigkeiten*. Prinzip der Methode.: Zerstäuben der Analysen-Fl. u. Verdampfen in der Acetylenpreßblutflamme, Photometrieren des Mischlichtes nach Passieren von Farbfiltern, die jeweils das K-, Na- u. Ca-Licht selektiv aussondern, mittels Photozelle. Eichkurven. Die Genauigkeit übertrifft die der chem. Bestimmungsmethoden. 0,1 cm<sup>3</sup> Serum bzw. Urin reicht für die Vollanalyse aus. Fehlerbreite 2—3%. App. u. Meth. werden genau beschrieben. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 629—46. 1948. Freiburg, Univ., Psychiatr. Klinik.) SCHLOTTMANN. 5727

**Hans Iglauer**, *Die chemische Morphinbestimmung im Harn. Kritische Bewertung der gebräuchlichen Untersuchungsmethoden*. (Dtsch. med. Wschr. 74. 808—09. 24/6. 1949. Erlangen, Univ., Beratungs-u. Unters.-Stelle des Chem. Labor.) E. BRANDT. 5732

**A. W. Forst und R. Deininger**, *Eine neue Methode zum spezifischen biologischen Nachweis von Morphin im Harn an der Mäusepupille*. Meth.: 30 cm<sup>3</sup> Harn werden mit Barytwasser schwach alkal. gemacht u. nach Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> n/1-NaOH 5 Min. gekocht. Hierdurch werden alle störenden Stoffe außer Dolantin entfernt. Dieses wird nach dem Erkalten mit Chlf. ausgeschüttelt. Aus der wss. Lsg. wird das Ba durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt. Nach Filtration u. Zusatz von NaHCO<sub>3</sub> wird mit Essigester ausgeschüttelt, der Rückstand des Essigesters in W. aufgenommen und der weißen Maus unter die Rückenhaut injiziert.

Bei Anwesenheit von Morphin nach 45 Min. eindeutige Pupillenerweiterung. In 10 cm<sup>3</sup> Harn ist eine vorherige Einzeldosis von 0,015 g *Morphin* eindeutig nachweisbar. — Im n. Harn des Menschen findet sich regelmäßig eine mydriat. Substanz (Urosympathin?). — Ausführliche Beschreibung des Verf. u. krit. Diskussion der chem. u. biol. Methoden zum Nachw. mydriat. Substanzen an Hand umfangreichen Schrifttums. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 206. 416—38. 1949. München, Univ., Pharmakol. Inst.) SCHLOTTMANN. 5732

**Bruno Karitzky, Siegfried Raabe und Gertrud Meisner**, *Über die gleichzeitige Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und Titrationsacidität in kleinsten Mengen Schweiß*. Sehr eingehende Beschreibung einer Mikrometh. unter Verwendung von MERCK'schem Universalindicator. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 142—49. März 1949. Freiburg, Univ., Chirurg. Klinik.) SCHLOTTMANN. 5733

**Steffen P. Berg**, *Der Spermanachweis nach Puranen und seine forensische Bedeutung*. Aus der für das Vorhandensein eines Spermaflecks verdächtige Stelle wird ein Stück von ca. 1—2 cm<sup>3</sup> ausgeschnitten u. möglichst klein zerschnitten. Die Stoffschnitzel werden über Nacht in einem serol. Reagensglas mit 0,5 cm<sup>3</sup> physiol. NaCl-Lsg. im Eisschrank extrahiert, herausgenommen u. über dem Glas ausgepreßt, erneut mit NaCl-Lsg. behandelt u. ausgedrückt. Der so gewonnene Extrakt wird mit einem Tropfen des PURANENSchen Reagens (*Naphtholgelb-S*) versetzt, geschüttelt u. 4 Stdn. stehengelassen. Es bildet sich das Spermindiflavianat mit charakterist. orangefarbenen Kristallen. Vf. hält die Rk. für genügend empfindlich u. typ. für die Praxis des forens. Spermanachweises. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 283—95. 2/1. 1949. München, Univ., Inst. für gerichtl. Med.) BAERTICH. 5766

**National Technical Laboratories, South Pasadena, Calif.**, übert. von: **Henry H. Cary, Alhambra, und Warren P. Baxter, Pasadena, Calif.**, V. St. A., *Glaselektrode für p<sub>H</sub>-Bestimmungen*. Das Glas der Elektrode besteht aus einer 3-Komponentenmischung, die Li<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> u. eines der Oxyde von CaO, BaO, SrO, PbO oder MgO enthält. Der Geh. an Li<sub>2</sub>O soll 24—50 (Mol.-%) betragen u. der an Li<sub>2</sub>O + 0,3 SiO<sub>2</sub> (Mol.-%) größer als 34,6 sein, die 3. Komponente soll mindestens 3 Mol.-% des Gemisches ausmachen. Andre Alkalimetalle dürfen auch nicht in Spuren vorhanden sein, dagegen einige Mol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ein solches Glas enthält z. B. 29,3 (Mol.-%) Li<sub>2</sub>O, 8,2 PbO u. 62,5% SiO<sub>2</sub>; andre Möglichkeiten ergeben sich aus 2 Diagrammen. Ein solches Glas ist vollkommen frei vom sogenannten Alkalifehler bei Messungen von p<sub>H</sub>-Werten über 9. (A. P. 2 462 843 vom 7/2.1945, ausg. 1/3. 1949, KALIX. 5067

**American Smelting and Refining Co., New York, N. Y.**, übert. von: **Moyer D. Thomas, Salt Lake City, Utah, V. St. A.**, *Messung geringer Gaskonzentrationen*. Geringe Konz. an Cl- (Chlf.; CCl<sub>4</sub> usw.) oder S-Verbb. (H<sub>2</sub>S; Äthylmercaptan usw.) in Luft lassen sich durch Absorption nach Oxydation zu HCl bzw. SO<sub>2</sub> messen. Zur Best. des S-Geh. in z. B. Luft wird diese in 2 gleiche Ströme gespalten. Der eine Strom geht durch ein SiO<sub>2</sub>-Rohr, in dem bei ca. 580° an einer Pt-Wendel die nicht aus SO<sub>2</sub> bestehenden S-Verbb. zu SO<sub>2</sub> verbrannt werden. Von beiden Strömen fließt dann eine abgemessene Menge je in einen z. B. mit dest. W. oder angesäuertem W. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Geh. angefüllten Absorptionsbehälter. In diesen wird durch Leitfähigkeitsmessung in einem Fall der ursprüngliche SO<sub>2</sub>-Geh. der Luft, im anderen der um die bei der Verbrennung entstandenen SO<sub>2</sub>-Menge erhöhte SO<sub>2</sub>-Wert ermittelt. — 7 Zeichnungen. (A. P. 2 462 293 vom 8/4. 1943, ausg. 22/2. 1949.) B. SCHMIDT. 5087

**Aktiebolaget Standard Radiofabrik, Ulvsunda, Schweden** (Erfinder: **E. R. Mann**), *Untersuchung von Metallen*. Metalle werden in einen Transformator eingeführt, u. durch die Primärwicklung wird ein Wechselstrom mit niedriger Frequenz (100 V, 60 Perioden je Sek.) geleitet u. die von der Sekundärwicklung abgenommene Energie mit Hilfe eines Kathodenstrahlzillographen untersucht. Durch die eingeführten Metallstücke entstehen infolge von Hysterisis, Wirbelströmen u. Widerstand Verzerrungen der reinen Sinusschwingungen. Hierdurch entstehen bei der Übertragung der abgehenden Energie als Tonfrequenzen scharfe Töne, von denen die ersten Obertöne vorwiegen. Die Energie der 3. Obertöne beträgt meist nur noch 1% u. die der 5. 0,05%. Diese lassen sich jedoch selektiv verstärken. Aus dem Verh. der Sekundärschwingungen kann man auf die Eig. der untersuchten Metallstücke schließen. Bes. können Unterschiede im Geh. an C von weniger als 0,02% erkannt werden. — 2 Zeichnungen. (Schwed. P. 124 642 vom 22/1. 1945, ausg. 12/4. 1949. A. Prior. 22/1. 1944.) J. SCHMIDT. 5111

**Fred B. Clardy, Portsmouth, Va., V. St. A.**, *Bestimmung von Ni im Stahl*. Zur Best. wird ein Reagenspapier verwendet, das 4 Komponenten enthält: 1. eine Verb., die in saurer Lsg. farblose Fe-Salze bildet, z. B. Alkaliphosphate oder Fluoride, 2. ein Puffer-

salz wie Alkaliacetate, 3. ein Fixiermittel für die Färbung, z. B. Na-Pyrophosphat u. 4. Dimethylglyoxim (I). Das Papier wird z. B. mit einer wss. Lsg. von 10 (Teilen) krist. Na-Acetat, 3 NaF u. 5 krist. Na-Pyrophosphat in 80 W. getränkt, getrocknet u. mit einer 1% alkohol. Lsg. von I behandelt. Der Stahl wird in verd. Säure gelöst, die Lsg. auf einen pH-Wert von 6—8 eingestellt u. auf das Papier gebracht. Dieses ist für einen Ni-Geh. über 0,10% verwendbar u. reagiert damit je nach Ni-Konz. mit verschied. Farbintensität. (A. P. 2 452 036 vom 16/8. 46, ausg. 26/10. 1948.) KALIX. 5111

George R. Harrison, R. C. Lord and J. R. Loofbourow, Practical Spectroscopy. New York: Prentice-Hall. 1948. (605 S. m. Abb.) \$ 6,65.

V. Kafka, Taschenbuch der praktischen Untersuchungsmethoden der Körperflüssigkeiten bei Nerven- und Geisteskrankheiten. Basel, New York: Karger. 1948. (VII + 116 S. m. 33 Textabb.) 8<sup>o</sup>. sfr. 12, —.

I. M. Koronman, Quantitative mikrochemische Analyse. M.-L. Gosschmidat. 1949. (320 S.) 10 Rbl. [in russ. Sprache]

A. C. Merrington, Viscometry. London: E. Arnold. 1949. (VIII + 144 S.) s 16, —.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

W. O. Fogel (Vogel), *Erhitzung mit flüssigen Hochtemperaturwärmträgern bei natürlichem Umlauf*. Die Berechnung für die an die Wasserheizanlage erinnernde App. geht von der Gleichheit der Druckgefälle u. des hydraul. Gesamtwiderstandes u. der Gleichheit der vom Wärmeträger abgegebenen u. im Wärmeaustauscher aufgenommenen Wärmemengen aus. Die Anwendung der abgeleiteten Formeln wird am eutekt. Gemisch von *Diphenyl* u. *Diphenyloxyd* erläutert. Der Koeff. der Wärmeübertragung von Wärmeträger zur Gefäßwand beträgt je nach der Wärmespannung des Wärmeaustauschers 200—300 kcal/m<sup>2</sup> h °C, die Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträger u. Gefäßwand 10—30°. Bei Änderung der Wärmespannungen gilt für die Erwärmung mit natürlich umlaufendem fl. Wärmeträger: 1. Die Temperaturdifferenz des Wärmeträgers beim Verlassen des Wärmeaustauschers u. des zu erheizenden Prod. ist prakt. proportional der Wärmespannung. 2. Mit sinkender Wärmespannung fällt die Temp. des Wärmeträgers an der Eintrittsstelle zum App. stark ab. 3. Der Wärmeübertragungskoeff. sinkt bei geringeren Wärmespannungen etwas

ab. 4. Der Verbrauch an umlaufendem Wärmeträger ist proportional  $\sqrt[3]{\text{Wärmespannungen}}$ . (Промышленная Энергетика [Industr. Energetik] 6. Nr. 2. 3—7. Febr. 1949. Moskau. Lomonossow-Inst. f. chem. Technologie.) ЛЕВТАГ. 5810

O. Merz, *Beschleunigung des Lösevorganges durch Steigerung der Rührwirkung*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1950. I. 101 referierten Arbeit. (Chemie-Ing. Techn. 21. 99. März 1949.) SKALIKS. 5820.

Hellmuth Kohn, *Schüttungskenngrößen staubförmiger Systeme*. Vortrag. Besprechung der Begriffsbestimmungen (Schüttgewicht, Lagergewicht, Rüttelgewicht, Böschungswinkel) sowie krit. Beurteilung der Meßfehlermöglichkeiten. Auf den Gebrauch der sehr anschaulichen Größe des Hohlraumvol. in %, d. h. den nicht durch die Staubm. ausgefüllten Raum einer Aufschüttung, wird hingewiesen. (Farbe u. Lack 55. 286. Aug. 1949. Bretten/Bd.) V. KRUEGER. 5822

Helmut Brauckhoff, *Feuchtigkeitsmessung in der Kältetechnik*. Von den 3 Feuchtigkeitsmeßmethoden, der haarhygrometr., der psychometr. u. der Taupunktmeth. ist für die Messung von Feuchtigkeiten unter 0° nur die erste geeignet. Das Haarhygrometer besitzt vor allem eine so geringe Temperaturabhängigkeit, daß bei Zimmertemp. justierte Geräte auch bei tiefen Temp. die relative Feuchtigkeit mit ausreichender Genauigkeit anzeigen. Es muß dagegen eine Zunahme der Einstellträgheit in Kauf genommen werden. Dieser Fehler wird bei dem Lambrechtschen Haarhygrometer „Velox“, das noch bei —60° einwandfrei arbeitet, vermieden. (Kältetechnik 1. 53. Juni 1949. Göttingen. Labor. der Fa. W. Lamprecht.) ROTTER. 5850

Carl Ivar Frederik Hjort, Djursholm, und Oscar Victor Emanuel Jansa, Nockeby, Schweden, *Herstellung von Suspensionen*. Zur billigen Herst. einer Suspension in techn. Ausmaß wird der gesiebte, pastenartige, zu suspendierende Stoff, z. B. Ton, in einen Strahl einer Fl., z. B. W., die unter Druck von z. B. 10—15 at. auströmt, hineingepreßt, so daß er zerspült wird. Die M. gelangt dann durch ein Rohr, in dem unzerteilte Klumpen durch Strömungswiderstände aufgefangen u. nochmals der Spülwrkg. ausgesetzt werden, über einen Abscheider für Luft u. feste Körper, z. B. Steine, in ein Sammelbecken. Die Ton-W.-Suspension dient z. B. als Bindemittel für Sand, Kies oder Schotter, auf Luftlandeplätzen oder wird in der Porzellan- oder Zementindustrie verwandt. Es

lassen sich so auch *Asphalt, Harze, Farbstoffe* u. *KW-stoffe* in passenden Fl. suspendieren, — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 460 884 vom 5/4. 1944, ausg. 8/2. 1949. Schw. Prior. 19/6. 1943.)

B. SCHMIDT. 5827

**Lancaster Processes, Inc.**, übert. von: **Thomas Robinson**, New York, N. Y., V. St. A., *Zur Herstellung feiner Dispersionen*, zum Pulvern fester Stoffe zu 1  $\mu$  Teilchengröße in einer tragenden Fl., zum Töten von Bakterien durch Zertrümmerung, alles in techn. Ausmaß, dient eine zum Schutz gegen Energieverluste durch Vakuum nach außen abgeschirmte Vorr., in der elektromagnet. erzeugte Schwingungen von Schall- u. auch höherer Frequenz auf einen oder mehrere mit Stahlkugeln völlig angefüllte Behälter übertragen werden. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 462 554 vom 23/8. 1944, ausg. 22/2. 1949.)

B. SCHMIDT. 5827

**M. W. Kellogg Co.**, Jersey City, N. J., übert. von: **Paul R. Trumpler**, Westfield, N. J., *Trennung tiefsiedender Gasgemische, bes. Luftverflüssigung*. Man verdichtet bes. gefilterte Luft von 120° F in einem 1. Kompressor, kühlt dann die vorverdichtete Luft im Zwischenkühler auf 135° F ab u. verdichtet im 2. Kompressor auf 105 lbs/squin. Die die 2. Kompressionskammer mit 410° F verlassende Luft wird wiederum auf 135° F gekühlt, dann gefiltert u. durch einen durch die heißen Abgase des 2. Kompressors erhitzten Wärmeaustauscher geleitet, um hierauf durch mehrere umschaltbare Kälteauswacher im Gegenstrom zu dem kalten Prod. einer späteren Trennung (reine kalte O<sub>2</sub>-Dämpfe mit —288° F) geführt zu werden, so daß die Luft nach dem letzten Wärmeaustauscher eine Temp. von —253° F besitzt. Man zerlegt nun die gereinigte u. gekühlte Luft in 2 Teilströme, von denen der größere etwa 59% ausmachende Strom im Wärmeaustausch mit kaltem zurückgeführtem N<sub>2</sub>-haltigen Prod. verl. wird. Die Luft wird mit —274° F in den am Boden eines Fraktionierturmes angeordneten Verdampfer eingeführt, gibt dabei an die umgebende O<sub>2</sub>-haltige Fl. seine Wärme ab u. wird auf —278° F abgekühlt. Die verl. Luft wird nach Filtration des CO<sub>2</sub> expandiert u. am Kopf des Fraktionierturmes eingeleitet. Gleichzeitig wird der kleinere Luftanteil (41%) durch Expansion auf einen absol. Druck von 25 lbs/squin auf —304° F gebracht. Die so teilentspannte Luft wird dem Fraktionierturm unterhalb der Zuleitung der fl. Luft als Dampf zugeführt. Durch den Kontakt der Dämpfe u. der verflüssigten Luft findet im Fraktionierturm eine Trennung in reinen O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> statt. Letzterer, der als Kopfprod. abgezogen wird, dient im Gegenstrom als Kälteauswachsmitel für die Luftverflüssigung auf —274° F, während der im unteren Teil des Turmes verdampfende O<sub>2</sub> mit seiner Temp. von —288° F zur Kühlung der verdichteten Luft in den den Kompressoren nachgeschalteten Kälteauswachschem verwendet wird. — 7 Zeichnungen. (A. P. 2 460 859 vom 1/5. 1944, ausg. 8/2. 1949.)

HAUSWALD. 5849

**Ciba Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Cu-haltige Reduktionskatalysatoren* von guter Wirksamkeit erhält man, wenn man Gemische von *Cu-Borat* (I) u. *Cu(OH)<sub>2</sub>*, wie sie durch Fällen von wss. Lsgg. von Cu-Salzen mit wss. Boratlsgg. in Ggw. von NH<sub>3</sub>, Abtrennen der Mutterlauge u. Trocknen anfallen, mit H<sub>2</sub> bei erhöhter Temp. behandelt. Sie bestehen aus einem Gemisch von metall. Cu, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. z. T. nicht umgesetztem I. Fällt man z. B. eine Lsg., die auf 4 Liter W. 63,5 g Cu in Form von Cu-Nitrat enthält, mit einer Lsg. von 31,7 g Na-Tetraborat u. 137 cm<sup>3</sup> HN<sub>3</sub>OH, D. 0,910 in 1 Liter W. bis zum pH 8, filtriert, wäscht den Nd., trocknet ihn bei 100° u. red. ihn mit H<sub>2</sub> bei 230°, so erhält man einen Katalysator, der nach Körnung auf 3—5 mm z. B. mit einem H<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CHO-Gemisch (Partialdrücke 9:1 at) bei 240° ein Kondensat mit 98,8% Alkoholgeh. (entsprechend 500 g A./Liter Katalysator/Stde.) liefert. (Schwz. P. 262266 vom 24/7. 1945, ausg. 16/9. 1949.)

STARGARD. 5897

R. H. Griffith, *The practice of research in the chemical industries*. London: Oxford U. Pr. 1949. (184 S.) 12 s. 6 d.

H. K. Henschel, *Metal Rectifiers*. Oxford: Clarendon Press; London: Oxford Univ. Press. 1949. (166 S.) s 15.—

### III. Elektrotechnik.

**A. Rohrmann**, *Kondensator aus Zylindern mit verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten zur Kompensation der Abhängigkeit der Kapazität von der Temperatur. Kompensierter Zylinderkondensator*. Es werden Gleichungen für die Abhängigkeit der Kapazität von der Temp. für einen aus zwei konzent. Zylindern bestehenden Kondensator aufgestellt. Aus diesen Gleichungen folgt: 1. Sind beide Zylinder aus dem gleichen Material, so ist die Abhängigkeit gleich dem Wärmeausdehnungskoeff. des Materials. 2. Ist der Außenzylinder aus Messing u. der Innenzylinder aus Kupfer, so muß zur Erzielung einer vollständigen Kompensation das Verhältnis zwischen Innenradius des Außenzylinders u. Außenradius des Innenzylinders 1,164 sein. — Weitere spezielle Beispiele. (Funk u. Ton 3. 230—33. April 1949.)

SCHRAMM. 5974

**Ch. S. Walejew, Hochvoltige Hochfrequenzsteatitkondensatoren.** Es werden die Materialigg. der für hochvoltige Hochfrequenzkondensatoren verwendeten Steatitmaterialien beschrieben. Die verwendeten Rohstoffe waren Speckstein u. BaO, Speckstein mit geringem CaO-Zusatz u. MgO·SiO<sub>2</sub>. Der beobachtete anomale Verlauf der spezif. Widerstandsänderung bei mehrfacher Temperaturbehandlung wird auf die Bldg. von Den-driten zurückgeführt, was bes. bei Materialien beobachtet wird, die in reduzierender Atmosphäre gebrannt sind. Die Erscheinung des Temperaturmaximums des Verlustwinkels u. des spezif. Widerstandes u. ihre Abhängigkeit von der technolog. Aufbereitung wird erklärt durch das Vorhandensein freier oder schwach gebundener Ba-Ionen in der Glasphase des Dielektrikums. Es werden Messungen über Spannungs- u. Temperaturfestigkeit von Kondensatoren angeführt. (Электричество [Elektrizität] 1949. Nr. 3. 63—67. März. Elektrokeram. Inst.) KUNZE. 5974

**Hans Veith, Die Abhängigkeit des Gleichstromwiderstandes und des Verlustwinkels von Papier von dessen Trocknungszustand und Temperatur.** Die Abhängigkeit des Isolationswiderstandes, des Verlustwinkels u. der Kapazität vom H<sub>2</sub>O-Geh. unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit (−50 bis +50°) u. der Frequenzabhängigkeit (0,4—100 kHz) wurde in einer Vakuumapp. bestimmt. Bei 1,5% Zunahme des H<sub>2</sub>O-Geh. fällt der Isolationswiderstand etwa um eine Zehnerpotenz. Der Temperaturkoeff. desselben ist bei verschied. H<sub>2</sub>O-Geh. annähernd konstant. Die Feuchtigkeitsabhängigkeit der Ableitung ist bei Wechselstrom wesentlich schwächer als bei Gleichstrom, bes. bei tiefen Temp. u. hohen Frequenzen. Erst bei größerem H<sub>2</sub>O-Geh. steigt der Verlustwinkel stärker an (Knickstelle). Die Knickstelle wandert bei tiefen Temp. nach höherem H<sub>2</sub>O-Gehalt. Bei verschied. Papierproben ergeben sich übereinstimmende Größen des logarithm. Abfalls des Isolationswiderstandes, woraus geschlossen wird, daß das W. nicht in das Micell der micellaren Struktur der Cellulose eindringt. Das aus dem Abfall des Gleichstromwiderstandes ermittelte Verhältnis von kristallinem u. amorphem Anteil der Cellulose beträgt etwa 3 u. steht mit röntgenograph. Unters. im Einklang. Die Wechselstromverluste beruhen überwiegend auf polaren Verlusten, die durch die OH-Gruppen der Glucoseringe der Cellulose verursacht sind. Diese sind unabhängig von der Feuchtigkeit. (Frequenz 3. 165—73. 216—23. Juli 1949. Berlin, Siemens & Halske A. G., Zentrallabor.) KUNZE. 5976

**M. F. Skalسوبow, Bedingungen der Sulfatisierung von Akkumulatorenpasten.** Die Abhängigkeit der Sulfatisierung von Konz. u. Temp. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Zus. u. D. der Paste u. Vorbehandlung der Akkumulatorenplatten wird an 4 mm dicken u. 12 g schweren Plättchen u. an frisch bestrichenen 2,5—3 mm-Akkumulatorenplatten untersucht. Für die Paste werden gleiche Teile von *Mennige* u. *Bleiglätte* mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. W. so gemischt, daß die getrocknete Paste 10% PbSO<sub>4</sub> enthält. Die bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Plättchen u. Platten werden in viel Säure getaucht u. die nach der Gewichts-differenz ermittelte SO<sub>3</sub>-Aufnahme mit der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Abnahme verglichen. Eine Beschleunigung der Sulfatisierung erfolgt durch Erhöhung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz., der Temp. u. des PbO<sub>2</sub>-Geh. der Paste u. Herabsetzung der Pastendichte. In den ersten 6 Stdn. ist die Rk. in den konz. Säuren intensiver, um dann zuerst in der konz. Säure abzunehmen. Vorwiegend in verd. Säure bildet sich eine weiße Kruste von größeren Kristallen. Die Grobkristalle u. Poren begünstigen das tiefe Eindringen der Säure, so daß in der verd. Säure die Sulfatisierungstiefe am größten ist. Der Temperatureinfl. wird von der Zähigkeit der Säure bestimmt. Beim Eintauchen in warme Säure tritt lebhaftes Aufsteigen von Luftbläschen ein, während in kalter Säure nach 6 Stdn. die Porenluft nicht verdrängt wird. Der Feuchtigkeitsgrad der Platten u. die Vorbehandlung mit Wasserdampf beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 307—10. März 1949. Saporoshe, Inst. f. Landmaschinenbau.) LEBTAG. 5984

**R. v. Felgel-Farnholz, Neuartige Kathodenstrahlröhren.** Der mechan. Aufbau der von der FERNSEE-GMBH herausgebrachten Kathodenstrahlröhren BS 10/1 u. BS 16/1 wird beschrieben. Durch bes. ausgebildete Keramikteile als Abstandhalter zwischen den einzelnen Metallzylindern wird ein verlängerter Kriechweg geschaffen, der zur Verbesserung der Isolation beiträgt. Durch eine bes. Ausführung des mechan. Aufbaus sind Strahlerzeugungs-, Strahlkonzentrierungs- u. Strahlablenkungssyst. zu einer kompakten Einheit verbunden, wodurch Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen erreicht wird. Vor, zwischen u. nach den Ablenkplattenpaaren sind abschirmende Hilfselektroden vorgesehen, die durch den leitenden Überzug des Glaskolbens miteinander verbunden sind. Dadurch wird der störende Einfl. von Wechselfeldern verhindert. Der Leuchtschirm besteht aus einer kurzzeitig (blau) leuchtenden Schicht, über die eine nachleuchtende (hellgrüne) Schicht gelegt ist. Die Röhren sind unter verschied. Betriebsbedingungen u. daher für viele Sonderzwecke verwendbar. (Funk u. Ton 3. 107—11. Febr. 1949.) SCHRAMM. 5988

**Reinhard Kretzmann, Gasgefüllte Elektronenröhren für industrielle Zwecke.** Die Gasentladungsröhren finden u. a. Anwendung zu Regel- u. Steuerzwecken im Werkzeugmaschinenbau. Die in erster Linie angewandten sogenannten Thyratrons sind mit einem Edelgas oder Metallampf (Hg) gefüllte Entladungsgefäße, die eine Oxydkathode, Anode u. ein bzw. mehrere Gitter enthalten. Der Strom in einem Thyatron liegt in der Größenordnung von Ampère, da durch die Ionenbildung im Entladungsgefäß die Raumladungen an der Kathode neutralisiert werden. Durch die Steuerkennlinie, die den Zusammenhang zwischen Gitter- u. Anodenspannung gibt, den höchst zulässigen Mittelwert des Anodenstromes u. die Steuerspannung der Röhre, werden die wesentlichen Eigg. eines Thyratrons bestimmt. Die Entladungsbogenspannung beträgt 16—32 V, so daß die auftretenden Verluste relativ gering sind. Einen wesentlichen Einfl. auf die Eigg. eines Thyratrons hat die Gasfüllung. Bei Hg-Füllung wird eine Temperaturabhängigkeit der Steuerkennlinie beobachtet u. eine Entionisierungszeit der Röhren von ca. 1000  $\mu$ sek. gemessen. Bei Edelgasen tritt keine Temperaturabhängigkeit ein, die Entionisierungszeit beträgt einige  $\mu$  Sekunden. Für hohe Belastungen (einige 1000 Amp.) verwendet man an Stelle von Thyratrons Relaisröhren, hier besteht die Kathode aus einem Hg-Sumpf. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 353—56. 1/8. 1949. Hamburg.) REICHARDT. 5988

**Titanium Alloy Manufacturing Co., New York, N. Y., V. St. A., (Erfinder: E. Wainer und N. R. Thielke), Herstellung von dielektrischem Material.** Das Material besteht aus 80—97%  $TiO_2$  u. 3—20% Titanaten von Ca, Sr, Ba, Cd, Be, Zn u. 2-wertigem Pb. Diese Massen werden so gebrannt, daß eine möglichst glasige Struktur entsteht u. die Bildung von Kristalliten möglichst vermieden wird. Die neuen Isoliermittel weisen wesentlich bessere elektr. Eigg. auf als die immer V-haltigen Rutilarten. — Ausführliche Beispiele mit Tabellen über Wirkungsfaktoren, DE. usw. (Schwed. P. 124 614 vom 4/7. 1940, ausg. 12/4. 1949. A. Prior. 4/7. 1939.) J. SCHMIDT. 5977

**Titanium Alloy Manufacturing Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: E. Wainer und A. N. Salomon), Dielektrisches Material,** bestehend aus Ba-Titanat, dem bis zu 10%, bes. 2—5%  $CaF_2$  oder 1,5—4%  $MgF_2$  zugesetzt sind. Hierdurch wird die Sprödigkeit von Ba-Titanat stark herabgesetzt, so daß die Isolatoren aus diesem Stoff bei der Erwärmungsprobe zufriedenstellende Ergebnisse zeitigen. Zusätze von  $BeF_2$  oder  $SrF_2$  sind wesentlich ungünstiger. Gleichzeitig wird durch die beanspruchten Zusätze die DE. wesentlich erhöht. Ausführliche Beispiele. (Schwed. P. 124 615 vom 2/6. 1944, ausg. 12/4. 1949. A. Prior. 2/6. 1943.) J. SCHMIDT. 5977

**Bendix Aviation Corp., Teterboro, N. J., übert. von: Robert S. Herwig, North Arlington, N. J., V. St. A., Kohlebürsten für Cu-Kommutatoren u. -Schleifringe,** bes. in Flugzeugmotoren. Um in aus Cu-Graphitmischungen gepreßten u. geglühten Bürsten auch in feuchtigkeitsärmerer Atmosphäre (z. B. in größeren Höhen) einen gewissen Feuchtigkeitsgeh. aufrecht zu erhalten, soll der für die Herst. der Bürsten dienenden Mischung (z. B. 60% C, 40% Cu) eine geringe Menge (z. B. 7%) eines Stoffes (z. B.  $Ba(NO_3)_2$  oder  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) zugemischt werden, der bei dem auf das Pressen folgenden Glühen (z. B. bei 1500° F) Gase (z. B. nitrose Gase oder Wasserdampf) entwickelt, die die Porosität der M. erhöhen, u. der sich dabei in eine poröse, hygrooskop. Verb. (z. B. BaO oder  $CaSO_3$ ) verwandelt u. damit einen (reversiblen) höheren Feuchtigkeitsgeh. der Bürste sichert. (A. P. 2 462 055 vom 24/1. 1944, ausg. 22/2. 1949.) SCHREINER. 5979

**Samuel Ruben, New Rochelle, N. Y., V. St. A., Alkalitrockenelement.** Das Element hat als Elektrolyt hygroskop. Alkalicarbonat, bes.  $K_2CO_3$ , aus dem durch Hydrolyse  $KHCO_3$  u. KOH entsteht, als Anode amalgamiertes Zn u. als O-haltige, elektrolyt. reduzierbare Kathode HgO;  $Ag_2O$ ;  $Cu_2O$ ; CuO;  $PbO_2$ ; K-; Ca-; Ag- oder Cu-Permanganat, denen bei geringer elektrischer Leitfähigkeit feines Ag- oder Fe-Pulver, wenn dadurch keine Nebenrkk. entstehen, oder bes. 1—50, bes. 5—15% Madagascar-, Mexico- oder Ceylongraphitpulver von 5—10  $\mu$  Korngröße beigemischt wird. Die Kathode wird bei z. B. 20000 lbs/sqin aus Pulver zu einem wenig porösen Körper gepreßt. — Es wird z. B. in einem mit Zn verkleideten flachen Stahlbehälter ein Anodenkörper aus Pulver von amalgamiertem Zn mit 0,95% Pb u. 0,002% Cd untergebracht u. mit 6, durch einen Polystyrolring zusammengehaltenen, 0,01 inch dicken, porösen, mit einer Lsg. von 30—100, bes. 80 g  $K_2CO_3$  in 100  $cm^3$  W. getränkten Scheiben aus sehr reinem „Dexter“-Papier abgedeckt. Auf den Papierkörper, der auch durch einen Nylon- oder Polystyrolfaserstoff oder ein Gel ersetzt sein kann, kommt eine z. B. 3/1000 inch starke Schutzschicht aus plastifiziertem Polyvinylalkohol oder gepreßtem Mg-Silicat- oder  $Mg(OH)_2$ -Pulver oder keram. M., die keine Graphitteilchen durchläßt. In einer den Behälter schließenden Stahlkappe liegt die Kathode aus 90% rotem HgO u. 10% Graphit. Bei solcher Kathode liefert das Element 1,42 Volt. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 458 878 vom 26/6. 1945, ausg. 11/1. 1949.)

B. SCHMIDT. 5985

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Entladungsröhren mit einer flüssigen oder festen Kathode und einem kapazitiven Zünder*. Der leitende Teil des Zünders für die Funkzündröhren, bes. ein Mo-Draht, dessen unterer Teil in eine kleine Hg-Menge taucht, ist von der eigentlichen, z. B. aus Hg oder Sn bestehenden Kathode durch ein (z. B. 0,5 mm starkes) Glasrohr mit einem Erweichungspunkt  $> 760^\circ$  getrennt, das mit einer (z. B. 0,15 mm starken) Schicht eines aufgesinterten Pulvers aus derartigem Glas überzogen ist. Der Erweichungspunkt der aufgesinterten Schicht ist zweckmäßig niedriger als der des geschmolzenen Materials, u. am besten bestehen aufgesinterte Schicht u. Glasmaterial aus Quarz. Obwohl die aufgesinterte Schicht aus Quarz oder Hartglaspulver in der Umgebung der Grenzlinie der Kathodenfläche verhältnismäßig rasch etwas angegriffen wird, ist die Lebensdauer von mit derartigen Zündern ausgerüsteten Röhren größer als die der bekannten Funkzündröhren. — App., Einzelheiten, Zeichnung. (Schwz. P. 261 756 vom 26/2. 1947, ausg. 1/9. 1949. Holl. Prior. 28/2. 1946.) STARGARD. 5989

**Westinghouse Brake & Signal Co. Ltd.**, London, Großbritannien, *Selengleichrichter*, bes. geeignet für Fälle, in denen die elektr. Formierung durch Anlegen einer im Vgl. zur n. Arbeitsspannung hohen Spannung in umgekehrter Richtung erfolgt. Sie bestehen aus einer auf einer Grundplatte aufgetragenen Se-Schicht, während die Gegenelektrode vom F.  $< 350^\circ$  auf dieser Se-Schicht aufgebracht (z. B. aufgespritzt) ist u. einen TI-Geh.  $< 1\%$  aufweist, bes. aus einer Sn-Cd-Legierung mit ca. 0,1% TI. Bei einer derartigen Anordnung kann die Formierungsdauer von sonst 10—15 Min. auf 2—5 Min. verkürzt werden. (Schwz. P. 258 123 vom 29/5. 1946, ausg. 16/4. 1949. E. Prior. 13/10. 1939.) STARGARD. 5989

H. E. Trewman, *Electronics in the factory*. London: Pitman. 1949. (188 S. m. Abb.) s 20, —.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**W. Steffens**, *Über die Entwicklung auf dem Gebiete des Trink- und Brauchwassers*. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 183—88. April 1949. Bautzen.) KEGEL. 6012

**Wallace Johnson**, *Korrektur von Geruch und Geschmack durch Chlordioxyd bei verminderten Kosten*. Die Stadt Huron entnimmt ihr Trinkwasser dem Jamesfluß, dessen W. hinsichtlich Trübung u. Härte großen Schwankungen unterworfen ist u. als größten Übelstand fischigen Geruch u. sumpfigen Geschmack aufweist. Die Beseitigung dieser Mängel gelang durch  $\text{ClO}_2$ . Eine Lsg. von  $\text{NaClO}_2$  wurde mittels eines WALLACE- u. TIER-NAN-Hypochlorinators in eine Mischkammer gedrückt, die gechlortes W. enthielt. Hierbei entsteht durch Wechselwrkg. des  $\text{NaClO}_2$  mit  $\text{NaOCl}$ . Das  $\text{pH}$  muß dabei etwas unter 3 gehalten werden. Das gereinigte W. bedarf keiner Filtration durch akt. Kohle. Eine anfangs auftretende Neigung zur Algenbdg. wurde durch einen etwas verstärkten Zusatz von  $\text{ClO}_2$  beseitigt. (Water and Sewage 87. Nr. 2. 24. 44. 48. Febr. 1949. Huron, S. D.) FRIEDEMANN. 6016

**Joseph Leick**, *Entcarbonisierung des Wassers mit Ätzkalk*. An Hand von Labor- u. Betriebsvers. werden die Faktoren behandelt, die bei der Entcarbonisierung mit Ätzkalk die Restcarbonathärte beeinflussen. Bei einer negativen Ca-Nichtcarbonathärte (= Mg-Bicarbonat) von  $4^\circ \text{d}$  beträgt die Restcarbonathärte  $3,5^\circ \text{d}$ . Bei einer Ca-Nichtcarbonathärte von 0 bzw.  $10^\circ \text{d}$  ist die Resthärte 2 bzw.  $0,8^\circ \text{d}$ , liegt also bedeutend höher als der Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  entspricht; das entcarbonisierte W. ist also mit  $\text{CaCO}_3$  übersättigt. Bei einem gut entcarbonisierten W. ist selbst nach monatelangem Stehen in Glasgefäßen nur eine kaum meßbare Minderung der Restcarbonathärte festzustellen; bei Ggw. von Fe bzw. Schwermetallsalzen, intensiver Durchwirbelung u. Erwärmen tritt eine teilweise Aufhebung der Übersättigung ein. Um den günstigsten Wert der Restcarbonathärte zu erzielen, ist bei positiver Ca-Nichtcarbonathärte nur die KH (Carbonathärte) u.  $\text{CO}_2$  durch Kalkzusatz auszusecheiden, also für  $\text{Mg} < \text{NKH}$  (Nichtcarbonathärte) ist der Kalkbedarf = 10 (KH + c) in g  $\text{CaO}/\text{m}^3$  (c =  $^\circ \text{d}$  freie  $\text{CO}_2$ ). Ist dagegen die Ca-Nichtcarbonathärte = 0 oder negativ, so ist erfahrungsgemäß für  $\text{Mg} = \text{NKH}$  der Kalkbedarf = 10 (KH + c) + 20 g  $\text{CaO}/\text{m}^3$  u. für  $\text{Mg} > \text{NKH}$  der Kalkbedarf = 10 (KH + Mg - NKH + c) + 20 g  $\text{CaO}/\text{m}^3$ . Der nach Rückspülung von Kiesfiltern mit Rohrwasser beobachtete günstige Entcarbonisierungseffekt ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß der im Filter verbleibende  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltige Schlamm durch das  $\text{CO}_2$  des Spülwassers in  $\text{MgCO}_3$  umgewandelt wird, das dann dem entcarbonisierten W. OH-Ionen unter Rückbdg. von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  u. Ausscheidung von  $\text{CaCO}_3$  entzieht. Magnomasse hält nicht mehr OH-Ionen zurück als Kies. (Gas- u. Wasserfach 90. 372—76. 15/8. 1949. Düsseldorf.) CORTE. 6020

**Ernst Nolte**, *Die Reinigung von Flachsrostabwässern mittels des Belebtschlammverfahrens*. Wie Analysen ergeben haben, enthalten Flachsrostabwässer genügend Phosphorsäure,

dagegen weniger Stickstoff für den biol. Abbau im Belebtschlammverfahren. Modellvers. mit einem in seiner Zus. bekannten Flachsrostabwasser in der 7 Liter-Anlage zeigten, daß dies in ausreichendem Maße geklärt wurde, wenn 1 Teil Abwasser mit 2 Teilen Reinwasser gemischt wurden. Zugaben von Ammoniumphosphat, wie auch Ammoniumcarbonat wirken sich günstig aus. (Beitr. Wasser-, Abwasser- u. Fischereicheim. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg 1949. 3—7.) MANN. 6042

**Ss. I. Kusnetzow**, *Anwendung mikrobiologischer Methoden zur Untersuchung der organischen Substanz in Wässern*. Die chem. Analyse der organ. Stoffe in Gewässern ermöglicht nur eine Vorstellung über den Gesamtgeh. dieser Stoffe, während ihre Differenzierung auf diesem Wege große Schwierigkeiten bereitet. Auch ist es unmöglich, auf dem Wege der chem. Analyse festzustellen, welche Mengen von organ. Stoffen in der von Bakterien leicht assimilierbaren Form vorhanden sind, u. wie die betreffenden organ. Stoffe auf den Verlauf der Lebensprozesse in Gewässern einwirken. Eine vollständige Klärung dieser Fragen kann nur durch Kombinierung der mikrobiol. u. chem. Untersuchungsmethoden erzielt werden. Die mikrobiol. Meth. zur Unters. der gelösten organ. Stoffe zeigte, daß die Menge dieser Stoffe in den oligotrophen u. dystrophen Seen ca. 2—3% von der Gesamtmenge der organ. Stoffe beträgt, während sie in den eutrophen Seen bis auf 10—15% steigt. Die Gesamtmenge der Bakterien in Gewässern steht im Zusammenhang mit der Menge der assimilierbaren organ. Stoffe in diesen. Die Hauptmasse der Bakterien befindet sich in Wässern in suspendiertem Zustand u. ist an Phytoplankton nicht gebunden. Wässer besitzen hohe nitrifizierende Fähigkeit, d. h. also, daß sich in Wässern weitgehende Spaltungsprozesse der gelösten organ. Stoffe vollziehen. Der Charakter der suspendierten organ. Stoffe verändert sich in Abhängigkeit von den Wässern u. von der Jahreszeit. Die mkr. Meth. ermöglicht die Feststellung von Plankton, Bakterien, Detrit, Ton u. Eisenverbindungen. Beim täglichen Kreislauf (Bldg. u. Zers.) der organ. Stoffe in den Wässern kann sich bis 5% von der Gesamtmenge der organ. Stoffe beteiligen. (Микробиология [Microbiol.] 18. 203—14. Mai/Juni 1949. Moskau, Inst. für Mikrobiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) GORDIENKO. 6062

**Reinhold Weimann**, *Einfache Methoden zur Kennzeichnung der Abwasserbelastung in fließenden Gewässern*. Vortrag. An Stelle der üblichen vielseitigen Unters. wird zur Vereinfachung vorgeschlagen, sich auf einige wenige charakterist. Faktoren zu beschränken. Diese sind:  $\text{NH}_3$ , Phosphat, Chlorid,  $\text{pH}$ , Farbe, Trübungsgrad u. Geruch. Ergebnisse dieser vereinfachten Unters. an zahlreichen fließenden Gewässern werden mit dem biol. Übersichtsbild der Saprobienstufen verglichen u. ergeben eine gute Übereinstimmung. Auf Grund der vereinfachten Meth. ist es möglich, eine größere Anzahl Proben in Serien u. Schnitten zu nehmen, wodurch man ein besseres Bild der Verunreinigung im Gewässernetz erhält, als es bisher bei den üblichen Verff. möglich war. Vf. erläutert seine Vorschläge an prakt. Beispielen der Unters. der Lauter u. des Rheines. (Gesundheitsing. 70. 212—16. Juli 1949. Düsseldorf.) MANN. 6068

**Worthington Pump and Machinery Corp.**, Harrison, N. J., übert. von: **Joseph F. Sebald**, Bloomfield, N. J., V. St. A., *Wasserenthärtung*. Die hierzu verwandten Zeolithe auf Kunstarzbasis werden durch Spülung mit W., Behandlung mit saurer Salzlsg. u. nochmalige Spülung mit entgegengesetzt fließendem W. unter Ausdehnung der Zeolithmasse regeneriert. — 6 Zeichnungen. (A. P. 2 460 036 vom 3/8. 1946, ausg. 25/1.1949.)

B. SCHMIDT. 6025

**Herbert Wolcott**, Columbia, Mo., V. St. A., *Wasserenthärtung*. Beim Enthärten von W. mit Zeolith wird dieser von störenden krustenartigen Ablagerungen aus dem W. dadurch befreit, daß am Boden des Zeolithbettes W. in derart heftigen Strahlen eingeführt wird, daß das ganze Bett in turbulente Bewegung gerät u. dadurch die Ablagerungen mechan. entfernt werden. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 461 619 vom 12/1. 1945, ausg. 15/2. 1949.)

B. SCHMIDT. 6025

## V. Anorganische Industrie.

—, *Eine neue Heliumverflüssigungsapparatur*. Beschreibung einer beim U. S. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS entwickelten Helium-Verflüssigungsapp., die u. a. eine für fast 300 atü berechnete Druckkammer enthält, nach der Entspannungsmeth. von F. SIMON arbeitet u. bei einer Entspannungsoperation 310 cm<sup>3</sup> fl. He liefert, das zur Verwendung in anderen Gefäßen abgezogen werden kann. (Chem. Age 60. 418—19. 19/3. 1949.)

GERHARD GÜNTHER. 6100

**C. A. Butler jr.**, *Beeinflussung der Betriebskosten einer Salzquelle durch die Art des Verfahrens*. Vf. bespricht an Hand von Abb. Modellvers. zum Studium der Vorgänge bei der Salzgewinnung durch unterird. Auflösung. Aus den Ergebnissen dieser Verss.

werden Schlüsse auf die relative Rentabilität der einzelnen beschriebenen Verff. gezogen. (Chem. Industries 64. 48—50. Jan. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 6114

**Krebs & Co. Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, Anreichern des  $H_2SO_4$ -Gehalts von Schwefelsäure aus der Zersetzung von  $Na_2SO_4$  mit  $HCl$ .** Man behandelt die hierbei anfallende wasserhaltige  $H_2SO_4$  mit S u. als Oxydationsmittel wirkendes Cl enthaltenden Mitteln, die mit dem vorhandenen W. unter Bldg. von  $H_2SO_4$  u.  $HCl$  reagieren, worauf aus der entstandenen  $H_2SO_4$  mit Luft das anfallende  $HCl$  ausgeblasen wird. Prakt. verwendet man am besten hierfür einerseits  $Cl_2$ -Gas u. andererseits  $H_2S$  oder  $S_2Cl_2$ , auch  $SOCl_2$ . Die Rkk. verlaufen nach:  $S_2Cl_2 + 8H_2O + 5Cl_2 \rightarrow 2H_2SO_4 + 12HCl$  bzw.  $SO_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$ . Man leitet z. B. in das Reaktionsprod. aus  $Na_2SO_4$  u.  $HCl$ -Gas nach Abtrennen des  $NaCl$  unter Rühren  $Cl_2$ -Gas u. gibt period.  $S_2Cl_2$  zu. Auf diese Weise kann man den  $H_2SO_4$ -Geh. bis auf 80% anreichern (ohne Eindampfvorgänge) u. das anfallende  $HCl$  zum Aufschluß neuer  $Na_2SO_4$ -Chargen weiter verwenden. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 261629 vom 8/1. 1947, ausg. 1/9. 1949.) STARGARD. 6089

**Cie. Industrielle de Procédés & d'Applications S.A., Schweiz, Verkohlung und Aktivierung von granulierten oder pulverförmigen, kohlehaltigen Stoffen.** Das Material wird in einem Ofen auf mindestens einer feinporigen, feuerfesten Platte in dünner Schicht ausgebreitet. Die Platte wird von unten nach oben von einem hochoverhitzten Strom eines Aktivierungsgases (überhitztem Wasserdampf von 800—900°,  $CO_2$ , Verbrennungsgasen) durchströmt, so daß er den einzelnen Teilchen des Materials eine schwingende oder wirbelnde Bewegung erteilt, sie aber nicht mit sich reißt. Die M. kann durch einen Überlauf sich auf weitere Platten ausbreiten u. hier auch mechan. umgerührt werden. — Vorr., geeignet für die Behandlung von Torf, Erdnußschalen, Fruchtkernen, Holzkohlenstaub usw. (F. P. 942 699 vom 6/3. 1947, ausg. 15/2. 1949. Schwz. Prior. 15/8. 1946.) DONLE. 6109

**Soc. d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Paris, Frankreich, Herstellung von Alkalichromaten.** Eine trockene Mischung aus Cr enthaltenden Erzen, Alkaliverb.,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  wird in  $O_2$ -haltiger Atmosphäre auf 1000° ohne Sinterung erhitzt. Die gebildeten lösl. Alkalichromate werden mit W. ausgelaugt. Für das Verf. ist das Verhältnis  $SiO_2:Cr_2O_3$  u.  $Al_2O_3:CaO$  wesentlich. Für ein Gemisch von 1 (Teil)  $Cr_2O_3$ , 2  $Na_2CO_3$ , 4  $CaO + Al_2O_3$  müssen auf 1  $Cr_2O_3$  vorhanden sein: bei  $Al_2O_3:CaO = 1/16 = 0,7 SiO_2$ ; bei  $Al_2O_3:CaO = 1/7 = 1,2 SiO_2$ ; bei  $Al_2O_3:CaO = 1/3 = 2 SiO_2$ ; bei  $Al_2O_3:CaO = 1/2 = 1 SiO_2$ . In Vorverss. werden für jedes Mineral bestimmt: 1. die erforderlichen Zusätze an  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$ , um beim Erhitzen auf 1000° ein Sintern der Mischung zu verhindern; 2. der günstigste  $SiO_2$ -Geh. der Mischung zur Erzielung der höchsten Ausbeute bei größtem Reinheitsgrad. Beispiel: Für ein Erz der Zus.: 47,5%  $Cr_2O_3$ ; 11,5%  $Al_2O_3$ ; 16%  $MgO$ , 3%  $CaO$ ; 5%  $SiO_2$  wurde folgender Ansatz ermittelt: 100 kg Erz — 100 kg  $Na_2CO_3$  — 175 kg Dolomit — 30 kg Talkum. Bei 1std. Erhitzen auf 1000° u. anschließendem Auslaugen mit W. wurde eine Ausbeute von 91% an lösl. Chromat erhalten. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 262 268 vom 18/5. 1943, ausg. 1/10. 1949. F. Prior. 6/7. 1942.) REICHEL. 6141

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**L. G. Goldenberg, Wärmeisolation von Glaswannenöfen als Faktor zur Erhöhung ihrer Produktivität.** Es wird der Einfl. von Wärmeisolationen aus Schamotte, Dinas u. Ziegeln auf die Erhöhung der Leistung von Glaswannenöfen besprochen. Die Struktur des wärmeisolierenden Dinas verbessert sich durch Umwandlung des Quarzes in andere Modifikationen des  $SiO_2$ . Es muß daher das Grundziel der Isolation des Gewölbes in der Verbesserung seiner Struktur bestehen, wozu eine Erhöhung der Temp. des Dinas unter der Isolation auf 850—900° ausreicht. Bei der Berechnung der Isolation für verschleißende Steine des Mauerwerks soll eine Stärke nicht über  $2/3$  ihrer ursprünglichen Stärke angenommen werden, wobei die mittlere Temp. des Dinas 1350°, an der Grenze mit leichter Schamotte 1200° u. Dolomit (Kieselerde) 900° nicht übersteigen soll. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 6. Nr. 2. 6—11. Febr. 1949.) R. RICHTER. 6172

**L. Riedel, Maschineneinsatz in der Glasindustrie.** Nach kurzem geschichtlichem Überblick über die Entw. der maschinellen Glasverarbeitung werden die verschied. Glasverarbeitungsverff. (Walzen, Pressen, Blasen, Ziehen) u. modernsten dazu erforderlichen Maschinen (Abb.) beschrieben. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 443—51. 1/9. 1949. Düsseldorf-Gerresheim.) DICKHAUT. 6180

**A. P. Galuschkin und A. I. Iwanowa, Die Ursachen der niedrigen Warmfestigkeit von mechanisch hergestellten Flaschen.** Die Unterss. über die niedrige Warmfestigkeit von Flaschen aus verschied. Werken ergaben, daß die Ursache in erster Linie auf die Inhom-

genität der Glasmasse zurückzuführen ist, die vorzugsweise durch ungleichmäßige Qualität der Schichten, der Rohstoffe u. der Farben sowie durch ungenügendes Vermischen der Schichten, zu niedrige Abflußtemp. der Glasm. u. zu niedrige Betriebstemp. hervorgerufen werden. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 9. Nr. 3.13—14. März 1949. Allunions-wiss. Forsch.-Inst. für Glasfasern.) R. RICHTER. 6200

**J. G. Window**, *Glasapparaturen für die chemische Industrie*. Gründe für die Entw. des Glases aus dem altbewährten Behälterwerkstoff zum Konstruktionsmaterial für chem. Fabrikationsapparate: große chem. Beständigkeit, geringe Abnutzung, Lichtdurchlässigkeit u. Durchsichtigkeit, Sauberkeit. Wärmebeständigkeit bis 300°, geringe Wärmeausdehnung, Pyrex:  $3,2 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{3}$  von Fensterglas, also geringe Spannungen, Temperaturwechselbeständigkeit bis 120°, geringe Wärmeleitfähigkeit ( $\frac{1}{300}$  von Cu), Oberflächen-glätte, hohe Festigkeit (Druckfestigkeit größer als Stahl), D. 2,25 für die in England meist gebrauchten *Borsilicatglas*-Marken *Pyxil* u. *Pyrex*. Techn. Ausführungen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer, Export Rev. 1949. 66—69.) HEINRICH. 6200

**A. R. Wyatt**, *Glasemaillierte Geräte*. Vorteile, chem. Verh. u. Verwendung glasemaillierter Gefäße u. Einrichtungen. Glasemaille (GE) besteht im wesentlichen aus Boro-Silicaten mit färbenden Oxydzusätzen (Co). Die Mischungen werden zusammengeschmolzen u. fein gemahlen. GE sind auf Stahl wegen der nahe zusammenliegenden Ausdehnungskoeff. (GE 0,984—1,014, Stahl 1,2—1,3  $\cdot 10^{-5}$ ) temperaturwechselbeständig. GE werden auf die sandstrahlgereinigten Metallflächen entweder als Dispersion aufgespritzt, bei 790—925° aufgeschmolzen, gegebenenfalls in mehreren Schichten übereinander, oder nach dem Staubverf. auf die erhitzten Gegenstände trocken aufgesprüht. Endlich sprüht man auch trockenen GE-Staub auf eine naßgespritzte GE-Schicht auf, trocknet u. schm. auf. Vor dem Gebrauch prüft man durch Abtasten mit einer 120 V-Elektrode oder mittels Hochfrequenzentladung, die im allg. violett, bei Fehlstellen oder dünner Emailleschicht weiße Funken bildet. Bei der Reinigung sind Alkalien u. Fluoride, scharfe Metallgeräte u. Schleifmittel zu vermeiden. Ausbesserung je nach Beanspruchung mit Edelmetallen (Au, Ag, Ta), Zement oder Wasserglaskittchen oder Kunstharzen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer, Export Rev. 1949. 33—37.) HEINRICH. 6212

**W. N. Harrison, J. C. Richmond und J. R. Crandall**, *Einfluß von Säurebehandlung auf die Abreibfestigkeit und Säurebeständigkeit von Porzellanemails*. Ätzvers. an Porzellanemails ergaben, daß Essigsäure viel schwächer angriff als HCl oder Citronensäure. Andererseits hatte Essigsäure eine stark passivierende Wirkung. Wurde ein Email 5 Min. oder länger mit 0,5—50% ig. Essigsäure behandelt, so widerstand es hinterher einer 10% ig. Citronensäurelsg.; eine Buttersäurelsg. (15 Min. Einw.) hatte die gleiche Schutzwirkung. Vermutlich laugt die Essigsäure Alkali aus der Oberfläche des Emails aus, so daß eine an SiO<sub>2</sub> reiche Schicht entsteht, die selbst starken Säuren widersteht. Citronensäure andererseits dringt so schnell in die Tiefe, daß sich die Schutzschicht nicht bilden kann. Eine Behandlung mit 10% ig. Citronensäure verschlechtert die Abreibfestigkeit eines Emails der Säurefestigkeitsklasse A oder B sehr stark; bes. sind Ti-Emails anfällig. Emails der Sonderklasse AA (PEJ-Standard) werden nicht angegriffen. Solche der Klasse B wurden durch die Citronensäurebehandlung auf die schlechte Klasse C herabgedrückt. Offenbar ist der SiO<sub>2</sub>-reiche Film weniger reibfest als die ursprüngliche Oberfläche. Bei der zunehmenden Bedeutung der säureempfindlichen Ti-Emails sollte in den Standard eine Säurefestigkeitsprüfung neu aufgenommen werden. (Better Enamel. 20. Nr. 6. 18—19. Juni 1949.) FRIEDEMANN. 6212

**J. O. Everhart**, *Organische Bindemittel*. Der Einfl. von Sulfitaubleue, fl. u. fest, aufgeschlossenen Mehlen, Alginaten, Polyvinylalkohol u. Methylcellulose auf Schwindung u. Druckfestigkeit im gebrannten u. ungebrannten Zustand von *Tonkörpern* wird mit Zahlenangaben beschrieben. Vf. hat gefunden, daß *Sulfitaubleue* in ganz geringen Zusätzen die beste Wrkg. auf die Tone bzgl. Verarbeitbarkeit u. Festigkeit zeigt. (Refractories J. 25. 307—11. Sept. 1949. Columbus, O., Ohio State Univ., Engng. Exp. Station.) DICKHAUT. 6216

**Joseph E. Armstrong**, *Bessere feuerfeste Stoffe sind erforderlich, bevor die Atom-Brenner industriell arbeiten können*. Vf. weist auf die augenblicklichen Schwierigkeiten hin, die der industriellen Ausnutzung der Atomenergie entgegenstehen. Diese Schwierigkeiten bestehen in der Wahl eines hitzebeständigen, korrosionsfesten Materials, das gegen Radioaktivität stabil ist, sowie in der Notwendigkeit der Verwendung starker  $\gamma$ -Strahlabschirmungen aus Pb oder Pb-Beton. Ein weiteres Problem besteht in der Reinigung bzw. Beseitigung von Abfallstoffen. (Refractories J. 25. 205—07. Juni 1949.) G. SCHMIDT. 6218

**Ju. M. Butt**, *Untersuchung der Hydratationsgeschwindigkeit von Portlandzementen und ihren Komponenten*. Die Hydratationsgeschwindigkeit ( $V_H$ ) wird durch die Best. des

gebundenen W. u. des bei der Erhärtung gebildeten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ermittelt. Die Teilchengröße der im Windsichter von BUT-PLONIKOW erhaltenen Pulver von 30—55  $\mu$  wird durch 50—100 Messungen mit dem Okularmikrometer des Mikroskops u. Berechnung des Mittelwertes nach  $d_m = \sum nd / \sum n$  bestimmt. Nach  $V_H$  bilden die untersuchten Klinkerminerale die Reihe  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (I),  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (II),  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (III),  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (IV), wobei der Hydratationsgrad ( $H^0$ ) von I prakt. konstant bleibt, bei II etwas u. bei III u. IV stark ansteigt, so daß nach 6 Monaten I, II u. III im  $H^0$  sich einander angleichen u. der IV- $H^0$  viel geringer bleibt. Die Hydratationstiefe beträgt nach 6 Monaten 3—15  $\mu$ . Die feinere Vermahlung zur Verbesserung der Bindeeigg. u. gleichzeitige Verbesserung des Zements erfolgt durch den Zusatz organ. Stoffe. Strenge Beziehungen zwischen  $H^0$  u. der mechan. Festigkeit bestehen nicht. Ihre Steigerung mit  $H^0$  gilt nicht für die Ca-Aluminate. Die Werte für das gebildete W. u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ergeben bei der III-Erhärtung die Bldg. von  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , bei IV  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , I  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , II  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bei gleichbleibendem III- u. IV-Geh. enthalten die untersuchten Portlandzemente 0,5, 10, 15 u. 20% I u. II oder 10%  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (V) u. 10% II bzw. 20% V. Bei 3 Monaten Erhärtung dieser Portlandzemente werden 11—19% u. bei „voller Hydratation“ 18—20% W. gebunden, die hierbei gebildete  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Menge beträgt 17—27% bzw. 27—39%. Der mittlere  $H^0$  erreicht nach 3 Monaten 60—80%, u. die weitere Hydratation ist erschwert. Bei wiederholtem Anmachen u. Zerkleinerung der hydratisierten M. sind unhydratisierte I-, II- u. IV-Körner zu beobachten. Der  $H^0$  der Portlandzemente ist höher als der der Einzelkomponenten. Danach steigt bei der Rk. der Klinkerminerale ihre Hydratation an. Mit steigendem II- u. IV-Geh. u. fallendem III-Geh. der Zemente wird  $V_H$  in der Anfangszeit geringer, u. später gleichen sich die  $H^0$ -Werte einander an. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 223—34. März 1949.) ЛЕВТАГ. 6222

**H. Heimbüchel**, *Druckfestigkeit und Abbindezeit von hydraulischen Bindemitteln*. Da die Abbindeprüfung nach Vicat in gewissem Sinne eine Festigkeitsprüfung darstellt, wobei die Zeit ermittelt wird, bei der eine Pressung von 300 g je  $\text{mm}^2$  ohne plast. Verformung ausgehalten wird, prüfte Vf. an 56 Proben den Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit u. Abbindedauer. Die erhaltene Kurve läßt den funktionellen Zusammenhang klar erkennen. Verhältnismäßig groß ist die Streuung im Gebiet von 225  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Die Normzemente Z 325 u. 425 bleiben alle unter 6 Stdn. Abbindedauer. Alle Proben mit unter 4 Stdn. gehören zu diesen hochwertigen Zementen; alle mit über 12 Stdn. bleiben unter 225  $\text{kg}/\text{cm}^2$  u. sind daher nicht mehr normgerecht. (Bauplan u. Bautechn. 3. 8. Jan. 1949. Aachen.) HEINRICH. 6222

**Walter Hächler**, Baden, Schweiz, *Betonzusatzmittel*. Setzt man beim Mischen des Betons den üblichen Zuschlägen 20—80(%) gepulverte Rückstände der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Hers. (Flugstaube, Pyritasche) u. 80—20 Si-O-Verbb. (Kieselgur, Kieselsäuregel) zu, so kann durch die stark plastifizierende Wrkg. dieser Zusatzstoffe das Anmachwasser um 20—40, u. der Mörtelgeh. um 8—10 bei gleichbleibender Plastizität herabgesetzt werden, u. man erhält einen sehr dichten Beton mit D. 2,46—2,48  $\text{t}/\text{m}^3$  u. Druckfestigkeiten, die 30—50% höher sind als ohne die genannten Zusätze, u. der außerdem eine hohe Wasserundurchlässigkeit besitzt. So hergestellter Beton hat ferner eine geringere Abbindewärme, schwindet weniger u. läßt sich besser u. schneller verarbeiten u. vibrieren. Zur Herst. von Beton mit Luftschlüssen kann man noch 5—10 (berechnet auf die Gesamtmenge des Betonzusatzes) Saponin oder Natur- oder Kunstharze (bes. Phenol- u. Harnstoffharze) zusetzen. (Schwz. P. 262 216 vom 12/1. 1948, ausg. 16/9. 1949.) STARGARD. 6225

**Erich Zaugg**, St. Gallen, Schweiz, *Herstellung eines Baustoffs*. Man mischt 6 (Gewichtsteile) eines organ. Bindemittels, bes. Bitumen-Klebmasse, das durch Erhitzen verflüssigt ist, mit 1 Füllstoff, bes. Hobel-, Fräs-, Schäl-, Sägespäne, Holzwohle, Holzfasern, zerhacktes oder zerkleinertes Holz, füllt die M. in ein die Form einer Platte, einer Schale u. dgl. aufweisendes Modell u. stampft. (Schwz. P. 261 376 vom 6/12. 1947, ausg. 16/8. 1949.) STARGARD. 6229

**Mundet Cork Corp.**, Brooklyn, N. Y., übert. von: **Albert I. Wand**, Pasadena, Calif., V. St. A., *Überzugsmasse*. Eine inerte, nicht korrodierende, flammensichere, unschmelzbare, gut isolierende u. festhaftende Überzugsmasse erhält man durch Verarbeiten von 2,25 (Gewichts-%) granuliertem Kork, 2,5 Asbest (Type „5R“), 14,25 Talk (I), 3 hitzevorbehandeltem Vermiculit (II) (<14 Maschensiebfeinheit), 23 Kalkstein (80 Maschensiebfeinheit), 29 Magnesit u. 26  $\text{MgCl}_2$  (III), wobei die nach dem Vermischen dieser Komponenten erhaltene M. mit W. angerührt u. auf die zu schützenden Oberflächen, gegebenenfalls unter Verwendung einer Metallarmierung, aufgebracht wird. Das Zumischen von III muß so erfolgen, daß es in der M. stets von I u. II abgedeckt ist, um die Einw. der Luft-

feuchtigkeit auf das hygroskop. III zu verhindern. In dieser Form ist die trockene M. lange haltbar u. versandfähig. (A. P. 2 463 663 vom 12/9. 1945, ausg. 8/3. 1949.)

STARGARD. 6229

M. C. Nokes, *Modern Glass Working and Laboratory Technique*. 3rd ed. London: William Heinemann, 1948. (XIII + 157 S. m. Abb.) 7 s. 6 d.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Ss. P. Jarkow, *Das Wesen des Bodenbildungsprozesses*. Die von WILLIAMS aufgestellte Theorie der Steppenperiode der Bodenbildung wird erörtert. (Почвоведение [Bodenkunde] 1949. 249—55. Mai.)

JACOB. 6300

O. Engels, *Über die Ergebnisse der in den Jahren 1939—1948 ausgeführten Untersuchungen von Pfälzer- und benachbarten Weinbergsböden*. Unters. der Böden auf Steingeh. (> 2 mm),  $p_H$ -Zahl (Kalkzustand),  $P_2O_5$  u.  $K_2O$ -Geh. nach NEUBAUER. Als Grenzzahlen wurden 15 mg  $P_2O_5$  u. 50 mg  $K_2O$  je 100 g Feinerde der Beurteilung zugrundegelegt. Der Kalkzustand ist günstig; die Zahl der sauren Böden beträgt nur 8—10%. Die  $p_H$ -Zahl liegt zwischen 4,4 u. 8,3. Die Versorgung mit  $P_2O_5$  (0,93—31,4 mg  $P_2O_5$  in 100 g Feinerde) ist gegenüber den Ackerböden befriedigend (55% gut, 45% schlecht bzw. mittelmäßig versorgt). Die Versorgung mit  $K_2O$  (12,8—113,8 mg  $K_2O$  in 100 g Feinerde) ist nicht ganz so gut (51% gut, 49% mittelmäßig u. schlecht versorgt). (Weinbau, wiss. Beih. 3. 71—86. März 1949. Speyer a. Rh., Landw. Vers.-Station.) KIEHLÖFER. 6300

F. Je. Koljassew und M. K. Melnikowa, *Zur Theorie der differentialen Feuchtigkeit des Bodens*. Die Kurven für das Austrocknen von Proben von 4 verschied. Böden unterschieden sich in ihrer Form nicht von den Kurven für das Austrocknen anderer koll. Materialien, d. h. sie zeigen eine konstante Trockengeschwindigkeit mit 2 oder 3 Perioden eines Abfalls der Geschwindigkeit. Diese krit. Punkte für die Geschwindigkeit des Austrocknens der Böden entsprachen Feuchtigkeitsgehh., die in der agrikulturchem. Praxis mit dem Auftreten von Menisken, mit dem Welkepunkt u. mit der hygroskop. Feuchtigkeit verbunden sind. Es wurde versucht, dies durch den Mechanismus der Wasserbewegung zu erklären. In der Periode der beständigen Trockengeschwindigkeit überwiegt die capillare Bewegung. Im ersten krit. Punkt endet diese mit der Bildung von Menisken. In der Periode der abnehmenden Geschwindigkeit des Trocknens vollzieht sich die Bewegung des W. von einem Meniskus zum andern durch das Filmwasser auf Rechnung der Oberflächenspannung, die durch die verschied. Krümmung der Menisken u. den Temperaturgradienten bedingt ist. Nach dem Verschwinden der Menisken, beim zweiten krit. Punkt, erfolgt die nunmehr langsamere Bewegung des W. durch Kräfte der Osmose u. Thermoosmose. Dabei nimmt die Bedeutung der Diffusionsbewegung des W. zu. Die langsamste Bewegung des W. unterhalb des dritten krit. Punktes bei der maximalen Hygroskopizität u. darunter erfolgt ausschließlich durch Diffusion von Wasserdampf. Die verschied. Mechanismen der Wasserbewegung überschneiden einander, so daß man nur von einem Überwiegen der einen oder anderen sprechen kann. Die Kurven der Trockengeschwindigkeit von Bodenproben können dazu dienen, um den Feuchtigkeitsgehh. bei der Bildung von Menisken, der annähernd der minimalen Wasserkapazität entspricht, u. beim Welkepunkt zu bestimmen. (Почвоведение [Bodenkunde] 1949. 147—56. März.)

JACOB. 6302

N. A. Krassilnikow, *Mikroorganismen des Bodens und der Ertrag der Pflanzen*. Infolge der selektiven Wirkung der einzelnen lebenden Pflanzenarten kann die Entw. der nützlichen Mikroben im Boden gefördert u. die der schädlichen gehemmt werden. Durch Anpflanzung bestimmter Pflanzen kann der Boden von für Menschen u. Tier pathogenen Bakterien gereinigt werden. Die Anhäufung nützlicher Mikroorganismen durch die Pflanze kann durch künstliche Bakterisierung beschleunigt werden. Die Wirkung der Antibiotica ausscheidenden Inhibitoren u. der das Pflanzenwachstum fördernden Aktivatoren wird an Einzelbeispielen erörtert. Die Mikroorganismen können das Pflanzenwachstum nicht nur in Symbiose, sondern auch bei Wachstum in der Rhizosphäre aktivieren. Sowohl die Aktivatoren als auch die Inhibitoren können organotrop wirken. Die Inhibitorbakterien hemmen vorwiegend das Wachstum der Wurzeln. Nur in 2 Fällen wurde Hemmung der oberird. Organe ohne Unterdrückung des Wurzelsystems beobachtet. Die organotrophe Wirkung der Bakterienproduktion wird im Laboratoriumsvers. auf künstlichem Nährboden beobachtet. Infolge der völligen oder teilweisen Inaktivierung im Boden tritt keine oder nur schwache Wirkung auf. Die Inhibitoren u. Aktivatoren gehören zu verschied. taxonomischen Gruppen. (Агробиология [Agrobiologie] 1949. Nr. 2. 49—58. März/April. Moskau, Mikrobiol. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 6396

Hans Walter Schmidt, *Die pharmakologische Wertung und die physiologische Wirkung des Dinitroorthokresols auf die Insekten*. Zusammenfassung der Arbeiten, die gezeigt haben, daß *Dinitrokresol* die Epicuticula u. die Chitinschicht durchdringt u. durch Eiweiß-fällung tox. wirkt. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 88. 12—13. Jan. 1949. Erlangen.)

WUNDERLICH. 6312

Max Seufferheld, *Neues vom argentinischen Weinbau*. Angaben über die Reblaus-verseuchung u. die Älchenkrankheit (Angulosis) an den Rebwurzeln im argentin. Wein-baugebiet. Beide beginnt man neuerdings durch das chem. Mittel „*Terafilo Filoxerita*“, das 15—20 cm tief in den Boden eingebracht wird, mit Erfolg zu bekämpfen. (Wein-bau 4. 236—97. Mitte Aug. 1949. Mendoza, Argentinien.)

KIELHÖFER. 6312

O. Jankó, *Versuche zur direkten Reblausbekämpfung mit neuartigen Insekticiden*. Laboratoriumsverss. zur Prüfung der Frage, ob eine Entseuchung von Schuhwerk u. Gerät mit *E 605f* (in einer Konz. von 0,02—0,05%) u. mit *Hexa-Mittel A* (mit 25% Gamm-exan-Geh.) u. *B* (in einer Konz. von 0,2—0,75%) möglich ist, waren unbefriedigend wegen des Mangels an ovidier Wirkung. *Ester-Staub u. Hexa-Staub A* (mit 0,7% Gamm-exan), *B u. C* (20—25 g/m<sup>2</sup>) wirken in Laboratoriumsverss. gasartig, auch bei der Beimischung der Mittel zu Erde, wobei die Hexa-Mittel die Esterpräpp. übertreffen. Freilandverss. bisher größtenteils negativ. (Weinbau, wiss. Beih. 3. 1—5. Jan. 1949. Neustadt/Haardt.)

KIELHÖFER. 6312

Svenska Cellulosa Aktiebolaget, Stockholm, Schweden, *Pflanzenwuchsfördernde Mittel*. Man bespritzt z. B. Gemüsepflanzen, Büsche, Bäume u. dgl. mit wss. Lsgg. oder Suspensionen eines (zweckmäßig wasserlös.) Cellulosederiv., bes. mit *celluloseglykolsaurem Na* (I) u. NH<sub>4</sub> (II), das auch in trockener Form auf dem Boden verteilt oder mit dem Boden vermischt sein kann u. in diesem Falle zweckmäßig mit 0,5—5 (Gewichtsteile) eines Düngemittels (bes. N-, P- u. K-haltig) auf I oder II vermischt ist. Man erhält Pflanzen mit kräftigerem Wuchs u. schöneren Blüten, u. die aus derart behandelten Pflanzen gezüchteten Samen keimen besser u. liefern größere u. stärkere Pflanzen. Ein geeig-netes Präp. besteht z. B. aus 100 g I u. 100 g eines KNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>-Phosphat-Mischdüngers (17% N. 10% K, 8% Phosphorsäure), das in 100 Liter W. gelöst u. dann in üblicher Weise zum Bespritzen von Pflanzen verwendet wird. — Weiteres Beispiel. (Schwz. P. 261 557 vom 17/9. 1945, ausg. 16/8. 1949. Schwed. Prior. 19/9. 1944.)

STARGARD. 6297

Gignoux & Cie., Soc. à Responsabilité limitée, Lyon, Frankreich, *Kupfer(I)-oxyd enthaltendes Fungicid*. CuCl wird mit NaOH versetzt u. das gefällte *Kupfer(I)-oxyd* (I) salzfrei gewaschen, dann in frisch gefälltem, feuchtem, pastenförmigem Zustand mit einem wasserlös. Schuttkoll., z. B. Dextrin, Casein, Albumin, Gummi arabicum, Johannis-brotkernmehl, Alginaten oder anderen tier. oder vegetabil. Gummiarten verknetet. Die M. wird in dünner Schicht bei niedriger Temp. getrocknet. Das Prod. ist leicht löslich in W., wobei die koll. I-Teilchen einen Durchmesser von maximal 0,1—0,5  $\mu$  aufweisen. — Bei-spiele. (Schwz. P. 258 213 vom 13/9. 1945, ausg. 2/5. 1949. F. Prior. 15/6. 1945.)

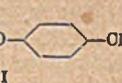
LANGER. 6313

Dr. R. Migg Akt.-Ges., Chemische Fabrik, Dielsdorf-Zürich, Schweiz, *Beizen von Saatgut*. Es werden Gemische aus mindestens einer Cu-Verb. (Cu<sub>2</sub>O, Cu-Oxychlorid, Cu-Carbonat, organ., bes. komplex organ. Cu-Verbb.) mit mindestens einer fungicid wirkenden Hg-freien organ. Verb. [Rhodanverbb., wie *2,4-Dinitro-1-rhodanbenzol* (I), *o-Nitrophenylrhodanid*, *Benzylrhodanid*, ferner Fe- oder Zn-Dimethyldithiocarbamat, *Tetramethylthiuramsulfid* (II)] angewandt. Die Mischungen zeichnen sich durch hohe Wirksamkeit gegen *Tilletia* u. *Fusarium* aus u. sind gegebenenfalls für Haustiere u. Menschen ungiftig. Die fungicide Wrkg. der Gemische ist erheblich größer als einer Addition der Wirkungen der Einzelkomponenten entsprechen würde. Zum Behandeln von Saatgut werden diese Mischungen mit Streckmitteln versetzt, wie Lehm, Kreide, Talkum (III), Kaolin (IV), Kieselsgur, Silicagel, u. mit Haftmitteln, wie Mineralöl u. dergleichen. Ferner können die Keimung u. das Wachstum des Saatgutes stimulierende Verb. beigemischt werden. — Man mischt 10(%) I, 40 Cu<sub>2</sub>O, 30 III u. 20 IV. Dosierung 100—200 g/100 kg Getreide. — Ferner 35 Cu<sub>2</sub>O, 8 II u. 57 III. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 261 903 vom 24/9. 1947, ausg. 16/9. 1949.)

LANGER. 6313

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, *Herstellung von Natrium-2,4-dichlorphenoxyacetat* für die Herst. von *Unkrautvertilgungsmitteln*. Man leitet z. B. (380 (Teile) Cl<sub>2</sub> in 250 geschmolzenen Phenol (I) mit einer Geschwindigkeit von 19/Stde. bei ca. 80—90° ein. Nach Aufnahme von 380 Cl (= ca. 2,0—2,25 Atome Cl pro Mol I), entsprechend einem F. 37° oder D. 40 = 1,40—1,42 der Schmelze wird das Prod. mit einer Lsg. von 235 NaOH in 940 W. vermischt u. mit 255 CH<sub>2</sub>Cl-CO<sub>2</sub>H 4 Stdn. unter Rückfluß-kühlung gekocht; Ausbeute 80%, berechnet auf I. (Schwz. P. 261 898 vom 30/7. 1945, ausg. 1/9. 1949. E. Prior. 21/4. 1943.)

LANGER. 6313

**Sandoz Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Phosphorhaltige Ester*. Man setzt *Diäthylphosphorsäurechlorid* (I) mit dem wasserlöslichen Salz aus einer N-freien Base u. *p*-Chlorphenol (II) um. So erhält man z. B. durch tropfenweisen Zusatz von 86 g I zu einer Lsg. von 75 g trockenem II-Na in 300 cm<sup>3</sup> absol. A., Absaugen des NaCl nach beendeter Rk., Abdest. des A. u. Vakuumdestillation *Diäthyl-p-chlorphenylphosphorsäureester* (III) als  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$  -O--Cl III  
wasserklares, wasserunlöslich, in W. emulgierbares Öl, D.<sup>15</sup> = 1,241, Kp.<sub>0,6</sub> 146–150°. Analog entsteht aus I u. Dichlorphenol-Na *Diäthyl-2,4-dichlorphenylphosphorsäureester*, D.<sup>15</sup> = 1,320, Kp.<sub>0,2</sub> 142–143°. — *Insekticide*. (Schwz. PP. 261 806 u. 261 807, beide vom 16/7. 1947, ausg. 1/9. 1949. Beide Zus. zu Schw. P. 257 649.)

STARGARD. 6313

**Victor Chemical Works, Ill.**, übert. von: **Howard Adler**, Flossmoor, Ill., V. St. A., *Herstellung von Hexaäthyltetraphosphat* (I). Man setzt mindestens 3 Mol Ae. mit 2 Mol P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter Kühlung um, damit durch die exotherme Rk. die Temp. nicht über 50–90° steigt, u. erhitzt nach Abklingen der exothermen Rk. das Gemisch unter Überdruck auf 90–110°. Man erhält nach der Gleichung 3 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O + 2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> I-Präpp. mit 57 bis 60% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh., was einem Geh. an Äthylmetaphosphat von 7–33% entspricht, die als *insekticide Mittel* geeignet sind. Man kann z. B. 2580 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einem Rührautoklaven aus rostfreiem Stahl mit 2110 g Ae. innerhalb 1 Stde. von 23 auf 50° (bei 20 lbs/sq.in. Maximaldruck) erhitzen, innerhalb 2½ Stdn. die Temp. auf 75° (den Druck auf 56 lbs/sq.in.) steigen lassen, den Autoklaven dann abkühlen u., wenn die exotherme Rk. abgeklungen u. die Temp. auf 50° gesunken ist, den Autoklaveninhalt mit Dampf 3 Stdn. auf 100° (entsprechend 68 lbs/sq.in.) erhitzen u. diese Temp. weitere 8 Stdn. halten (Druck schließlich ca. 54 lbs/sq.in.). Hierauf wird der überschüssige Ae. abgetrieben u. das Prod. bei Kp.<sub>2</sub> 75° destilliert. Man erhält ein I-Prod., D.<sup>25</sup> = 1,326, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4302, Viscosität/25° 194 Poisen, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. 58%, als klare Flüssigkeit. — Weiteres Beispiel. (A. P. 2 462 057 vom 3/2. 1947, ausg. 22/2. 1949.)

STARGARD. 6313

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, Großbritannien, *Verfahren zur Schädlingsbekämpfung*. Man verwendet das stark insekticide *γ-Benzolhexachlorid* (I) im Gemisch mit einem Trägerstoff als staubförmiges Material, Spritzmittel, dispergierbares Pulver oder wss. Emulsion zur Bekämpfung von Raupen, Flöhen, Fliegen, Heuschrecken, Moskitos, Himbeer- u. Flohkäfern; es soll nicht gegen Blattläuse wirksam sein. Ferner kann man mit I enthaltenden Mitteln fäulnisverhindernde Anstriche auf Schiffen, Unterwasserbauten usw. herstellen u. so auch auf ihnen das Wachsen von Unterwasserpflanzen verhindern. Mit geeigneten Imprägnierkompositionen kann auch Holz imprägniert werden. — *Herst.*: Man chloriert Bzl. bei erhöhter Temp. unter actin. Bestrahlung, wobei ein Gemisch aus α-, β- u. γ-Isomeren des Benzolhexachlorids (F. 158,305 bzw. 113°) erhalten wird. Zunächst entsteht eine Lsg. von Benzolhexachlorid in Bzl., das durch Einlaufenlassen in heißes W. bei 75–80° gewonnen wird. Das Bzl. wird weiter chloriert, der anfallende Schlamm enthält fast ausschließlich α-Verb., während β- u. γ-Verb. in Lsg. bleiben. Man filtriert ab u. dampft die Mutterlauge ein. Aus dem Rückstand kann I durch fraktionierte Kristallisation gewonnen werden. Zur Bekämpfung der Schädlinge wird I (gegebenenfalls mit den anderen Isomeren vermischt) einer Trägersubstanz, z. B. Kalk, Gips, Anhydrit, Schieferstaub oder Talkum, in Mengen zwischen 0,1 u. 20%, bes. 5%, zugemischt u. auf Pflanzen oder den diese umgebenden Boden aufgestäubt, wobei I in einer Menge von mindestens 0,001 Gewichts-% zugegen sein muß. I kann auch in Futtermittel, die von tier. Schädlingen gefressen werden, eingearbeitet werden. — 1 (Teil) 3% I enthaltendes Benzolhexachlorid wird mit 58 Kleie, 2 Melasse u. 85 W. gemischt. Von den mit dieser M. gefütterten Heuschrecken waren nach 24 Stdn. 93%, nach 43 Stdn. 100% tot. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 258 216 vom 15/1. 1945, ausg. 16/4. 1949. E. Prior. 27/7. 1942, 3/2. u. 9/6. 1943.)

LANGER. 6313

**Ciba Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von 3,4-Dichlor-1-tetrachloräthylbenzol* (I). Man kondensiert *3,4-Dichlorbenzaldehyd* (II) mit Chlf. zweckmäßig in Ggw. von Ätzalkalien unter Wasserausschluß u. ersetzt in dem so entstandenen Carbinol die OH-Gruppe durch ein Cl-Atom, z. B. durch Einw. von PCl<sub>5</sub> oder SOCl<sub>2</sub>. Trägt man z. B. in ein Gemisch aus 174 (Gewichtsanteilen) II, 120 wasserfreiem Ae. u. 110 wasserfreiem Chlf. unter Rühren u. Wasserausschluß innerhalb 4 Stdn. 20 fein gepulvertes wasserfreies Koh. ein, hält die Reaktionstemp. auf 15–20° u. läßt 48 Stdn. stehen, versetzt das Gemisch mit Eiswasser, trennt die Äthylätherschicht ab u. fraktioniert den Rückstand im Hochvakuum, so erhält man *3,4-Dichlor-1-(α-oxy-β,β-trichloräthyl)-benzol* (III) als helles Öl, Kp.<sub>0,16</sub> 153–154°. Durch Eintragen von 325 PCl<sub>5</sub> in eine Lsg. von 450 III in 1000 Volumenanteilen Ae. bei 0–15°, Abdest. des Ae. u. des entstandenen POCl<sub>3</sub>, Auswaschen des zurückbleibenden Öles mit verd. wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. W. u. Fraktionieren im Vakuum erhält man I, wasserhelles Öl, Kp.<sub>11</sub> 172–175°, das zur *Bekämpfung tier. Schädlinge* dienen soll

u. auf deren verschied. Entwicklungsstufen z. B. als *Kontakt-, Fraß- oder Atmungsgift* wirkt. (Schwz. P. 258 755 vom 17/5. 1946, ausg. 1/6. 1949. Zus. zu Schwz. P. 251120. STARGARD. 6313)

**N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Den Haag, Niederlande (Erfinder: **G. F. E. M. Dierick**), *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Man bekämpft Acker- u. Gartenschädlinge (*Blattläuse*) mit Lsgg. oder Suspensionen, die *Dinitro-o-kresol* u. deren  $\text{NH}_4$ -Salz u. daneben Füllstoffe, wie Kieselgur, Pfeifenton, Kreide oder Gips, enthalten. Z. B. dispergiert man ein Gemisch aus 28 (Teilen) 3,5-Dinitro-2-methyl-1-phenol, 46 Ammoniumsalz dieser Verb. u. 26 Kieselgur in Wasser. (Schwed. P. 124 648 vom 27/1. 1947, ausg. 12/4. 1949. Holl. Prior. 20/2. 1946.) J. SCHMIDT. 6313

**J. Freyberg** und **W. Freyberg**, Delitzsch, Deutschland (Erfinder: **W. Freyberg**, **G. Laue** und **W. Mischon**), *Bekämpfung von Ungeziefer und Schädlingen*. Man verwendet Prodd., die man durch Imtsetzen von wasserlösl. *Alkalialkylxanthogenat* mit bes. 1 bis 6 C-Atomen in der Alkylgruppe, mit *p-Toluolchlorosulfonamid-Na* erhält. Hierzu genügt es, die beiden Stoffe in Ggw. von Emulgatoren in wss. Lsg. zusammenzubringen. Die wss. Lsgg. dienen zur Behandlung von *Textilien*, bes. von Unterwäsche u. a. Kleidungsstücken. Man kann aber auch die Lsgg. eindampfen u. die Rückstände zu Puder vermahlen, das dann zur Körperbehandlung dient, gegebenenfalls nach Zumischung von Füllstoffen. (Schwed. P. 124 646 vom 5/8. 1943. ausg. 12/4. 1949. D. Prior. 5/8. 1942.) J. SCHMIDT. 6313

**L. D. Baver**, Soll Physics. 2nd ed. New York: John Wiley. 1948. (386 S.) \$ 4,75.

**Donald E. H. Frear**, Chemistry of Insecticides, fungicides and herbicides. 2nd ed. New York: D. Van Nostrand. 1948. (X + 417 S.) \$ 6,-.

**Franz Graen**, Therapeutische Versuche zur Bekämpfung von Läusen bei Pferden mit verschiedenen Mitteln: a)  $\text{SO}_2$ -Lsung, b) Saposulf, c) Thiozon. (40 gez. Bl.) (Maschinenschrift) Hannover, Tierärztl. H., Diss. v. 12/5. 1949.

**H. Konig**, Kalkstickstoff als Unkrautbekämpfungsmittel. Wageningen: H. Veenman & Zonen. 1948. (50 S. m. 24 Abb.)

—, 50 Jahre deutsche Pflanzenschutzforschung. Festschrift zum fünfzigjährigen Bestehen der Biologischen Zentralanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Berlin-Dahlem. Berlin: Deutscher Zentralverlag. 1949. (232 S.) DM 10,-.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**Gabriel Joly**, *Hinweise zur Entstaubung von Kupolofen-Gichtgasen*. Mit fallender Ofenhöhe steigt die Gichtgastemp.; Höhen über Düsenenebene von 5,0, 4,7, 3,8, 2,7 m entsprechen Gichtgastemp. von 400, 470, 600, 800°. Die Gichtgaszus. bei n. Betrieb wird angegeben mit 14,5 (%)  $\text{CO}_2$ , 10,0  $\text{CO}$ , 73,6  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ , 1,4  $\text{H}_2\text{O}$  u. 0,5  $\text{SO}_2$ . Kupolofenstaube enthalten beträchtliche Anteile an Kalkstein u. Koks, daneben Eisenoxyde. (Fonderie 1948. 1285. Aug.) KRÄMER. 6370

**J. F. Drake**, **Theodore G. Kennard** und **W. A. Saylor**, *Kontrolle des Kupolofen-Gichtgases und -Gichtstaubes*. Der Staubanteil der Kupolofen-Gichtgase schwankt zwischen 5,6 u. 7,5 kg/t chargiertes Eisen. Der Hauptanteil mit 57% liegt in der Siebanalyse zwischen 35 u. 100 Maschen, kleinere Körnung haben 10%. 20% liegen zwischen 20 u. 35 Maschen u. der Rest größer als 20 Maschen/sq.in. Bei 10—25 (%)  $\text{SiO}_2$ , 2—4  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4—9 Fe, 4—11 CaO, 2—5 MgO, 1—2 Mn, 2,1—2,4 S, über 40 Glühverlust, 2,8—5,7 Pb u. 2,1—3,5 Zn (aus dem Schrott) lag die Zus. der aus der Naßwäsche entnommenen Rückstände. Unters. von D. u. Magnetismus bestätigten nicht die weit verbreitete Ansicht, daß die größeren Teilchen der Kupolofenstaube vornehmlich Eisenoxyde sind. (Iron Age 163. Nr. 14. 88—92. 7/4. 1949.) KRÄMER. 6370

**W. A. Engelhart** und **H. W. Arterburn**, *Koksabfall für den Kupolofen*. Koksstaub u. Koksbruch unter  $25 \times 25$  mm Körnung wurde zu Preßlingen von  $90 \times 115 \times 190$  mm geformt. Unter Verwendung von Portlandzement u. Kalk erhielt der Preßling ausreichende Festigkeit. Der Koks wird unter  $6 \times 6$  mm gebrochen, mit 5% Portlandzement u. 1% Kalk gemischt, ausreichend W. zugesetzt, bis die Teilchen so aneinander kleben, daß sie auf einer Rüttelmaschine zu Briketts geformt werden können. In einer Dampfdruckkammer werden die Briketts 4 Stdn. bei  $15 \text{ kg/cm}^2$  Dampfdruck gehalten. Eigentümlicher Weise werden die Briketts durch längeres Lagern fester. 10—12% werden als Ersatz im Koksatz benutzt. Die besten Ergebnisse werden bei einem Winddruck von 660—1320 mm WS erzielt. Als Füllkoks oder Zwischensätze zur Erhöhung des Koksbedts sind die Briketts nicht geeignet. (Amer. Foundryman 14. Nr. 5. 59—60. Nov. 1948. Pontiac, Mich., General Motors Corp.) KRÄMER. 6372

—, *Einhaltung des Kohlenstoff- und Siliciumgehalts beim Erschmelzen von Gußeisen im Kupolofen*. Bei einer Sollzus. von 3,45—3,55 (%) C u. 2,05—2,15 Si lagen die Werte bei 3,13—3,59 C u. 1,88—2,73 Si. Zur gleichmäßigen C-Aufnahme wird Si herabgesetzt

u. in der Pfanne eingestellt. Der C-Geh. in der Gattierung wird auf 3,10% festgelegt. Ein Ofen von 1800 mm Durchmesser wurde auf 1400 mm oberhalb der Düsenenebene eingezogen u. das Gestell auf 1500 mm ausgekleidet, damit die Schlacke ablaufen kann, ohne die Düsen zuzusetzen. Bei einer Tageschmelzdauer von 3 Stdn. wurden 900 kg/Satz aufgegeben. Satz 1—6 erhielt 63 kg, Satz 7—10 54 kg, Satz 11 u. weitere 27 kg Kalksteinzuschlag. Die Schlacke soll olivgrün sein; schwarze Schlacke deutet auf zu hohe Windmenge oder starken Rostanteil in der Gattierung hin. Ist der Rostanteil zu hoch, wird SiO<sub>2</sub> u. zusätzlicher Kalkstein zugeschlagen. Bei einer Kokshethöhe von 1750 mm beträgt der Koksatz 15%. Die Notwendigkeit von Koks zwischensätzen bewies, daß 16% Satz koks richtiger wären. Die Schmelzleistung lag bei 14 t/Stunde. Man verzichtete bewußt auf höhere Schmelzleistung zugunsten einer größeren Treffsicherheit. Der oben erwähnte Streubereich für C u. Si entfiel u. die Häufigkeitskurven ergaben Maxima für C bei 3,45% u. für Si bei 2,05%. (Amer. Foundryman 14. Nr. 4. 58—59. Okt. 1948.) KRÄMER. 6402

**H. Morrogh und J. W. Grant, Sphärolithisches Gußeisen.** Voraussetzung ist ein Gußeisen, welches folgende Bedingungen erfüllen muß: 1. graue Erstarrung ohne Ce-Zusatz; 2. das Eisen muß übereutekt. sein, d. h. der C-Geh. muß höher sein als 4,3—1/3 (P+Si). Wenn der Ni-Geh. des Eisens 10% überschreitet, braucht das Eisen nicht entsprechend obiger Formel übereutekt. zu sein. 3. Si kann jeden Wert zwischen 2,7 u. 7% haben. 4. Der S-Geh. soll so niedrig wie möglich u. nach der Behandlung nicht über 0,02% sein. 5. Der P-Geh. darf ca. 0,6% nicht überschreiten u. soll möglichst unter 0,1% liegen. 6. Mn, Cu, Ni, Cr u. Mo können in beliebigen Anteilen vorliegen, wenn die Bedingung 1 eingehalten ist. Ce ist ein stark entschwefelndes Element, welches sich erst dann, wenn S unter 0,02% liegt, als carbidstabilisierendes Element in Eisen löst. Nach Ansicht der Vff. bildet sich sphärolith., übereutekt. Graphit in eutekt., weißem Eisen. Letzteres zerfällt unter Anlagerung des Graphits an die Sphärolithe. Um das Auftreten melierter oder weißer Gefüge zu verhindern, wird eine Doppelbehandlung, bestehend aus Ce-Zusatz mit nachfolgendem Fe-Si-Zusatz in der Pfanne vorgenommen. Die Zusätze liegen für Ce im Bereich von 0,14%; 0,2% des Gesamt-Si werden in Form von 80% ig. Fe-Si nach der Ce-Behandlung zugesetzt. Im Vgl. mit einem lamellar-graphit., perlit., in der Pfanne geimpft Eisen der Zus. 3,04 (%) C, 1,92 Si, 0,84 Mn, 0,032 S u. a. zu sphärolith. Gußeisen, Werte in ( ), ergaben sich für die Durchbiegung 10,8 (bis zu 25) mm, für die Zugfestigkeit 33,7 (bis zu 60) kg/mm<sup>2</sup>. Druck- u. Verdrehungsfestigkeiten wurden ebenfalls bestimmt. Ferner wird die Dämpfungsfähigkeit behandelt, die in der Reihenfolge Grauguß, einfach behandeltes Gußeisen mit Ce-Zusatz, doppelt behandeltes Gußeisen mit Ce- u. Fe-Si-Zusatz, Stahl abnimmt. Der elektr. Widerstand von sphärolith. Gußeisen war im allg. etwas niedriger als in lamellar-graphit. Eisen. Abschließend wird der Einfl. von Legierungselementen, das Schleudern sphärolith. Kolbenringbüchsen u. Möglichkeiten der Warmbehandlung untersucht. Ein Eisen mit 3,65 (%) C, 2,97 Si, 0,54 Mn, 0,027 S, 0,028 P u. 0,036 Ce hatte im Gußzustand 44,5 kg/mm<sup>2</sup> Zugfestigkeit u. 5,5% Dehnung, nach 2std. Glühen bei 700° 46,5 kg/mm<sup>2</sup> u. 8% am Stab von 22,5 mm Durchmesser. Liegt C niedriger u. Si höher, z. B. 3,42% C u. 3,0% Si, so ergeben sich 50 (46) kg/mm<sup>2</sup> bei gleichbleibender Dehnung von 3% vor u. nach der Warmbehandlung am 30 mm-Stab. Die gesamten Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen u. Kurven zusammengestellt. (Foundry 76. Nr. 11. 90—95. 170—88. Nov.; Nr. 12. 86—89. 230—36. Dez. 1948.)

KRÄMER. 6404

**Gabriel Joly, Einfluß des Chroms auf die Graphitisation weißen Gußeisens.** Aus einem Eisen mit 2,16 (%) C, 1,5 Si, 0,43 Mn, 0,09 S u. 0,13 P wurden zwei Reihen im kohlenstaub-beheizten Ofen erschmolzen, von denen die erste Cr-Zusätze von 0,03—0,13%, die zweite die gleichen Cr-Zusätze, jedoch außerdem in der Pfanne 0,002% B-Zusatz in Form von 17—18% ig. Fe-B erhielt. Die Wrkg. des Cr, welches nicht nur die prim. Graphitisation, sondern auch den Zerfall des Zementitanteils im Perlit behindert, wurde dahingehend beeinflusst, daß an einem Eisen mit 0,082% Cr durch den B-Zusatz die Glühzeit bei 740° von 63 auf 25 Stdn. herabgesetzt werden konnte. Die Glühzeit bei 920° war für diese u. die Vergleichsprobe ohne B-Zusatz 12,5 Stunden. Der Verlauf des Carbidezfalls ist für beide Proben in Abhängigkeit von der Zeit in Abbildungen gegenübergestellt. Für verschied. hohe Cr-Gehh. werden die Glühzeiten mit u. ohne B-Zusatz verglichen. (Fonderie 1949. 1537—44. April.)

KRÄMER. 6404

**P. F. Hancock, Mangan-Gußeisen, ein neuer Werkstoff.** Als Austauschwerkstoff für Mn-Hartstahl, der Stahlgußkapazität beansprucht, wurde Mn-Gußeisen in England entwickelt. Ein Werkstoff n. Zus., der lediglich einer Glühung zur Entkohlung unterworfen werden soll, enthält: 12—15 (%) Mn, 3,0—3,5 C, weniger als 1,3 Si, weniger als 0,1 P. Weniger als 11 Mn ergibt nach dem Glühen teilweise martensit. Struktur, bei über 15 Mn ergeben sich gießtechn. Schwierigkeiten. Zu hoher G-Geh. versprödet den Werkstoff im Gußzustand, mehr als 0,10 P verursacht Korngrenzensprödigkeit. Schmelzen im Kupol-

ofen sowie Duplexverf. werden eingehend behandelt. Die Gußstücke werden im Gasglühverf. bei 1075° je nach Wandstärke (3 mm 5 Stdn., 12 mm 55–70 Stdn.) auf ca. 1,0 C entkohlt u. dann abgeschreckt. Geringere Glühzeiten ergeben niedrigere Festigkeitswerte. Da nur Wandstärken bis 15 mm entkohlt werden können, wurde in einer Legierung, die weiß fällt, Mn teilweise durch Ni ersetzt u. Si zur Erhöhung der Graphitisierbarkeit höher eingestellt: 9–11 Mn, 2,8–3,2 Ni, ca. 2 Si, 3,0–3,3 C, P nicht höher als 0,10. Stücke von 50 mm Wandstärke u. darüber graphitisieren in ca. 40 Stdn. bei 1075°. Da diese Legierung im Gußzustand spröde ist, muß langsam angeheizt werden. Risse können mit Elektroden aus rostfreiem Stahl geschweißt werden. Die n. Legierung hat Festigkeiten von 39,4–47,2 kg/mm<sup>2</sup>, Dehnungen von 12–20%. Bei 0,4 C ist das Gefüge am Rand martensit.-austenit.; es wird zum Kern hin mit steigendem C-Geh. austenitisch. Graphitisierbares Mn-Gußeisen hat 31,4–39,4 kg/mm<sup>2</sup> Zugfestigkeit bei 4–6% Dehnung. Das Gefüge ist austenit. mit Temperkohlenknoten wie in schwarzem Temperguß u. Zementitresten in globulit. Form. Eigg., auch Schwierigkeiten bei der Bearbeitung, sind ähnlich wie für Mn-Hartstahl; daher ergeben sich auch die gleichen Verwendungszwecke. Dehnung u. Zugfestigkeit steigen mit steigendem Mn-Gehalt. — Abb. des Gefüges. (Foundry Trade J. 86. 91–96. 3/2. 1949.) KRÄMER. 6404

H. Sheehan, *Gußeiserne Kurbelwellen*. In England u. USA nimmt die Verwendung von Gußeisen für Kurbelwellen ständig zu. Für schwere Wellen wird ein Gußeisen mit 2,7 (%) Gesamt-C, 0,7 gebundenem C, 2,4 Si, 1 Mn, je 0,08 P u. S, 0,2 Cr, 1 Si u. 1 Mo verwendet, für mittlere u. leichte Wellen ein solches mit 3,3 Gesamt-C, 0,8 gebundenem C, 2,4 Si, 0,7 Mn, 0,18 P, 0,15 S, 0,8 Cr, 0,2 Ni u. 0,4 Mo. Auch unlegierte, wärmebehandelte Gußeisen sind geeignet. Gut brauchbar erscheint auch ein perlit. Tempereisen, z. B. der sogenannte „Arma“-Stahl mit 2,4 C, 1,5 Si, 0,4 Mn; 0,1 P u. 0,17 S oder ein perlit.-martensit. Gußeisen mit 2,3–2,7 C, 0,5–0,7 Mo u. bis 2 Ni. (Iron Coal Trades Rev. 152. 502. 15/3. 1943; Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 93. Sept. 1948.) HABEL. 6404

H. A. Schwartz, *Statische Eigenschaften von Stahlguß*. Für den Bereich von 0,24 bis 0,52 (%) C, 0,23–0,39 Si, 0,46–1,7 Mn, 0–3,35 Ni, 0–1,12 Cr, 0–0,49 Mo, 0–0,15 V u. 0–1,64 Cu mit ca. 0,035 S u. 0,035 P wird eine Zusammenfassung langjähriger Vers. gegeben, die stat. Eigg., Zugfestigkeit, Streckgrenze, Dehnung, Einschnürung u. Brinellhärte in rechner. Beziehung zueinander bringen. (Foundry 77. Nr. 7. 70–73. 184. 186. Juli 1949.) KRÄMER. 6410

Georges Blanc, *Entgasung von Bronzeschmelzen durch Stickstoff*. Pb-Bronze mit 7% Sn u. 14% Pb konnte durch Behandlung mit oxydierenden Flußmitteln (CuO, MnO) nicht merklich entgast werden. Begasungsverss mit N<sub>2</sub> ergaben folgende Werte: 1. unbehandelt ohne P-Cu 14,0–17,2 kg/mm<sup>2</sup> (porös), 2. unbehandelt + 100 g P-Cu/45 kg 16,5–19 kg/mm<sup>2</sup> (dichter Guß), 3. 5 Min. mit N<sub>2</sub> begast (10–20 Liter/Min.) ohne P-Cu 13,5–16,6 kg/mm<sup>2</sup> (zahlreiche kleine Poren u. schwarze Stellen), 4. Begasung wie 3 + P-Cu wie 2 18,9–20,2 kg/mm<sup>2</sup> (dichter Guß). N<sub>2</sub> wird aus Stahlflaschen mit 150 atü über ein Druckminderventil entnommen, in ein oben u. unten verschlossenes Eisenrohr von 700 mm Länge u. 80 mm Durchmesser eingeleitet, aus dem er durch 6 Löcher von 10 mm Durchmesser über dem Boden des Rohres radial austritt. An stehend gegossenen Probekörpern von kreuzförmigem Querschnitt wurden Zerreißstäbe in Längsrichtung aus den Balken des Kreuzes u. aus der Mitte entnommen. (Fonderie 1949. 1665–68. Juli.) KRÄMER. 6432

Paul G. Maganus, *Notwendigkeit der Überwachung beim Gießen elektrisch hochleitender Kupferlegierungen*. Weil Verunreinigungen u. ungeeignete Wärmebehandlung einen Abfall der elektr. Leitfähigkeit verursachen, ist eine strenge Überwachung aller Maßnahmen beim Gießen erforderlich. Die Herst., Behandlung u. Eigg. der Legierungen werden an einer Cu-Legierung mit 0,5% Be u. 2% Ni erläutert. (Materials and Methods 28. Nr. 5. 69–71. Nov. 1948.) HABEL. 6432

W. J. Pumphrey und P. H. Jennings, *Hochtemperatur-Zugfestigkeit von gegossenen Aluminium-Silicium-Legierungen und ihre konstitutionelle Bedeutung*. Die Zugfestigkeit bei hohen Temp. von einigen Al-Si-Legierungen wurden bestimmt während der Abkühlung vom fl. Zustand u. ferner nach schneller Wiedererhitzung der in Kokillen vergossenen Proben. Festigkeits-Temp.-Kurven für beide Bedingungen wurden für 10 Legierungen mit 0–12% Si aufgenommen. Die Kurven bestehen aus einem flachen Niedertemperaturteil, in welchem die Legierungen dehnbar sind u. in welchem die Festigkeit graduell mit dem Temperaturanstieg fällt, u. aus einem stärkeren Hochtemperaturteil, in welchem die Legierungen in einer spröden, interkristallinen Art brechen bis zu einer Temp., bei der soviel geschmolzen ist, daß die Kohärenz verlorengeht. Ein Diskontinuitäts-punkt in den Kurven ist mit der wirksamen Solidustemp. verbunden u. die Lage des Nichtkohärenzpunktes ist eine Funktion vom Anteil Fl. in der Legierung. Das Intervall

zwischen diesen Temp. ist das spröde Gebiet, das mit der Tendenz zur Ribldg. während des Gießens u. Schweißens übereinstimmt. Das spröde Gebiet läßt sich bei der Abkühlung vom fl. Zustand am besten ermitteln, weniger gut nach einer schnellen Wiedererhitzung vom festen Zustand, was durch Unterschiede in der Kristallgröße bedingt ist. (J. Inst. Metals 75. 203—33. Dez. 1948. Birmingham, Univ.) HOCHSTEIN. 6442

**Kurt Fink**, *Die experimentelle Bestimmung des Fließbeginns von Flußstählen bei schlagartiger Beanspruchung*. Bei weichem Flußstahl wurde eine Erhöhung der ausgeprägten oberen Fließgrenze um mehr als 100% des stat. Wertes gefunden. Die obere Fließgrenze übersteigt dabei erheblich den Wert der „dynam. Zugfestigkeit“, welcher der im Schlagvers. wirksamen Verformungsgeschwindigkeit entspricht. Die relative Erhöhung der Fließgrenze bei gleicher Beanspruchungsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem C-Geh. ab. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 153—60. 1948. KWI für Eisenforschung.) HABELL. 6480

**Kurt Fink** und **Max Hempel**, *Über magnetische Messungen an dauerbeanspruchten Stahlstäben*. Zur Unters. der sich während der Dauerbeanspruchung von Stählen abspielenden Vorgänge wird eine magnet. Meßordnung beschrieben, die während der Biegewechselbeanspruchung die magnet. Induktion auf ballist. Wege selbsttätig aufzeichnet. Als Probenwerkstoff wurde ein unlegierter Stahl mit ca. 0,4% C in geglühtem u. vergütetem Zustand verwendet. Die Messungen zeigen, daß die Induktionsänderungen sowohl vom Werkstoff, Proben- u. Magnetisierungszustand als auch von der Belastungshöhe u. -zeit abhängig sind. Aufklärung über die inneren Ursachen, die zum Dauerbruch führen, vermögen die magnet. Messungen allein nicht zu geben. Die Möglichkeit, auf dem Wege magnet. Messungen ein Abkürzungsverf. zur Best. der Wechselfestigkeit zu gewinnen, wird besprochen. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 75—78. Jan./Febr. 1949. Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.) HABELL. 6480

**D. McLean** und **L. Northcott**, *Mikro-Untersuchungen und Elektrodenpotential-Messungen bei warmspröden Stählen*. Diskussion zu der C. 1949. II. 583 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 159. 173—74. Juni 1948.) HABELL. 6480

**Ernest Hague**, *Salzbäder für die Wärmebehandlung*. Die Verwendung von Salzbädern für die Wärmebehandlung von Metallen u. Legierungen hat zahlreiche Vorteile, bes. was die gleichmäßige Durchwärmung u. genaue Einhaltung der Temp. anbelangt. Es werden die Eig. u. von Salzen für Härte- u. Anlaßbäder, Einsatz- u. Stickstoffhärtungsbäder sowie für Bäder zum Entfernen von Zunder u. Anstrichen angegeben. (Metallurgia [Manchester] 38. 39—43. Mai 1948. Electric Resistance Furnace Co., Ltd.) STEIN. 6492

**Emilio Infante Pedrosa**, *Kontrollierte Abkühlung von Gußstücken*. Durch thermoelekt. Messung in verschied. Querschnitten von Gußstücken wurde die Temp. nach dem Guß in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt, um durch geeignete Abkühlungsmethoden Wärmespannungen infolge ungleichmäßiger Abkühlung zu vermeiden. Bei kleineren Stücken wird in der Regel mit Preluftstrahl, bei größeren mit Wasserstrahl gearbeitet. Aufsprühen von W. führt nicht zum Erfolg. Zunächst wird der zu kühlende Querschnitt freigelegt u. dann W. etwa entsprechend der Gleichung  $W = V \cdot S \cdot C_s \cdot \Delta T/h$  aufgespritzt.  $W =$  Wassermenge in Liter,  $V =$  zu kühlender Teil des Gußstücks in Liter,  $S =$  spezif. Gewicht,  $C_s =$  spezif. Wärme von Stahl bzw. Gußeisen bei der gemessenen Temp. in cal/kg,  $\Delta T =$  gemessener Temperaturdifferenz gegenüber der Temp. des Stücks,  $h =$  spezif. Verdampfungswärme von W. (MOLLER-Diagramm) in cal/kg. (Amer. Foundryman 14. Nr. 6. 60—62. Dez. 1948. Barreiro, Portugal, Comp. Uniao Fabril.) KRÄMER. 6492

**H. A. Huff jr.** und **A. N. Kuzler**, *Praktische Erfahrungen mit der Schutzgasschweißung*. Es wird eine zusammenfassende Beschreibung der Schutzgasschweißung (Heliarc-welding), der verwendeten Gase, Elektroden, Polarität, Stromarten, Gasregulierung u. der Technik der Schweißung von *rostsicherem Stahl*, *Al*, *Cu*, *Mg* u. ihrer Legierungen gegeben. (Weld. J. 28. 123—40. Febr. 1949. New York, N. Y., Air Reduction Sales Co.) G. RICHTER. 6506

**S. V. Jewell**, *Das Elektro-Schweißen von Kupferbehältern in Schutzgas*. Die Schweißung von 99,99% Cu, die bisher mit den üblichen Schweißverf. (Autogen- u. Elektroschweißung mit Metall- bzw. Kohlenelektrode) wegen Versprödungen, Kornwachstum, Oxydierungen, Porenbldg., H-Aufnahme usw. nur an 96% Cu möglich war, konnte einwandfrei bei der Herst. eines großen Tanks in A-Schutzgas mit W-Elektroden u. Schweißdraht aus 96 Cu 3,2 Si, 1,0 Mn durchgeführt werden. Das Verf., seine Vorteile u. Anwendbarkeit wird nach kurzem Überblick über die Erfahrung mit den anderen Verf. eingehend beschrieben. (Weld. Engr. 33. 33—37. Juli 1948. Chicago, H. K. Ferguson, Co.) G. RICHTER. 6506

**W. Wiederholt**, *Bergung und Aufarbeitung von Trümmernmetallen*. Überblick. Von den Aufarbeitungsmöglichkeiten werden eingehender behandelt: Entrosten u. Rostumwandeln, Entfettungs-, Schraubenslg.- u. Passivierungsmittel sowie Korrosionsschutz durch Passivieren der entrosteten Teile, Einölen oder Einfetten, Überziehen mit Farben u. Lacken, Brünieren bzw. Inoxydationsverf. u. Phosphatierverfahren. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 267—69. 1/6. 1949. Berlin.) HABELL. 6508

**Kenneth Rose**, *Kugelstrahlen statt Beizen*. Überblick über Anwendungsbereiche sowie die Vor- u. Nachteile beider Verfahren. (Materials and Methods 28. Nr. 5. 72—75. Nov. 1948.) HABEL. 6510

**Karl Vouturet**, *Die Entzunderung von Metallen und Kesselsteinbeseitigung unter besonderer Berücksichtigung der Sparbeizen*. Vf. beschreibt vor allem die Möglichkeit, den Zunder mit Hilfe von Säuren zu entfernen. Dabei geht er auf die Bedeutung der anorgan. u. organ. Inhibitoren (Sparbeizzusätze) ein. Außer diesen sind in der Beize aber auch Beschleuniger der Oxydlöslichkeit notwendig wie NaCl. Beizgifte, wie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in HCl, sind zu vermeiden. Bes. hervorgehoben wird die Bedeutung des BULLARD-DUNN-Verf., wobei das zu beizende Metall als Kathode unter Verwendung einer Pb- oder Sb-Anode in einem aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl u. NaCl bestehendem Elektrolyten behandelt wird. Mit Hilfe der Sparbeizen kann in einfacher Weise auch Kesselstein beseitigt werden. Es ist aber zu beachten, daß 100 g Kesselsteinbelag 10 Liter CO<sub>2</sub> entwickeln. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 145—46. 16/3. 1949. Braunschweig.) J. FISCHER. 6512

**J. A. Monks und J. McMullen**, *Entzunderung im Salzbad nach dem Esco-Virgo-Prozeß*. Die zu entzundernden Teile werden in ein Salzbad, das hauptsächlich aus kaut. Soda besteht, bei 480—540° 2—20 Min. eingetaucht. Der anhaftende Zunder wird aufgelockert u. flockig. Beim nachfolgenden Abschrecken in kaltem W. springt er ab; die letzten Reste werden durch Beizen bei 75—80° (10% HCl oder 10% HNO<sub>3</sub>) entfernt. Als Vorteile werden genannt: Keine vorherige Entfettung, keine mechan. Entfernung des Zunders vor dem Beizen, kein Verlust an Metall, keine Versprödung durch H, Oberfläche gleichwertig oder besser als nach n. Beizen, kurze Dauer des Verf., niedrige Anlage- u. Betriebskosten, geringer Salzverbrauch, keine besondere Kontrolle während der Behandlung, kein Abwasserproblem. (Metallurgia [Manchester] 38. 311—14. Okt. 1948.) STEIN. 6512

**I. Epelboim und C. Chalin**, *Über ein Übungsverfahren der elektrolytischen Polierung*. Die besten Arbeitsbedingungen für das elektrolyt. Polieren werden an Hand von Stromstärke-Spannungs-Kurven in Abhängigkeit des Widerstandes der elektrolyt. Zellen in erster Linie in Perchlorsäure ermittelt. (Métaux et Corros. 23 (24). 1—4. Jan. 1948.) BAEDEKER. 6514

**Jacques Farran**, *Anwendung einer drehenden Anode bei dem elektrolytischen Polieren von Cadmium und Aluminium*. Eine drehende Anode bis 100 Umdrehungen/Min. bewirkt bei dem elektrolyt. Polieren von Al eine Herabsetzung der Temp. an der Anode u. bessere Arbeitsweise u. von Cd eine mit der Drehgeschwindigkeit von 80—650 Min. stark ansteigende Stromdichte. (Métaux et Corros. 23 (24). 9—11. Jan. 1948. Toulouse, Faculté des Sciences, Labor. de Mineralogie.) BAEDEKER. 6514

**K. Gebauer**, *Die Hartverchromung des Aluminiums und seiner Legierungen*. Die Verchromung von Al setzt eine geeignete Vorbehandlung voraus, da die Teile sowohl mechan. als auch therm. beansprucht werden. Es werden zwei Verf. beschrieben. Nach dem DVL Verf. der früheren DEUTSCHEN VERSUCHSANSTALT FÜR LUFTFAHRT, Berlin, zur direkten Verchromung ohne Zwischenschichten werden die Teile in einer NiCl<sub>2</sub>-Beize u. anschließend in HNO<sub>3</sub> behandelt. Es tritt eine starke Aufrauung auf. Nach dem FBM-Verf. der Fa. FRIEDR. BLASBERG, Solingen-Merscheid, zur indirekten Verchromung mit Zwischenschichten wird in einer Fe-haltigen Zinkatbeize u. anschließend in HNO<sub>3</sub> gebeizt. Die Aufrauung ist sehr gering. (Arch. Metallkunde 2. 172—78. 1948 [ausg. 23/10. 1948].) J. FISCHER. 6518

\* **Heichi Nukiyama, Son Nishina und Shigeo Matsumae**, *Magnetische Legierung* enthält außer Fe noch 0,1—7 (%) Al, 5—30 Cr u. 0,1—5 W; ferner können vorhanden sein bis 5 C, Cu, Mn, Mo, Ni, Si, Sn, Ti u./oder V. Die Legierung ist bes. geeignet als Vibrator zum Senden u. Empfangen ultrasonorer Wellen u. besitzt einen großen Korrosionswiderstand gegen Seewasser. (Jap. P. 175 085, ausg. 29/7. 1948.) HABEL. 6411

**Coast Metals Inc.**, Canton, übert. von: **Arthur T. Cape**, Columbus, O., V. St. A., *Nickellegierung* besteht aus 1,75—3,5 (%) C, 10—30 Cr, ≤10 Fe, 10—13,5 W u. 55—75 Ni. C kann teilweise oder ganz durch B ersetzt sein. Die Legierung eignet sich bes. für Ventile, Ventilsitze u. andere Werkstücke, die bei hohen Temp. verschleißfest u. gegen den Angriff von Verbrennungsprod. von gebleitem Bzn. widerstandsfähig sein müssen. Sie wird als Auftrag oder in Form von Gußstücken verwendet. (A. P. 2 458 502 vom 30/6. 1944, ausg. 11/1. 1949.) GEISSLER. 6435

\* **N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, übert. von: **Eduard G. Dorgelo und Hendricus J. Lemmens**, *Elektrischer Einschmelzdraht für Glasgefäße*. Ein aus einer Cr-Legierung bestehender Kern wird mit einer dünnen Ag-, Ni- oder Cu-Schicht (ca. 20 μ) überzogen u. dann in nichtoxydierender Atmosphäre erhitzt (z. B. 45 Min. auf 800—1100°), damit

Cr in die Deckschicht diffundiert. Dieses wird dann zum mindesten teilweise zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxydiert. (Holl. P. 62 256, ausg. 15/12. 1948.) GEISSLER. 6437

**Reynolds Metals Co.**, Richmond, Va., übert. von: **Thomas L. Fritzin**, Florence, Ala., V. St. A., *Verbundbleche mit hohem Korrosionswiderstand aus Aluminiumlegierungen*. Der Kern besteht aus einer Al-Legierung nach Art des *Duralumins* mit 0,75–1,25 (%) Si, 4–5 Cu, 0,25–0,55 Mg, 0,7–1 Mn, <0,75 Fe, Rest Al, die Plattierung (5–25% des Grundmetalls) aus einer Legierung mit 0,5–0,9 Si, 0,25–0,75 Mn, 0,8–1,2 Mg, <0,6 Fe, Rest Al. Beide Legierungen sprechen auf die gleiche Wärmebehandlung an. Gegenüber Verbundblechen mit einem Kern aus *Duralumin* u. einer Plattierung aus Rein-Aluminium liegt eine Steigerung von Zugfestigkeit u. Streckgrenze vor. Außerdem sind die Bleche wegen der geringeren Diffusion der Bestandteile zwischen Kern u. Plattierung weniger empfindlich gegen Überhitzungen beim Lösungsglühen. Die erhöhte Korrosionsbeständigkeit beruht mit auf dem geringen Unterschied im Lösungspotential der beiden Komponenten. (A. P. 2 454 312 vom 26/10. 1943, ausg. 23/11. 1948.) GEISSLER. 6443

\* **J. F. H. Heuberger**, *Herstellung von Kupferpulver für Sinterzwecke*.  $\text{CuO}$  wird gemahlen u. wiederholten reduzierenden u. oxydierenden Behandlungen in  $\text{CO}$  oder  $\text{H}_2$  bzw. Luft ausgesetzt. Die Reduktionsbehandlungen werden bei fallender Temp. vorgenommen (die erste z. B. bei 460–500, die letzte bei 150–60°). Das Gas bei der letzten Reduktionsstufe kann  $\text{N}_2$  enthalten. Man kann z. B. ein Gemisch verwenden, das durch Zers. von  $\text{NH}_3$  erhalten wurde. Das Verf. ist auch zu Herst. anderer Metallpulver brauchbar. (Schwed. P. 121 682, ausg. 18/5. 1948.) GEISSLER. 6475

**S. K. Wellman Co.**, Cleveland, übert. von: **Samuel K. Wellman**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Aufbringen von Sintermetallschichten auf gekrümmten Metalloberflächen*, bes. zur Herst. von verschleißfesten Bremsbelagen. Die mit 11t/sq.in. (ca. 1650 atü) vorgepreßten Formlinge werden mit der gereinigten u. Cu- oder Ni-elektroplattierten Metalloberfläche unter einem Druck von 250 lbs./sq.in. (17,5 atü) u. bei einer Temp. von ca. 1600° F (870° C) verbunden u. gleichzeitig gesintert. Für Bremsbeläge werden zweckmäßig bimetall. Preßlinge aus einer inneren, gut wärmeleitenden Cu-Pulverschicht u. einer Außenschicht aus einer hochverschleißfesten Legierung mit 73 (%) Cu, 14 Pb, 7 Sn u. 6 Graphit verwendet. (A. P. 2 451 264 vom 14/3. 1945, ausg. 12/10. 1948.) WÜRZ. 6475

**G. Reginald Bashforth**, *The Manufacture of Iron and Steel*. Vol. 1: Iron Production. London: Chapman and Hall. 1949. (240 S.) s 21, —.

**F. Koenigsberger**, *Welding technology*. London: Cleaver Hume. 1949. (272 S. m. Abb.) s 21, —.

**Hugo Krause**, *Schleifen und Polieren in der Metallwarenindustrie*. 2., verm. u. verb. Aufl. Berlin: Arbeitsgemeinschaft d. Fachbuch- u. Fachzeitschriftenverleger; Leipzig: Jäncke. 1949. (VI + 212 S.) 8° = Bibl. d. gesamten Technik. 462. DM 4,40.

**R. W. Müller**, *Der Formereibetrieb*. Aus der Praxis — für die Praxis. Halle/S.: Knapp. 1948. (187 S. m. 36 Abb.) 8°. DM 6,80.

## IX. Organische Industrie.

**A. S. Nekrassow** und **B. A. Krenzel**, *Reinigung von synthetischem Isopropylalkohol von Beimengungen*. Isopropylalkohol, der mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus Propylen gewonnen wurde, enthält als Verunreinigungen *Diisopropylketon*, *KW-stoffe* (gesätt. u. ungesätt.) u. *S-Verbb.*, die vor der Weiterverwendung des Isopropylalkohols entfernt werden müssen. Dies geschieht durch Behandlung mit Al-Silicat bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen. Entweder arbeitet man in der fl. Phase beim Kp. des Isopropylalkohols (80–82°), wobei eine Behandlungsdauer von mindestens 60 Min. erforderlich ist, oder man leitet Isopropylalkohol in der Dampfphase über den Kontakt. Dann wird optimal bei ca. 130–140° gearbeitet. Bei höheren Temp. werden die Verluste zu groß. Der Kontakt wirkt entschwefelnd u. polymerisierend auf die *KW-stoffe*. Verluste entstehen durch Dehydrierung zu *Diisopropylketon* u. Propylen. Doch betragen diese bei 130–140° nur ca. 2–3%. Die gereinigten Prodd. sind völlig schwefelfrei u. geben mit W. keine Trübung. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 552–56. April. Erdöl-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) J. SCHMIDT. 6600

**M. R. McCorkle**, *Fettsäureamide: Eigenschaften und Verwendung*. Kurze Beschreibung der physikal. Eigg., der Löslichkeit u. der chem. Eigg. der Fettsäureamide der gesätt. u. ungesätt. Reihen (Handelsname der Prodd. der Fa. ARMOUR & CO. = *Armids*) sowie Angaben über Verwendungsmöglichkeiten (Kunsthazindustrie, Emulsionsmittel, Lösungsvermittler, Druckfarben, chem. Industrie). (Chem. Industries 64. 8. Jan. 1949. Chicago, Ill., Armour & Co., Use Res. and Development Labor.) GERHARD GÜNTHER. 6600

**Allied Chemical & Dye Corp.**, New York, übert. von: **John D. Calfee**, Manhasset und **Francis H. Bratton**, Floral Park, N. Y., *Hydrofluorierung ungesättigter organischer Ver-*

bindungen. Organ. Verbb. mit einer ungesätt. aliph. Bindung, darunter auch  $C_2H_2$  u.  $C_2H_4$  können bei  $-40$  bis  $160^\circ$  u. bei n. Druck in glattem Reaktionsverlauf mit guten Ausbeuten mit HF in Ggw. von Fluorsulfonsäure (I) hydrofluoriert werden. — Durch 35 (Gewichtsteile) 15 HF enthaltende I leitet man bei  $0\frac{1}{2}$  Mol. pro Stde. eines Gemisches äquimol. Mengen Vinylfluorid (II) u. HF, wobei man die Temp. auf ca.  $25^\circ$  ansteigen läßt. Die mit NaF von überschüssigem HF befreiten Dämpfe kondensiert man bei  $-50^\circ$  u. erhält in 85%ig. Ausbeute (berechnet auf II) 1,1-Difluoräthan (III). Analog erhält man 60% Äthylfluorid aus  $C_2H_4$ . Schickt man ein  $C_2H_2$ -HF-Gemisch im mol. Verhältnis 1:2 (1,5—2 Mol. pro Stde.) bei  $0^\circ$  durch ein Gemisch von 570 I u. ca. 50 HF, so wird eine prakt. vollständige Umwandlung von  $C_2H_2$  in III erreicht. Schickt man dasselbe  $C_2H_2$ -HF-Gemisch bei  $80-90^\circ$  durch 140 I ( $1\frac{1}{2}$  Mol.  $C_2H_2$  pro Stde.) u. arbeitet in üblicher Weise auf, so erhält man ein Kondensat, das aus 10%  $C_2H_2$ , 50% Vinylfluorid u. 40% Äthylidenfluorid besteht. (A. P. 2 462 359 vom 22/11. 1944, ausg. 22/2. 1949.)

ROICK. 520

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande, Herstellung von Kiesel-säureestern durch Umsetzung von Si-Halogeniden mit aliph. Alkoholen (I), wie  $CH_3OH$ . Man soll solche I verwenden, die vorher mit einer Halogenwasserstoffsäure (II), wie HCl, gesätt. wurden. Zweckmäßig verwendet man zur Sättigung die bei dem Veresterungsprozeß selbst frei werdende II. In einem Beispiel ist die Herst. von Tetraäthylsilicat aus  $SiCl_4$  u. A. beschrieben. — Vorrichtung. (Schwz. P. 261 971 vom 30/8. 1946, ausg. 1/9. 1949. Holl. Prior. 11/8. 1944.)

BEIERSDORF. 590

Les Usines de Melle, Saint-Léger-lès-Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, Acetopropanol (Pentanolon). Man oxydiert 2-Methyltetrahydrofuran (I) in Ggw. von Metallen der 8. Gruppe des Period. Syst. (Co-, Ni-, Mn-, Cu-Acetat) mit  $O_2$ -haltigen Gasen bei  $25-120^\circ$ , bes. bei  $50^\circ$  u. zers. das gebildete Peroxyd in der Wärme (über  $40^\circ$ ), gegebenenfalls in Ggw. von verd. Säure oder Alkali u. notfalls in Anwesenheit von  $H_2$ . Beispiel: 200 Liter I absorbieren in Ggw. von 0,2% Mn-Acetat bei  $70^\circ$  in 10 Stdn.  $12cm^3$  Luft- $O_2$ . Man erhält 40 kg Acetopropanol (II) u. 21 kg Peroxyd, das durch Erhitzen mit n.  $H_2SO_4$  während 1 Stde. 13,8 kg II liefert. Weiteres Beispiel. (Schwz. P. 258 843 vom 23/3. 1945, ausg. 16/5. 1949, F. Prior. 17/3. 1944.)

KRAUSS. 740

Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: Jerome L. Mostek, Chicago, Ill., V. St. A., Herstellung von 3-Chlormethacrylonitril (I). Man setzt 2,3-Dichlorisobutyronitril (II) mit fl.  $NH_3$  im Molverhältnis 1:8—10 bei  $20-25^\circ$  unter solchen Drucken um, daß das  $NH_3$  fl. bleibt, treibt nach beendeter Rk. das überschüssige  $NH_3$  ab, extrahiert den Rückstand mit einem Lösungsm. u. dest. den Extrakt im Vakuum. Man erhält z. B. aus 138 (Tln.) II u. 155 fl.  $NH_3$  im Autoklaven bei  $20-25^\circ$  nach 18 Stdn. u. Extraktion des Gemischs nach Abtreiben des  $NH_3$  durch Verdampfen mit Bzl. u. Fraktionieren des Benzolextrakts I vom Kp.<sub>50</sub>  $78,5^\circ$ . (A. P. 2 460 996 vom 1/8. 1945, ausg. 8/2. 1949.)

STARGARD. 810

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Waldo L. Semon, Silver Lake Village, O., V. St. A.,  $\alpha$ -Cyanester von Monocarbonsäuren der Zus.  $CH_3 \cdot C(Y) \cdot CN \cdot O \cdot CO \cdot R_1$  ( $Y=H$  oder Alkylrest;  $R_1=$  gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl-, Cycloalkylrest oder anderer KW-stoffrest), die als Zwischenprodd. für organ. Synthesen (u. a. zur Herst. von Acrylonitril) dienen sollen, erhält man durch Rk. eines Dialkylcyanocarbinols mit einem  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Ester einer Monocarbonsäure in Ggw. einer kleinen Menge eines bas. Katalysators (1—5 Gewichts-% tert. Alkylamine, Alkalisalze von schwachen Säuren, berechnet auf das Gesamtgewicht der Reaktionskomponenten), gegebenenfalls bei erhöhten Temp. u. Drucken z. B. nach der Gleichung  $R_2R_3 \cdot C(OH) \cdot CN + CH_2 \cdot CY \cdot O \cdot CO \cdot R_1 \rightarrow CH_3 \cdot C(Y) \cdot CN \cdot O \cdot CO \cdot R_1 + R_2 \cdot CO \cdot R_3$  ( $R_2$  u.  $R_3=$  Alkylreste;  $Y$  u.  $R_1$  wie oben). Die Dialkylcyanocarbinole erhält man durch Rk. von HCN mit aliph. Ketonen oder von Bisulfitadditionsverb. aliph. Ketone mit Na- oder KCN; u. die ungesätt. Ester der Monocarbonsäuren am besten durch Rk. von Alkinen, z. B.  $C_2H_2$ , mit aliph. Monocarbonsäuren. Man kann z. B. 85 (Tle.) frischdest. Acetoncyanhydrin (III) mit 94,5 Vinylacetat u. 4 Triäthylamin (I) 40 Min. am Rückflußkühler auf  $65-75^\circ$  erhitzen u. das Gemisch dest. u. erhält nach einem Vorlauf (Kp.  $55-120^\circ$ ) aus Aceton (II) u. I 116,5 einer Fraktion vom Kp.  $165-168^\circ$  aus  $\alpha$ -Cyanäthylacetat (94% Ausbeute). Das als Nebenprod. anfallende II kann mit HCN in III übergeführt u. als neues Ausgangsmaterial verwendet u. das Verf. so kontinuierlich gestaltet werden. (A. P. 2 460 603 vom 11/9. 1946, ausg. 1/2. 1949.)

STARGARD. 810

Gustav Bischoff, Basel, Schweiz,  $\alpha$ -Halogen- $\gamma$ -lactone erhält man durch Abspalten von Halogenwasserstoff aus  $\alpha,\gamma$ -Dihalogenfettsäuren beim Erhitzen in Ggw. von W. auf oberhalb  $60^\circ$ . So liefert das 3std. Erhitzen von 246 g  $\alpha,\gamma$ -Dibrombuttersäure, die in  $200 cm^3$  W. suspendiert sind, nach dem Abkühlen 2 Schichten, deren untere abgetrennt u. deren obere wss. Schicht mehrmals mit Methylchlorid ausgeschüttelt wird. Die

verschied. vereinigten Anteile des Reaktionsprod. hinterlassen nach Abdest. des Lösungsm. 160 g  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -butyrolacton, D. 1,830 (= 95% Ausbeute). (Schwz. P. 262 555 vom 21/1. 1948, ausg. 1/10. 1949.)

STARGARD. 850

**Matheson Alkali Works**, New York, V. St. A., *Stabilisierung organischer Halogenverbindungen*. Man stabilisiert arom. Halogenverb., die in einer am Benzolkern haftenden aliph. Seitenkette mindestens ein Halogenatom enthalten, z. B. *Chloräthyl-dichlorbenzol* (I), u. die sich beim Erhitzen unter HCl-Abspaltung zers. mit Nitrosodriv. folgender arom. Verb.: Sek. u. tert. Amine, Nitro- u. Chlorphenole, Thymole, Kresole, Xylenole, Naphthole, Carbonsäuren u. deren Ester, gemischt aliph.-aromat. Ketone, Acetylverb. u. dgl., die in Mengen von 0,01 bis über 1% der Halogenverb. zugesetzt werden. — In Parallelvers. wurde z. B. I ohne Zusatz eines Stabilisierungsmittels auf 213° erhitzt, die abgespaltene HCl mit N<sub>2</sub> ausgetrieben u. in eingestellter, mit einem Indicator versetzter Lauge aufgefangen, wobei eine Zersetzungsgeschwindigkeit von 9,4 Mol-%/Stde. festgestellt wurde. — Nach Zusatz von 0,1% p-Nitrosodimethylanilin betrug diese nur 0,76 Mol-%. — Bei weiteren Vers. wurde I in Ggw. einer Cu-Ni-Legierung einmal ohne Zusatz bei 213–218° erhitzt, wobei neben völliger Aufslg. der Legierung, eine Zersetzungsgeschwindigkeit von 100 Mol-%/Stde. festgestellt wurde, während diese nach Zugabe von 0,1%  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol nur 0,44 Mol-% betrug. Weitere 16 Beispiele. (Schwz. P. 262 554 vom 16/11. 1946, ausg. 1/10. 1949. A. Prior. 27/11. 1945.)

O. MÜLLER. 1010

**Atlas Powder Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Marvin H. Carl**, St. Louis, Mo., *Herstellung von Nitrotoluol* (I). Bei der Herst. von Mono-, Di- oder Tri-I durch Nitrieren von Toluol bei entsprechender Temp. mit HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das sich nach der Rk. über der Nitriersäure als klare Schicht absondernde fl. I durch ein Saugrohr mit verschied. hoch im Reaktionsraum einstellbarer Mündung bis zur emulsionsartigen Zwischenschicht abgezogen. Hat sich nach einiger Zeit die Emulsion getrennt u. sich eine weitere klare I-Schicht abgeschieden, wird auch diese period. abgezogen, bis schließlich alles I entfernt ist u. die Säure nach Aufstärken zur Nitrierung neuer Chargen verwendet werden kann. 4 Zeichnungen, (A. P. 2 461 141 vom 27/1. 1943 u. 9/2. 1945, ausg. 8/2. 1949.)

B. SCHMIDT. 1010

**Sulphite Products Corp.**, Appleton, Wisc., V. St. A., (Erfinder: **I. A. Pearl**), *Herstellung von Alkoholen*. *Vanillin*, *Syringaldehyd*, *Salicylaldehyd*, *o-Vanillin* oder *p-Dimethylaminoben-aldehyd* werden in Ggw. eines Ag-Katalysators mit einem Überschuß an Ätzkali in Ggw. von etwas CH<sub>2</sub>O zu den entsprechenden Alkoholen umgesetzt. Verteilhaft arbeitet man in Ggw. von soviel W., daß das Alkaliin Lsg. geht. Z. B. werden 24 (Tle.) NaOH, 21 Ag mit 200 W., 15,2 Vanillin u. 50 CH<sub>2</sub>O in Form einer 37%ig. Formalinlsg. zu *Vanillylalkohol* umgesetzt. Ausbeute 82,5%. Weitere Beispiele. (Schwed. P. 124 604 vom 17/5. 1945, ausg. 12/4. 1949. A. Prior. 17/5. 1944.)

J. SCHMIDT. 1030

**General Aniline & Film Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Bernhard G. Zimmerman**, Westfield, N. J., V. St. A., *Mangansulfatpaste als Oxydationsmittel*. Bes. zur Oxydation von Methylgruppen in arom. Verb. zu den entsprechenden Aldehyd- u. Carbonsäuregruppen wird eine Paste aus Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> verwandt, die nach der Rk.:  $MnCO_3 + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow Mn_2(SO_4)_3 + 3H_2O + CO_2$  bei geringem MnO<sub>2</sub>- u. großem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Überschuß hergestellt wird. — In 800 (Gewichtsteilen) W. werden 400 MnCO<sub>3</sub> verrührt, dann werden langsam 800 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bldg. von MnSO<sub>4</sub> u. CO<sub>2</sub> u. unter Innehaltung von 70° u. nach Kühlung auf 30° 282 MnO<sub>2</sub> zugegeben. Nach 1std. Erhitzen auf 60° werden bei dieser Temp. in 1–2 Stdn. 2200 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt u. es wird bei 60° 1 Stde. lang gerührt. Nach 2 std. Erhitzen auf 120° u. 8 std. Rühren bei 120° wird die Säure mit W. bis zur Konz. von 55–65% verd. u. das Ganze zu einer homogenen Paste verrührt. — Zu der Paste wird eine Mischung von 1825 78%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 325 4-Chlortoluol-2-sulfonsaurem Na gegeben u. 2 Stdn. lang auf 120° erhitzt, so daß dieses zum *Mn-Salz* (I) des 4-Chlor-2-sulfobenzaldehyds unter gleichzeitiger Bldg. von MnSO<sub>4</sub> oxydiert wird. Bei Zusatz von 2500 W. u. 227 NaCl u. Kühlen auf 10° fällt I u. MnSO<sub>4</sub> aus. Der Nd. wird nach Filtrieren in heißem W. gelöst u. unter Kühlung aus der Lsg. I auskristallisiert. Nach Filtrieren wird aus der Mutterlauge MnSO<sub>4</sub> auskristallisiert. Aus diesem wird nach Aufslg. in W. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unlösl. MnCO<sub>3</sub> ausgefällt, das dann von neuem Ausgangsstoff zur Herst. der Mangansulfatpaste wird. (A. P. 2 462 050 vom 5/5. 1945, ausg. 15/2. 1949.)

B. SCHMIDT. 1050

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, Großbritannien, *Herstellung von 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan*. Bei der bisher üblichen Synth. von 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan (I) aus Chloral (II) in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde II aus dem II-hydrathaltigen Reaktionsgemisch zuvor isoliert. Diese Isolierung ist nicht notwendig, es ist vielmehr möglich, das rohe II-hydrathaltige Reaktionsgemisch direkt mit Chlorbenzol u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Rk. zu bringen. — In 30 (Gewichtsteile) A. werden bei 0°

während 24 Stdn. 1,25 Cl<sub>2</sub> je Stde. eingeleitet. Hierauf läßt man die Temp. innerhalb 1—2 Stdn. auf 50—60° ansteigen u. leitet mit gleicher Geschwindigkeit weitere 24 Stdn. Cl<sub>2</sub> bei dieser Temp. ein. Dann läßt man innerhalb 8 Stdn. bei gleicher Geschwindigkeit des Einleitens die Temp. auf 90—95° ansteigen u. leitet weitere 24 Stdn. Cl<sub>2</sub> ein. Die entstandenen 44 II-Alkoholat (D. 85° Tw) enthalten 63% II. 58 dieses rohen Alkoholates werden kalt mit 50 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl u. 430 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rühren auf 50° erwärmt. Sobald das Reaktionsprod. von selbst keine weitere Wärme mehr entwickelt, läßt man die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abfließen u. versetzt mit 430 Teilen W. von 85°. Man erhält 61,5 Teile rohes I. (Schwz. P. 258 008 vom 6/8. 1945, ausg. 16/4. 1949. E. Prior. 20/10. 1943.) LANGER. 2210

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Carl M. Langkammerer, Wilmington, Del., V. St. A., *Reaktionsprodukte von 3-Hexendinitril und Aldehyden*. Verbb. der allg. Zus. NC·C(:CHR)·CH·CH·C(:CHR)·CN I (R = oxogruppenfreier Aldehydrest) z. B. 2,5-Dialkylden-3-oder-2,5-Diaralkylden-3-hexendinitrile, erhält man durch Umsetzen von 1 Mol eines 1,4-Dicyanobutens, z. B. 1,4-Dicyano-1-oder-2-buten, mit 2 Mol eines Aldehyds, der eine mit der CO-Gruppe konjugierte Doppelbindung enthält, in Ggw. geringer Mengen eines Alkalialkoholats in alkohol. Lösungsmitteln, wie Methanol, A. usw. 1,4-Dicyano-2-buten (II) ist nach A. P. 2342101 erhältlich; 1,4-Dicyano-1-buten kann man durch Isomerisieren von I bei 60—150° in Ggw. eines Metalls, wie Cu oder Co, erhalten. — Die Reaktionsprodd. dienen als *Zwischenprodd.* zur Herst. von *Polyamiden*, *Plastifizierungsmitteln* u. *Farbstoffen*. Die Aralkyldensubstituenten enthaltenden Verbb. sind stark gefärbt. Sie enthalten ein neues chromophores Syst. konjugierter Doppelbindungen u. sind unmittelbar als *Dispersionsfarbstoffe* für *Celluloseacetat* geeignet. — Man behandelt eine Lsg. von 63 (Gewichtsteilen) Benzaldehyd u. 21,4 II in 200 absol. A. in der Weise allmählich mit 2,3 Na in 68 absol. A., daß ein zu starkes Ansteigen der Temp. vermieden wird, rührt noch mehrere Stdn. bei n. Temp., läßt 16 Stdn. stehen u. filtriert. Man erhält 25,3 *2,5-Dibenzyliden-3-hexendinitril*, stark gelbe krist. M., F. 246 bis 248°. Die gleiche Verb. erhält man mit trans-1,4-Dicyano-1-buten. Analog erhält man: *2,5-Di-p-methylbenzyliden-3-hexendinitril*, stark gelbe krist. M. aus Xylol, F. 265 bis 268°, aus p-Tolualdehyd u. II; *2,5-Di-o-methoxybenzyliden-3-hexendinitril*, gelbe Kristalle aus Xylol, F. 248—251°, aus Anisaldehyd u. II; *2,5-Di-o-sulfobenzyliden-3-hexendinitril*, stark gelbes Monohydrat aus W., schm. nicht bei 315°, aus dem Na-Salz der Benzaldehyd-o-sulfonsäure u. II; *2,5-Di-m-nitrobenzyliden-3-hexendinitril*, aus m-Nitrobenzaldehyd u. II; *2,5-Di-p-dimethylaminobenzyliden-3-hexendinitril*, stark rote Kristalle aus Xylol, F. 307—310°, aus p-Dimethylaminobenzaldehyd u. II; *2,5-Difurfuryliden-3-hexendinitril*, orangefarbene Kristalle aus Xylol, F. 225—227°, aus Furfuraldehyd u. II; *2,5-Dicrotonyliden-3-hexendinitril*, Kristalle aus absol. A., F. 154—155°, aus Crotonaldehyd u. II; *2,5-Dicinnamyliden-3-hexendinitril*, Kristalle aus Xylol, F. 245—246°, aus Zimtaldehyd u. II. (A. P. 2462407 vom 16/6. 1948, ausg. 22/2. 1949.) ROICK. 2320

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Isolierung von Basen aus Gemischen von Chinolin mit chinolinähnlichen Basen*. Man führt die bas. Verbb. in ihre *Monophosphate* über, isoliert mindestens das Phosphat einer Base auf Grund der verschied. Löslichkeit der Phosphate in W. u. macht daraus die Base wieder frei. Das Verf. dient zur Anreicherung u. Reindarst. von *Chinolin* (I) durch Abtrennung des *I-Monophosphats*, aus dem gegebenenfalls nach Umkristallisieren das I freigemacht wird. Aus der zurückbleibenden Lsg. kann *Iso-I* gewonnen werden. Beispiel: 258 g techn. I [Kp. 220—245°, Geh. an I 65—70%, *Pikrat* F. 183—186° (Sinterung ab 180°)] gießt man in dünnem Strahl unter Rühren in eine Lsg. von 269 g 76,5%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in 370 cm<sup>3</sup> dest. W., wobei die Temp. auf 50—55° ansteigt, sodann erhitzt man 1 Stde. zum Sieden, filtriert gegebenenfalls unter Zusatz von 10 g Entfärbungskohle, kühlt unter Rühren auf 5° ab u. saugt den Nd. von I-Phosphat ab, F. 158—159° (unkorr., Sintern ab 152°). Das Salz wird in 350 cm<sup>3</sup> heißem dest. W. gelöst, die Lsg. zum Sieden erhitzt u. unter Zusatz von Kohle filtriert. Nach dem Abkühlen u. Absaugen des Nd. F. 160—162°. Das I-Phosphat wird in 500 cm<sup>3</sup> heißem W. gelöst, mit konz. NaOH bis zur alk. Rk. gegen Phenolphthalein versetzt u. mit W. auf 2 Liter verd., das I mit Bzl. oder Ae. extrahiert u. in einer Kolonne dest., Kp. 233, 8—234, 6°. *I-Pikrat*, F. 200—201° (unkorr.). Ausbeute 149,6 g = 58%. Die Mutterlauge der Phosphatherst. wird auf 1/4 eingedampft, auf 5° abgekühlt u. das I-Phosphat abgesaugt, wobei noch 17,4 g Rein-I erhalten werden, Gesamtausbeute 64,7%. (Schwz. P. 258 296 vom 24/12. 1943, ausg. 2/5. 1949.) KRAUSS. 3221

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Arnold Messerli, Zürich, Schweiz, *Haltbare Druckpaste für den Textildruck, besonders für pflanzliche Fasern*. Setzt man den üblichen, Küpenfarbstoffe neben öligen Bindemitteln enthaltenden Druckpasten 1—5 Gewichts-% (berechnet auf das Gewicht der Paste) *Anthrachinon* (I) zu, so beschleunigt dieses katalyt. die Red. der Küpenfarbstoffe

im alkal. Reduktionsbad u. beim Dämpfen. Man kann auf diese Weise die verschied. Reduktionsgeschwindigkeit von verschiedenartigen Küpenfarbstoffen ausgleichen u. z. B. die schwerer reduzierbaren I-Küpenfarbstoffe den verhältnismäßig leichter reduzierbaren indigenen Küpenfarbstoffen anpassen u. damit ihre kombinierte Anwendung in dem Druck erleichtern. Brauchbare Pasten bestehen z. B. aus: 400 (g) Farbstoff Nr. 1229 (Schultz, Farbstofftabellen, 7. Aufl.), 75 Tonerdehydrat, 500 *Leinölfirnis* (II) u. 25 I; bzw. 400 Farbstoff Nr. 1269 (l. c.), 85 Vaseline, 500 II u. 15 I. (Schwz. P. 262 248 vom 12/6. 1947, ausg. 16/9. 1949.)

STARGARD. 7007

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: William Marcy Wentz, Carneys Point, N. J., V. St. A., *Kontinuierliches Färben*. Fertige Längen ungewebter Fasern können kontinuierlich ohne Verwendung großer Flüssigkeitsmengen vorteilhaft bes. auch mit Küpenfarbstoffen gefärbt werden, wenn man das Faserbündel laufend durch ein mit der zu behandelnden Lsg. gefülltes Bad schiebt u. dann durch ein mit einer engen Austrittsöffnung versehenes Rohr am Boden des Gefäßes unterhalb des Flüssigkeitsspiegels austreten läßt, wodurch das Faserbündel, zusammengedrückt u. abgequetscht, nur einen bestimmten %-Geh. an Fl. behält. — Eine besondere Ausführungsform besteht darin, daß sich das verengende Rohr über dem Bad befindet u. die Faserbündel gegebenenfalls nach einer Dampfbehandlung im Rohr durch die in diesem Falle oben befindliche enge Austrittsöffnung abgezogen werden. — Während der Durchführung des Verf. erhöht sich die Festigkeit der behandelten Faserbündel, so daß diese ohne die Gefahr eines Zerreißen oder einer Beschädigung der kontinuierlichen Behandlung unterworfen werden können. — So kann z. B. eine gebleichte mercerisierte Baumwollkette im Imprägnierungsbad mit einer 160° F warmen Lsg., die pro gal. 4 (oz.) „Ponsol Blue BF“ (3,3'-Dichlorindanthron) u. 1 „Alkanol WXN“ (I) (Netzmittel, sulfonierter aliph. KW-stoff) enthält, in verhältnismäßig lockerer Form imprägniert werden, gelangt dann durch das verengende Rohr, wobei sie bezogen auf das Trockengewicht 95% der Imprägnierungsfl. zurückbehält, u. schließlich in ein Bad mit einer 140° F warmen Lsg., die 1 NaOH, 1 Na-Hydrosulfit u. ½ I enthält, um dort wie üblich red. u. entwickelt zu werden, worauf Oxydation u. Seifen folgt. — 4 weitere Beispiele. 7 Zeichnungen. (A. P. 2 460 208 vom 7/12. 1945, ausg. 25/1. 1949.)

ROICK. 7021

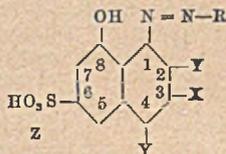
Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Kondensationsprodukte*, die wasserlös. sind u. die Echtheiten von mit substantiven Farbstoffen gefärbten Cellulosefasern, bes. die W.-, Schweiß- u. Waschechtheit, bedeutend erhöhen, erhält man dadurch, daß man aliph. Amine, die mindestens eine Oxygruppe enthalten, wie Monoäthanol- oder Monopropanolamin, Dioxyaminopropane, Diaminopropanol oder Polyamine aus NH<sub>3</sub> oder aliph. Aminen u. Halogenhydrinen, zweckmäßig in Ggw. von Reaktionsbeschleunigern, z. B. Säuren oder Salzen, wie NH<sub>4</sub>Cl, mit *Dicyandiamid* (I) u. CH<sub>2</sub>O (II) bes. in wss. Lsg. u. bei erhöhter Temp. kondensiert u. die erhaltenen Prodd. gegebenenfalls mit metallabgebenden Mitteln behandelt. — 31,2 (g)  $\alpha$ - $\gamma$ -Glycerindichlorhydrin trägt man langsam in 70 cm<sup>3</sup> wss. 25% ig. NH<sub>4</sub>OH ein, erhitzt einige Stdn. zum Sieden, erhitzt dann 44 des so erhaltenen Polyamins mit 7,2 I u. 25 cm<sup>3</sup> 40% ig. II 1 Stde. auf 90° u. dampft zur Trockne ein. Man erhält ein weißes, wasserlös. Pulver, das allein oder zusammen mit Verb. mehrwertiger Metalle, bes. Cu-Salzen, zum Fixieren von substantiven Farbstoffen auf der Textilfaser verwendet werden kann. (Schwz. P. 258 276 vom 17/11. 1944, ausg. 2/5. 1949.)

ROICK. 7021

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Azofarbstoff*. Man kuppelt diazotiertes *1-Amino-3-tert.-amyl-6-methoxybenzol* (I) mit *1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*, bes. in alkalischer Carbonatalkal. Mittel u. erhält ein wasserlös. gelbes Pulver, das Wolle aus saurem Bade rotstichiggelb färbt. I erhält man durch Nitrieren von 1 Oxy-4-tert.-amylbenzol, Methylierung der Oxygruppe u. Red. der NO<sub>2</sub>-Gruppe. (Schwz. P. 262 279 vom 30/4. 1947, ausg. 16/9. 1949)

STARGARD. 7053

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Oxyacylaminoazofarbstoffe*. Man behandelt den Azofarbstoff *1-Amino-2-nitrobenzol* (sauer)  $\rightarrow$  *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (I) zwecks Acylierung der NH<sub>2</sub>-Gruppe mit einem Acetylierungsmittel u. bringt anschließend milde Verseifungsmittel zur Einw. um den hierbei mitentstandenen Anteil an auch an der Oxygruppe acetyliertem Prod. wieder in einen Acetylaminoazofarbstoff mit freier OH-Gruppe überzuführen. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Wolle violett färbt. In dieser Weise kann man ganz allg. Azofarbstoffe von der Zus. Z (R = Rest einer beliebigen Diazokomponente; X = H oder SO<sub>3</sub>H; ein Y = H, das andere Y = NHR'; R' = H, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl) mit Acylierungsmitteln behandeln u. anschließend wie oben verfahren. Im Gegensatz zu den an sich in



saurem oder alkal. Mittel nur 1mal kupplungsfähigen I-Abkömmlingen sind die so erhältlichen Oxyacylaminoazofarbstoffe mit Diazokomponenten weiter kupplungsfähig. (Schwz. P. 262 278 vom 20/12. 1946, ausg. 16/9. 1949.) STARGARD. 7053

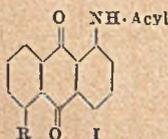
Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Trisazofarbstoffe*. Man benzyliert den Trisazofarbstoff *2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure*  $\rightarrow$  *1-Amino-2,5-dimethylbenzol*  $\rightarrow$  *1-Amino-2-methoxynaphthalin-6-sulfonsäure*  $\xrightarrow{(\text{alkal.})}$  *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* mit Benzoylchlorid in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in üblicher Weise bei 40—45° in wss. Mittel, salzt den benzylierten Farbstoff mit NaCl aus u. erhält nach dem Trocknen einen Farbstoff, der *Cellulosefasern* rein grün färbt. Analog kann man Triazofarbstoffe der Zus. A·N·N·B<sub>1</sub>·N·N·B<sub>2</sub>·N·N·E, die durch Kuppeln von aromat. Aminen der Zus. A·NH<sub>2</sub> mit einer in p-Stellung zur NH<sub>2</sub>-Gruppe kuppelnden aromat. Mittelkomponente B<sub>1</sub>·NH<sub>2</sub>, Weiterdiazotieren u. Kuppeln der Diazoverb. mit der gleichen oder einer anderen Mittelkomponente B<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, Weiterdiazotieren u. Kuppeln der Diazodisazoverb. mit einer Aminooxynaphthalinsulfonsäure in alkal. Mittel erhältlich sind, mit Acylierungsmitteln, bes. Anhydriden oder Halogeniden von aliphat. oder aromat. Carbonsäuren, in organ. oder wss. Mittel unter Zusatz von säurebindenden Mitteln bei 20—80°, bes. 40—50°, behandeln. Die so erhältlichen *Cellulosefarbstoffe* können, sofern sie komplexbildende Gruppen enthalten, in Substanz oder auf der Faser in bekannter Weise in *Metallkomplexverb.* übergeführt werden. (Schwz. P. 258 587 vom 4/3. 1948, ausg. 1/6. 1949.) STARGARD. 7055

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Kupferbare Polyazofarbstoffe*. Man kuppelt 1 Mol tetrazotiertes *4,4'-Di-(3''-amino-4''-oxybenzoylamino)-3,3'-dimethoxydiphenyl* mit 2 Mol *1-Acetylamino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* in alkal. Mittel u. erhält ein dunkles wasserlös. Pulver, das *Fasern* aus *natürlicher* oder *regenerierter Cellulose* nachgekupfert

rein violett färbt. Analog kann man ganz allg. Tetrazoverb. aus Diaminen von der Zus. Z (X = direkte Bindung oder —S—, —SO—, —SO<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>—, —CO—, —NH—, —NHCO—, —NHCONH—), die in den Benzolresten nichtionide Substituenten enthalten können, mit 2 Mol einer in o-Stellung zur Oxygruppe kuppelnden Oxynaphthalinsulfonsäure, die gleichfalls substituiert u. auch Azogruppen enthalten kann, kuppeln u. die erhaltenen Azofarbstoffe in üblicher Weise auf der Faser in ihre Cu-Komplexverb. überführen. (Schwz. P. 261 632 vom 15/9. 1947, ausg. 1/9. 1949.) STARGARD. 7055

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Braune Polyazofarbstoffe*. Man kuppelt 1 Mol des Azofarbstoffs *1-Amino-2-oxybenzol-5-sulfonsäure*  $\xrightarrow{(\text{alkal.})}$  *1-Acetylamino-2-oxybenzol* (I) nach Verseifen u. Diazotieren mit 1 Mol *1,3-Dioxybenzol* (II) u. weiter mit 1 Mol der Diazozoverb. aus *4,4'-Diaminodiphenyl* (III)  $\rightarrow$  *1-Oxybenzol-2-carbonsäure* (IV). Man erhält ein dunkles Pulver, das *Baumwolle* (A) u. *Fasern* aus *regenerierter Cellulose* (D) rotbraun, nachgekupfert (n) violettstichig braun färbt. Ähnliche Polyazofarbstoffe entstehen analog aus: *1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure*  $\rightarrow$  I  $\xrightarrow{(\text{nach Verseifung})}$  II  $\leftarrow$  III  $\rightarrow$  IV, A u. D rotbraun, n violettstichig braun; *4-Amino-1,1'-azobenzol-4'-sulfonsäure*  $\rightarrow$  I  $\xrightarrow{(\text{nach Verseifung})}$  II  $\leftarrow$  III  $\rightarrow$  IV, A braun; *1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure*  $\rightarrow$  *1-Methyl-3-acetylamino-4-oxybenzol*  $\xrightarrow{(\text{nach Verseifung})}$  II  $\leftarrow$  III  $\rightarrow$  IV, A rotbraun, n braun; *1-Amino-2-oxy-5-nitrobenzol*  $\rightarrow$  *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure*  $\rightarrow$  I  $\xrightarrow{(\text{nach Verseifung})}$  II  $\leftarrow$  III  $\rightarrow$  IV, A rotbraun, n violettbraun; *4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol*  $\rightarrow$  I  $\xrightarrow{(\text{nach Verseifung})}$  II  $\leftarrow$  III  $\rightarrow$  IV, A u. D braun. (Schwz. PP. 262 167—262 172, sämtlich vom 2/7. 1943, ausg. 16/9. 1949. — Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 255 411.) STARGARD. 7055

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Sulfonierte Carbazolderivate der Anthrachinonreihe*, die sich vor den aus D.R.P. 593867; C. 1934.I. 4378 bekannten durch Sulfonieren von 1-Acylamino-4-, -5- oder -8-β-naphthylaminoanthrachinonen herstellbaren braunen Farbstoffen durch wesentlich gelbere Töne u. bessere Lichtechtheit auszeichnen, erhält man durch Behandlung von 1-Acylaminoanthrachinonen der Zus. I (R = Rest eines von β-Naphthylamin verschied. 2-kernigen aromat. Amins, wie α-Naphthylamin, Benzidin (II), 3,3'-Dichlorbenzidin, Tolidine, Dianisidin usw., NH-Acyl = Acylaminorest aliphat., alicycl. oder aromat. Natur) mit sulfonierenden Mitteln bei 0—60°. — 5 (Gewichtsteile) 1-Benzoylamino-5-benzoylbenzidinoanthrachinon (aus II u. 1,5-Aminochloranthrachinon u. Dibenzoylierung des erhaltenen Prod.) löst man in 25—30 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Monohydrat, rührt einige Zeit bei n. Temp. unter Luftab-



schluß, versetzt mit 14 65–70%ig. Oleum, erwärmt auf 40–55° bis zur Wasserlöslichkeit einer Probe, trägt in eine Eis- u. NaCl-Lsg. ein, filtriert, wäscht mit einer NaCl-Lsg., pastet den Filterkuchen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zur schwach alkal. Rk. an u. trocknet. Der Farbstoff, ein dunkles Pulver, in W. gelbbraun u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau lösl., färbt *Wolle, Seide, Nylon* u. *Leder* sehr echt gelblichbraun. (Schwz. P. 262 280 vom 29/12. 1947, ausg. 1/10. 1949.) ROICK. 7059

**Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, Wollfarbstoff.** Man führt in 1.4-Diamino-2.3-di-(diphenyl-(4')-oxy)-anthrachinon (I) durch übliches Sulfonieren eine SO<sub>3</sub>H-Gruppe ein. I erhält man z. B. durch Rk. einer Lsg. von 15 (Teilen) 4-Oxydiphenyl in 12 Nitrobenzol (II), die bei 185° mit 5 KOH versetzt wurde, mit 5 2.3-Dichlor-1.4-diaminoanthrachinon innerhalb 17 Stdn. bei 185–190°, Abtreiben des II durch Wasserdampf dest., Waschen des Rückstandes mit heißem W. u. Umkristallisieren aus β-Äthoxyäthanol als dunkelviolette Kristalle, F. 236–237°. Das Sulfonieren erfolgt mit 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 (Teile) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 4 I) bei 20° in üblicher Weise u. führt zu einer *Mono-sulfonsäure*, die *Wolle* aus einem Ammonacetatbad hervorragend naßecht hell rötlichviolett färbt. (Schwz. P. 258 590 vom 21/11. 1947, ausg. 2/5. 1949. E. Prior. 22/11. 1946.) STARGARD. 7059

**Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, 1.4-Dibenzoylamino-anthrahydrochinon-9.10-dischwefelsäureester** (I) erhält man durch Rk. von 1.4-Dibenzoylaminoanthrachinon (II) mit SO<sub>3</sub> oder einem SO<sub>3</sub>-abgebenden Mittel in Ggw. von Cu oder dessen Legierungen u. einer tert. Base. Rührt man z. B. eine Suspension aus 35 (Teilen) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u. 100 Pyridin nach Zusatz von 4,4 CuCl<sub>2</sub>, 6,4 Messingpulver u. 9 II 5 Stdn. bei 42° u. gießt das Gemisch dann in 1000 eines Eis-Wassergemisches, das 20 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthält, filtriert, behandelt den Rückstand mit 200 W., die 20 krist. Na<sub>2</sub>S u. 2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthalten, filtriert den Cu-Rückstand ab u. dest. die Filtrate zwecks Entfernung des Pyridins im Vakuum, so liefert der Destillationsrückstand nach Zusatz von NaCl das Na-Salz von I als gelbe, wasserlösl. Kristallm., die *Baumwolle* echt rot färbt. (Schwz. P. 261 633 vom 30/12. 1946, ausg. 1/9. 1949. E. Prior. 1/1. 1946.) STARGARD. 7059

**American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: John F. Cullinan und Lawrence D. Lytle, Plainfield, N. J., V. St. A., Säurebehandlung von Pyranthronküpenfarbstoffen.** Küpenfarbstoffe mit einem Pyranthronring erhält man in Form feinsten Teilchen gleicher Größe, wenn man eine Aufschlammung des Farbstoffs mit 20–40, bes. 25–35, Teilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solcher Konz. (bei Pyranthron (I) 81–86%, bei Dibrompyranthron (II) 87–93%) herstellt, daß zu jeder Zeit ein Teil aber nicht mehr als 10%, bes. nicht mehr als 2% der Gesamtfarbstoffmenge in Lsg. ist, diese Aufschlammung verrührt, bis die Umwandlung zu dem prakt. unlösl. Sulfat beendet ist. u. das Sulfat zum Farbstoff hydrolysiert. — Die erhaltenen feinsten Pyranthronteilchen gleicher Größe sind bes. zum Aufbringen der Farbstoffe auf die Faser in Pigmentform u. somit auch für Druckverf. geeignet. — 1 (Gewichtsteil) I behandelt man 10 Stdn. mit 30 82,7–85,4%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Schickt man nun das Gemisch durch einen mit einem trockenen Whatmanfilterpapier Nr. 1 ausgelegten Glastrichter, so zeigt das Filtrat 85–90% der Farbstärke des unfiltrierten Prod., während beim Verühren mit einer 60%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Filtrat nur 50% u. mit einer 87,2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> weniger als 80% der Farbstärke des unfiltrierten Prod. aufweist. — Verrührt man 1 II 15–30 Stdn. mit 25 89,3%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so ergibt die Filtrierprobe ein Filtrat, das 95% der Farbstärke des unfiltrierten Prod. aufweist. — Nach der Umwandlung zum feinstverteilten Sulfat wird der Farbstoff durch Eintragen in das 4–8fache Vol. W. hydrolysiert, nach dem Verdünnen auf eine geeignete Säurestärke filtriert u. auf dem Filter neutral gewaschen. (A. P. 2 459 366 vom 13/3. 1944, ausg. 18/1. 1949.) ROICK. 7059

**Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, Thioindigoide Farbstoff.** Man setzt 4.7-Dichlor-(2.1)-naphthisatin (I) mit (2.1)-Naphththioindoxyl (II) in Ggw. einer N-Base u. eines Lösungsm. um. So entsteht durch 1std. Verrühren u. anschließendes Kochen eines Gemischs von 60 (Teilen) I, 45 II (F. 315–320°; aus 5.8-Dichlor-2-naphthylamin nach der Sandmeyerschen Chloraloximsynth. (vgl. Helv. Chim. Acta 2. [1919.] 234), 19,3 Piperidin u. 1100 Chlorbenzol, Abnutschen des Reaktionsprod., Waschen mit Bzl. u. Trocknen ein dunkelbraunes wasserunlösl. Pulver, das eine gelbbraune Küpe liefert u. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit leuchtend blauer Farbe lösl. ist. (Schwz. P. 258 591 vom 3/12. 1947, ausg. 16/5. 1949. E. Prior. 4/12. 1946.) STARGARD. 7069

## XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

**Wolfgang Ehrenberg, Von Farbenpaaren und ihrer Ausdruckskraft.** (Farbe u. Lack 55. 289–92. Aug. 1949. München.) KELLER. 7088

**H. F. Sarx, Die derzeitige Rohstofflage in der Lack- und Farbenindustrie.** Vortrag. (Farbe u. Lack 55. 225–28. Juli 1949. Köln-Bickendorf, Herbig-Haarhaus A. G.)

v. KRUEGER. 7096

**Cornelia T. Snell**, *Herstellung von Anstrichentfernern*. Die Herst. von Anstrichentfernern beruht entweder auf Alkalibasis oder auf der Basis organ. Lösungsmittel. Von einem brauchbaren Anstrichentferner muß man verlangen: 1. Schnelle Wirksamkeit, 2. geringe Flüchtigkeit, 3. eine bestimmte Viscosität, 4. Ungiftigkeit, 5. niederen Flammpunkt, 6. leichte Abwaschbarkeit, 7. keine Korrodierbarkeit, 8. längere Lagerfähigkeit. Man ist deshalb dazu übergegangen, Mischungen zu verwenden, die diese Eig. möglichst in sich vereinigen. Je nach der Art u. dem Material des zu behandelnden Gegenstandes muß unterschieden werden, ob man nach Einw. des Entfernens den Anstrich abkratzt oder mit W. abspült. Für ersteren Zweck kann man eine Mischung von Methylchlorid, CH<sub>3</sub>OH, Methylcellulose u. Paraffin verwenden, während für den anderen Zweck die Mischung außerdem noch CCl<sub>4</sub>, W., Äthylamin, Kaliumoleat u. a. Stoffe enthält. (Chem. Industries 64. 414—20. März 1949. New York, Foster D. Suell, Inc.)

S. MEIER. 7096

**A. Foulon**, *Rostschutzfarben*. Mit einigen Rezepturen ausgestatteter Überblick über Fortschritte auf dem Gebiet der Rostschutzfarben u. -mittel. (Farbe u. Lack 55. 195 bis 197. Juni 1949. Zeilhard, Hessen.)

MESECH. 7106

**K. Würth**, *Anstriche in Wäschereiräumen*. Gefährdung u. Schutzmaßnahmen sowie Angabe geeigneter Anstriche. (Wäscherei-Techn. u. -Chem. 1949. 16/9.)

K. MEIER. 7106

**M. A. Glaser**, *Das Bindemittel, der wichtigste Einzelbestandteil im Lack*. Entw. u. Ausblick. (Ind. Finishing 25. Nr. 3, 22—26. Jan. 1949.)

FRIEDEMANN. 7116

**Jos. Kesper**, *Erzielung transparenter Lackierungen auf Metallteilen*. Kurze Vorschrift für das Überziehen von Metallgegenständen mit *Zapoulack* u. für die nachträgliche Färbung der Lackschicht durch zweistufige Tauchbehandlung. (Werkstatt u. Betrieb 82. 6. Jan. 1949.)

GERHARD GÜNTHER. 7116

**John W. Ferguson**, *Automobilacke und ihre Anwendung*. Übersicht. Als neu wird der „*Metalli-Chromlack*“ (Du Pont), eine pigmentierte Nitrocellulose, genannt. (Amer. Paint J. 33. Nr. 40. 80—88. 27/6. 1949.)

FRIEDEMANN. 7116

**Öl- & Chemie-Werk Akt.-Ges.**, Hausen bei Brugg, Schweiz, *Lacktechnisch verbesserte Öle*. Man erhält solche Öle mit gegenüber dem Ausgangsmaterial erhöhtem Geh. an Glyceriden der stärker ungesätt. höheren Fettsäuren aus Ölen, die Triglyceride höherer Fettsäuren verschied. Sättigungsgrades (wie *Lein-, Sonnenblumen-, Holz-, Soja-, Mais-Sesam-, Baumwoll-, Fisch-, Rüb-, Traubenkern-, Oiticica-, dehydratisiertes Ricinusöl, Trau*) enthalten, durch Abdest. eines Teiles dieser Öle im Vakuum durch Einleiten von Wasserdampf bei erhöhter Temp., wobei die Dest. abgebrochen wird, wenn die Viscosität des Rückstandes nicht wesentlich über der des Ausgangsmaterials liegt, oder solange weiter geführt wird, bis der Rückstand die Viscosität von Standöl erreicht hat. Die Prodd. zeigen ein Maximum an Ungesättigtheit. — 100 kg *Maisöl*, enthaltend 10% gesätt. Säuren u. 40% Ölsäuren, werden bei 280° 36 Stdn. im Vakuum mit Wasserdampf dest. u. liefern 50 kg Öl mit Viscosität ca. 4000 cP, SZ. 1,9, VZ. 186, Acetylzahl 4; 45 kg Destillat bestehen aus *Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure*, außerdem werden noch aus dem Glycerinw. 5 kg Glycerin gewonnen. Das erhaltene *Standöl* trocknet bei Verwendung in einem Lack in etwa 15—20 Stunden. Weitere Beispiele mit Sonnenblumen- u. Sojaöl. (Schwz. P. 258 013 vom 19/8. 1942, ausg. 16/4. 1949.)

KRAUSS. 7097

**Trojan Powder Co.**, übert. von: **Joseph A. Wyler**, Allentown, Pa., V. St. A., *Herstellung von Harzestern* durch Rk. von *Pentaerythrit (I)*, *Tripentaerythrit* oder „*Mutterlauge*“, (jedoch nicht *Dipentaerythrit* oder *Glycerin*) in Ggw. von SO<sub>2</sub> mit einer langkettigen vegetabil. Ölfettsäure aus einem Öl mit einer Dienzahl unter 4 bei höherer Temperatur. Die erhaltenen Harze eignen sich für *Kräuselack*überzüge. Ein Zusatz von *Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Naphthal-, Hemimelitsäure* oder deren Anhydriden erhöht die Härte des Überzuges. Entfernt man bei der alkal. Kondensation von HCHO u. CH<sub>3</sub>CHO I, *Polypentaerythrite*, *HCOOH* u. Mineralsalze, so erhält man nach Eindampfen eine sirupartiges Material. („*Mutterlauge*“). — 17,9 (Gewichtsteile) I (F. 258°), 52,8 Sojabohnenfettsäure u. 27 *Phthalsäureanhydrid* werden unter Durchleiten von SO<sub>2</sub> in 45 Min. auf 220° unter Rühren erhitzt u. 4 Stdn. bei 220—230° gehalten. Das Harz ist in Toluol lösl. u. trocknet aus dieser Lsg. schnell zu einem glänzenden *Schrumpflack*. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 462 046 vom 13/1. 1945, ausg. 15/2. 1949.)

PANKOW. 7097

**B. O. Wonesch**, Dietikon, Zürich, Schweiz, *Korrosionsschützende Anstrichmittel für Grünfutertsilos aus Beton*. Man verwendet *Kautschukmilch (I)* enthaltende Anstriche im Gemisch mit Wasserglas, Leimlsg., gefärbten Ölen, Kalkmilch oder Alaunlsg. enthaltenden Gipsaufschlämmungen. Als Beispiel ist eine leimhaltige Mischung von K-Wasserglas mit Kreide, der 10% I zugesetzt ist, angeführt. Derartige Anstrichmittel liefern bei Einw. der sauren Silagemittel durch Koagulation Kautschukfilme an den Silowänden, die diese

lange Zeit gegen die Einw. der Säuren schützen. (Schwz. P. 262 556 vom 24/11. 1947, ausg. 1/10. 1949.)

STARGARD. 7107

**S. D. Warren Co.**, Boston, Mass., übert. von: **John Alfred Bicknell**, Westbrook, Maine, V. St. A., *Wäßriges Aluminium-Casein-Anstrichmittel mit verlängerter Haltbarkeit beim Aufbewahren*. Den fl. Bestandteil des Anstrichs, der fein verteiltes Al als färbende Komponente enthält, stellt man durch Lösen des Caseins (I) in Na-Pyrophosphatlg. (II), dessen Menge zur Lsg. des I nicht ausreicht, z. B. der halben Menge, u. einem I-Lösungsm., wie Harnstoff (III) oder substituierten Harnstoffverb., z. B. Thioharnstoff, bes. aus 50 (Teilen) III u. 5 II her. Die mit den nur schwach alkal., nicht kaust. wirkenden Lösungsmittel für I aus II u. III hergestellten Anstrichmassen zeigen  $p_{H\ 7,0}$ , sind glatt fließend u. frei von Gerinseln. Die Anstrichgrundlage hat die Zus.: 100 I, 50 III u. 5 II, die mit W. zu einer 10%ig. I-Lsg. zweckmäßig bei 100—125° verarbeitet werden. 100 fein zerkleinerte Al-Flocken werden mit einem Netzmittel, z. B. 5—20 Butanol, angerührt u. mit der I-Lsg., die 25 I enthalten soll, vermischt. Man verd. mit W. auf 22% Gesamtfeststoffgehalt. Die frisch bereitete Mischung ( $p_{H\ 7}$ ) ist nach 48 Stdn. noch brauchbar. Die H-Entw. ist nur gering u. die Alkalität steigt nur wenig. (A. P. 2 459 408 vom 14/1. 1946, ausg. 18/1. 1949.)

KONARSKY. 7107

**J. H. Omsby**, Cellulose spraying. London: Pitman. 1949. (IX + 86 S. m. Abb.) 8 s. 6 d.

## XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

**Klaus Stoeckert**, *Neuere Kunststoffe in USA für den chemischen Apparatebau*. Besprochen werden: *härtbare Harze* (Phenolharze, Furanharze, Allylaryolphosphatpolymerisate), *Thermoplaste* (Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polystyrol, Polytetrafluoräthylen, Polyvinylalkohol u. -acetale, Polyäthylen u. -isobutylen, Polyamide) u. *synthet. Kautschuke* (Butadien-Mischpolymerisate, Thioplaste, Silikonkautschuke). (Chemie-Ing. Techn. 21. 146—48. April 1949. Hannover.)

v. KRUEGER. 7170

**Bernhard Cyriax**, *Die Bedeutung der Vinylpolymeren für die Lackindustrie*. Vortrag. Die Polymerisationsrkk. der Vinyliderriv. sowie ihre Anwendungsbereiche werden näher besprochen. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 3. 259—64. Aug. 1949.)

K. MEIER. 7172

**W. N. Findley, C. H. Adams und W. J. Worley**, *Einfluß der Temperatur auf das Kriechen von zwei Schichtpreßstoffen*. 2 geschichtete Preßstoffe auf Phenolformaldehydbasis (a mit Canevas-Einlage, b mit Einlage aus verseifter Acetatseide) wurden unter verschied. Belastungen bei 42,5, 77 u. 123,4° F u. 50% relativer Feuchtigkeit auf ihre Kriechneigung hin geprüft. Während einer Versuchsdauer von 800 Stdn. ergab sich eine annähernd lineare Beziehung zwischen der Gesamtdehnung u. der Temperatur. Hierbei erleidet a bei einer halb so großen Beanspruchung die gleiche Längenzunahme wie b. Bei a nahm die Kriechneigung mit steigender Temp. viel schneller zu, als bei b; bei gleicher Zugbeanspruchung war innerhalb der genannten Temp. die Kriechgeschwindigkeit bei b bedeutend geringer. Das Verh. von a entspricht der für das Kriechen von Metallen entwickelten Theorie, das von b nicht. (Mod. Plastics 26. 99—103. 150. 155—64. 167. Juni 1949.)

FRIEDEMANN. 7176

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Charles W. Cooper**, Kemnox, N. Y., V. St. A., *Nichtklebender synthetischer Film als Überzug auf Verpackungsmaterial aus Regeneratcellulose*. Er besteht aus Celluloseestern, -äthern, Gelatine, Casein, Kautschukhydrochlorid, Chlor-, Cyclokautschuk, Polyvinylestern, -acetaten oder -alkohol als Filmbildner, einem Plastiziermittel, einem feuchtigkeitsfestmachenden Mittel, wie Paraffinwachs, einem Zusatzstoff wie Damar- oder Estergummi u. einem geringen Zusatz etwa 0,3—0,5% eines Äthylen-1,3-Dioxolanmischpolymerisats vom Mol.-Gew. 500—1500 mit 2—4% O<sub>2</sub> u. F. 85—130, bes. 108—113°, wie man es durch Polymerisation von Äthylen u. 1,3-Dioxolan in Ggw. eines Peroxydkatalysators bei < 50 lbs/sq. in. u. 50 bis 300° erhält. Dadurch wird das Verkleben aufeinanderliegender Oberflächen des Verpackungsmaterials verhindert. Beispiele. (A. P. 2 456 387 vom 7/10. 1944, ausg. 14/12. 1948.)

PANKOW. 7199

**W. M. Halliday**, Moulds for Plastics. London: Temple Press Ltd. 1949. (282 S. m. 74 Abb.) s 30.—  
**Hermann Winter**, Nichtmetallische Werkstoffe des Maschinenbaues. Hannover: Wissenschaftl. Verlagsanstalt; Wolfenbüttel: Wolfenbütteler Verlagsanstalt. 1948. (112 S. m. 74 Abb. u. 25 Taf.) DM 7,20.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**Lois W. Brock, G. H. Swart und E. V. Osberg**, *Fortschritte auf dem Gebiet des Kautschuks 1947—48*. An 363 Zitaten werden die wesentlichsten Fortschritte aufgezählt bzgl. Elastomerer, Polymerisation, Latex, Vulkanisation, Alterung, Mischungen, Fabrikation,

Prüfung, Eigg., Anwendungen. (Rubber Age [New York] 64. Nr. 4. 465—81. Jan. 1949. Akron, O., General Tire & Rubber Co.) W. ESCH. 7220

—, *Gummi- und PVC-Behälter für Flüssigkeiten*. Es wurden zusammenfaltbare Behälter aus Gummi bzw. aus mit Weichmachern plastiziertem Polyvinylchlorid geschaffen. Zusammengeklappt ähnelt der Behälter aus Gummi, der etwas über 9 Liter faßt, einer hexagonalen Fußballblase; bei der Füllung strafft er sich u. paßt dann genau in die zugehörige Faltschachtel hinein. Aus Polyvinylchlorid macht man sackartige Auskleidungen für Stahltrommeln, versenkt diese in die Fässer, faltet oben den Rand, sichert ihn gegen Abrutschen durch Überstreifen eines Ringes u. befestigt darüber den Deckel. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 20. 54—55. Febr. 1949.) W. ESCH. 7228

**Jan Houpillart**, *Eigenschaften und Verwendung flacher endloser Riemen aus gummierten Geweben*. Die Reibungskoeffizienten auf Stahl steigen in der Reihe Baumwolle, Leder, Seide, Kautschuk. Bei Leder ist das Verhältnis zwischen Spannung u. Dehnungsgrenze so ungünstig, daß man hohe Sicherheitszuschläge braucht. Bei Baumwolle bekommt man hohe Reißlast, bei Kautschuk hohe Friktion, weshalb günstig ist, beide zu kombinieren, wie es BONGRAND mit dem Filastic tat, wobei Baumwollfäden wahrhaft mit Latex durchtränkt werden, aber die Fäden sind nicht durch Torsion verzwirrt, sondern durch Kautschukhüllen verbunden. Filastic rangiert zwischen Seide u. Kautschuk. Filasticriemen sind gegen Feuchtigkeit unempfindlich. (Rev. gén. Caoutchouc 26. 504. Juli 1949. La Courroie Filastic.) W. ESCH. 7228

**Maurice Leblanc**, *Neue Methoden zur Untersuchung und Prüfung von Garnen für Reifengewebe*. Die zur Herst. von Reifengeweben dienenden Garne unterliegen beim Gebrauch der Reifen verschied. Beanspruchungen: zuerst einer stat. Spannung durch den Luftdruck im Reifen, dann wiederholten Ausreckungen durch die Walking beim Fahren. Die stat. Spannung soll zu möglichst geringer Dehnung führen; das wird bewirkt durch Dampfbehandlung der Garne in gerecktem Zustande, wodurch die Dehnbarkeit ca. um 50% verringert wird. Eine neue Vorr., Allomorphometer, gestattet, leicht u. genau die besten Bedingungen für die Dampfbehandlung zu ermitteln mit Hilfe von 3 Dynamometern. Der Einfl. wiederholter Verlängerungen, bes. auf den Zuwachs an YOUNG-Modul, wird auf einem Wiederholt-Ausrecker gemessen, der sich schon bei Spinn-u. Webstoffen bewährt hat. Es ergaben sich: Einflüsse sehr kleiner Änderungen in der Anwendung u. in der Art von Fadentränkungsmitteln, beträchtliche Änderungen im Verh. der Fäden bei gleicher Reichweite u. Periodenzahl bei wiederholten Reckungen, sehr schnelle Abnahme des Widerstands nach Beginn einer bestimmten %-Zahl von Reckungen; letzteres ist bes. wichtig, weil es zu erkennen gestattet, wie hoch man bei einem bestimmten Material den Reifen aufpumpen darf. (Rev. gén. Caoutchouc 26. 499—504. Juli 1949. S. E. M. P. I. T.) W. ESCH. 7228

**E. W. Nicholson, J. E. Moise, M. A. Segura und C. E. Kleiber**, *Dehydrierung von Butenen*. Vff. beschreiben Aufbau u. Arbeitsweise einer Versuchsanlage (Schema; Kapazität 10 tato) zur halbtechn. Herst. des für die Kautschuk-Synth. benötigten *Buladien* (I) durch katalyt. Dehydrierung der in der C<sub>4</sub>-Fraktion von Crackgasen zu 80% vorkommenden *n-Butene* (II) mit einer Ausbeute von 16—18%. Reaktionstemp. 1100—1250° F, Druck 4—7 lbs/sq.in., automat. Umsteuerung der Reaktionskammern zwecks Regeneration der Kontaktmasse mit überhitztem Wasserdampf. Die beim Anfahren der Anlage u. während des Betriebes auftretenden Schwierigkeiten werden geschildert. Bei ca. 30 (Mol.-%) II-Umsatz werden 65—75 I erhalten. Chlorverb. wirken als Kontaktgifte u. müssen unter allen Umständen entfernt werden. (Ind. Engng. Chem. 41. 646—51. März 1949. Baton Rouge, La., Esso Labor. u. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co.)

KLASSKE. 7236

**Harvel Research Corp.**, übert. von: **Mortimer T. Harvey**, South Orange, N. J., und **Solomon Caplan**, New York, N. Y., V. St. A., *Tertiäre Alkylamide* der allg. Zus. R—R' (R = tert. Alkylgruppe mit 4—6 C-Atomen, die ein H-Atom der NH<sub>2</sub>-Gruppe von R<sup>1</sup> ersetzt, R<sup>1</sup> = Oxamid [I], Acetamid [II] oder Benzamid [III]-Rest) erhält man durch Rk. eines tert. Alkohols in Ggw. einer Mineralsäure, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, als Kondensationsmittel bei 15—70° mit den Amiden. Die erhaltenen Verb. können mit Aldehyden, z. B. CH<sub>2</sub>O oder anderen Verb., die reaktionsfähige Methylengruppen enthalten, zu Harzen kondensiert werden u. finden als *Vulkanisationsbeschleuniger* Verwendung. — Etwa 12 (g) III u. 15 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schüttelt man bei n. Temp., erhitzt wenig, um eine klare Lsg. zu erhalten, kühlt auf n. Temp., versetzt unter Rühren u. Abkühlen auf ca. 25° allmählich mit 40 tert. Butylalkohol, läßt 12 Stdn. bei n. Temp. stehen, neutralisiert mit einer NaOH-Lsg. u. filtriert. Nach dem Waschen u. Trocknen erhält man C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, F. 115°. Analog erhält man aus I H<sub>2</sub>NOC—CONHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, unlösl. in W., lösl. in Ae., F. 170°.

u. aus II  $CH_3CONHC_4H_9$ , krist. M., lösl. in W., F. 63°. (A. P. 2 461 509 vom 12/10. 1946, ausg. 15/2. 1949.) ROICK. 7227

**B. F. Goodrich Co.**, New York, N. Y., übert. von: Arthur L. Hollis, Akron, O., V. St. A., *Lagerung und Verwendung von Disulfid-Vulkanisationsbeschleunigern*. Bei der Rk. von  $NH_4$ -Dithiocarbamat mit chloriertem Butanon-(2) [mit 3-Chlorbutanon-(2) u. 1-Chlorbutanon-(2) im Verhältnis 4:1] u. Oxydation des gebildeten *2-Mercapto-4,5-dimethylthiazols* u. *2-Mercapto-4-äthylthiazols* erhält man ein Öl mit 75—85% *Bis-4,5-dimethylthiazyl-disulfid*, 15 bis 20% *Bis-4-äthylthiazyl-disulfid* u. weniger als 10% *4,5-Dimethylthiazyl-4-äthylthiazyl-disulfid*, das bei der Lagerung bald wieder in die zugehörigen Mercaptothiazole übergeht. Man läßt das Öl daher von ca. der gleichen Menge gekörntem Ruß aufsaugen u. erhält ein Prod., das nunmehr beliebig lange ohne Veränderung gelagert werden kann, bevor es in Kautschuk eingemischt wird. Auch fl. Vulkanisationsverzögerer, wie N-Nitrosodiphenylamin kann man dieser Mischung zusetzen. Als Ruß dient vorteilhaft „easy processing channel black“. (A. P. 2 468 978 vom 3/8. 1948, ausg. 3/5. 1949.) PANKOW. 7227

**Bata, národní podnik**, Zlín, Tschechosowakei, *Stabilisierung polymerisierbarer und polymerisierter Äthylen- und Butadien-derivate*. Man setzt den zu stabilisierbaren Verb. Vinylverb., Acryl-, Methacrylsäureester, Styrol oder MM. 0,01% u. höchstens 2% (berechnet auf das Gesamtgewicht) Thiazine (I) [Benzophentiazin (II)] zu. Der Zusatz von I verhindert die Bldg. des  $\omega$ -Polymeren des 2-Chlorbutadiens beim Destillieren, ferner die Bldg. von Cyclokauschuk. Die Alterungsbeständigkeit von Kautschukmassen wird erhöht. I erhält man durch Kondensation von sek. aromat. Aminen mit S in Ggw. eines Kondensationsmittels. Beispiel: Eine M. aus 600 (Gewichtsteilen) Chloroprenkautschuk, 12 S, 40 ZnO, 40 MgO, 100 Ruß, 4 Mercaptobenzothiazol, 4 Diphenylguanidin u. 4 Stearinsäure wird auf dem Kalandar gemischt u. 20 Min. bei 140° vulkanisiert. Die gleiche M. wird mit Zusatz von 1% II ebenso verarbeitet. In einer Tabelle sind Reißfestigkeit u. Dehnung vor u. nach 72std. künstlicher Alterung in einer  $O_2$ -Bombe angegeben. (Schwz. P. 258 305 vom 18/7. 1946, ausg. 2/5. 1949.) KRAUSS. 7237

**B. F. Goodrich Co.**, New York, N. Y., übert. von: Sherman A. Sundet, Akron, O., V. St. A., *Beendigung der Emulsionspolymerisation von Butadienkohlenwasserstoffen* durch Zusatz von geringen Mengen eines wasserlösl. Sulfids [ $H_2S$ ,  $(NH_4)_2S$ , Alkali- oder Erdalkalisulfide oder -hydrosulfide] u. einer organ. Verb. chinoider Struktur, wie Chinon (Tolu-, Naphtho-, Anthra-, Diphenchinon, Chloranil, Chinoimide, -oxime, -anile, Chinondiphenylmethan) oder chinonbildender Stoffe (Hydrochinon, p-tert. Butylcatechol, p-Phenylendiamin, o- oder p-Aminophenol, p-Oxydiphenylamin). — Eine Emulsion aus 75 (Teilen) Butadien-(1,3), 25 Styrol, 0,3 N-Dodecylmercaptan, 0,3  $K_2S_2O_8$ , 5 Seife u. 180 W. wird 4 Stdn. bei 50° polymerisiert u. dann mit einer wss. Lsg., die 0,033 Hydrochinon u. 0,052  $Na_2S$  enthält, versetzt. Allg. nimmt man 0,001—0,05 Gew.-% (des Monomeren) Chinon u. 0,01—0,2 Gew.-% Sulfid. So hergestellter *Kunstkauschuk* läßt sich therm. leicht abbauen. (A. P. 2 469 017 vom 8/6. 1945, ausg. 3/5. 1949.) PANKOW. 7237

**B. F. Goodrich Co.**, New York, N. Y., übert. von: William D. Stewart, Yonkers, N. Y., V. St. A., *Herstellung von wäßrigen Thioplastsuspensionen* durch Rk. von wasserlösl. Polysulfiden u. einer disubstituierten organ. Verb. in W. in Ggw. eines Emulgators, der stark hydrophob ist u. eine hydrophobe u. eine hydrophile Gruppe enthält. Je mehr die hydrophoben die hydrophilen Gruppen überwiegen, desto feiner sind die Latexteilchen. Arylgruppen sind hydrophober als Alkylgruppen gleichen Mol.-Gew., Aralkylgruppen hydrophober als Alkylgruppen. Alkylbenzolsulfonate mit Alkylgruppen von 4 bis 5 C-Atomen bewirken bei der Kondensation die Bldg. von Krümeln, die größer als Erbsen sind, mit Alkylgruppen von 12 C-Atomen geben sie Krümel von Erbsengröße, mit Alkylgruppen von 22—23 C Krümel von Vogelschrotgröße, mit Alkylgruppen von 25 C einen Latex von ca. 1  $\mu$  Teilchengröße. Als Emulgatoren sind genannt Sorbitmonolaurat, Alkylaryl- oder Arylalkylsulfonate oder -sulfate, Ligninsulfonat, Methylcellulose, sulfonierte Petroleumfraktionen, Sojabohnenlecithin. — Zu 300 cm<sup>3</sup> einer 2-mol.  $Na_2S_4$ -Lsg., die 6 g Na-Ligninsulfonat enthält, gibt man bei 40—55° in 3 Stdn. tropfenweise unter starkem Rühren 60 cm<sup>3</sup> Äthylendichlorid. Nach Zusatz von 3 cm<sup>3</sup> unterbricht man den Zusatz auf 15 Minuten. Zum Schluß rührt man noch 1 Stde. bei 50—55°. Lecithin neigt zur Bldg. von Wasser-in-Öl-Emulsionen, man löst es zweckmäßig im Äthylendichlorid u. dgl. u. verwendet zusätzlich noch Naphthenate. (A. P. 2 470 115 vom 13/6. 1945, ausg. 17/5. 1949.) PANKOW. 7237

Albert Heinrich Kessler, Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Kautschukmischungen und anderen schlechtleitenden Stoffen. (34, 8 gez. Bl. m. Tab. u. eingekl. Abb., 1 Taf.) 4° (Maschinenschr.) Gießen, Naturwiss. F., Diss. v. 20/8. 1948.

## XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**H. Janistyn, Rosenöle.** Die zur Erzielung eines Rosengeruches angewendeten natürlichen äther. Öle u. synthet. Prodd. werden besprochen sowie in ihrer Einteilung (Gamme Rose [Rosenskala] u. Gamme Rose-Geranium [Rosen-Geraniumskala]) aufgezählt. Ebenso werden die zum Aufbau der Rosenöle erforderlichen Grundriechstoffe, Modifikateure u. Fixateure genannt. Beispiele zur Erläuterung der Kompositionstechnik. (Parfümerie u. Kosmetik 30. 105—08. Aug. 1949.) FREYTAG. 7262

**Germinal Soc. An., Lausanne, Schweiz, Wasserlösliche vegetabilische aromatische Extrakte.** Man trennt aus den zu extrahierenden Pflanzenteilen zuerst die flüchtigen aromatisierten Bestandteile ab, extrahiert dann die nicht flüchtigen wasserlöslichen aromatisierten Anteile u. verarbeitet dann das Gemisch beider zu einem trockenen Pulver. Die flüchtigen Anteile werden gewonnen durch Wasserdampfdest., Enfleurage oder durch Fixierung auf Adsorbentien, die wasserlöslichen Anteile durch Extraktion mit W. bei 50—140°. Die Prodd. werden in Form von Pulvern, Tabletten, Körnern oder Pasten hergestellt. Zur Verarbeitung eignen sich die diesbzgl. Pflanzenteile von Kamille, Gewürznelke, Holunder, Linde, Anis, Kaffee, Cardamom, Kümmel, Fenchel, Muskat, Vanille, Knoblauch, Kalmus, Ingwer, Bergamotte, Citrone, Mandarine, Orange, Zimt, Lorbeer, Tee, Maté, Minze u. a. mehr (Beispiele) (Schwz. P. 262 262 vom 25/1. 1945, ausg. 16/9. 1949.) LANGER. 7281

**Carlfors Aktiebolag, Huskvarna, Schweden (Erfinder: K. G. Winqvist), Herstellung von chemischen Wärmekompressen.** Die Kompressen bestehen aus einem Metallpulver, das, gegebenenfalls in Ggw. eines Oxydationsmittels, durch Berührung mit W. oder einer Lsg. unter Wärmeerzeugung reagiert. Das Metall wird durch Oberflächenoxydation mit einer Oxydschicht überzogen, die das mehrfache von dem betragen soll, was bei unfreiwilliger Oxydation an der Luft erreicht wird. Die Dicke der Oxydhaut wird so bemessen, daß das Metallpulver bei Berührung mit W. oder einer Lsg. erst nach einer vorherbestimmten Zeit reagiert. Die Oxydation wird bes. in einem Flüssigkeitsbad mit nachfolgender Trocknung unter Ausschluß von O<sub>2</sub> vorgenommen. Die Wärmekompressen dienen bes. für die Herst. von Dauerwellen. (Schwed. P. 124 626 vom 10/1. 1944, ausg. 12/4. 1949.)

J. SCHMIDT. 7285

**John Bamber Speakman, Leeds, England, Dauerwellen.** Zur Beseitigung der Straffheit u. zur Dauerformung von Haaren behandelt man das Haar mit einer wässrigen Lsg. mindestens eines Sulfites, deren p<sub>H</sub> zwischen 6 u. 8 liegt u. der 15—45 Vol.-% mindestens eines wasserlöslichen Alkohols mit wenigstens 2 C-Atomen, z. B. Äthyl-, Propyl- oder Isopropylalkohol, beigemischt ist. Das Verf. hat den Vorteil, daß es bei Temp. unter 50° durchgeführt werden kann. Die Sulfitlsg. enthält ein Gemisch eines Sulfites u. eines Bisulfites, u. zwar Na- oder K-Sulfit u. Li oder/ u. NH<sub>4</sub>-Bisulfit in Mengen, die den gewünschten p<sub>H</sub>-Wert ergeben. Man verwendet zweckmäßig eine Lsg., die pro Liter einen Gesamtgeh. an Sulfit u. Bisulfit von 2/3—1 1/3, bes. 1 g-Mol aufweist. Die genannten Alkohole können zusammen mit einem Glykol verwendet werden, vorausgesetzt, daß diese Mischungen sich mit den Sulfitlsgg. homogen mischen. Weitere Zusatzmittel zu dem Dauerwellenpräp. können kationakt. oberflächenakt. Mittel, wie Cetyltrimethylammoniumbromid oder Cetylpyridin, oder Verdickungsmittel, wie Kieselgur oder Gummi, sein. — Das Haar wird gewaschen u. getrocknet u. dann vor oder nach dem Aufwinden auf Wickler mit einem Gemisch aus 63 (g) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 50 (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>3</sub>, 300 cm<sup>3</sup> A. u. der zur Auffüllung auf 1 Liter erforderlichen Menge W. befruchtet. Mit einer Kappe bedeckt, kann das Haar in 30 bis 60 Min. eine permanente Formung erhalten. Steigert man mit warmer Luft oder in anderer Weise die Temp. des Haares auf ca. 35—45°, so erreicht man eine zufriedenstellende Formung bereits in 10—20 Min., worauf das Haar der üblichen Schlußbehandlung unterworfen wird. Nach der Behandlung mit dem sulfithaltigen Gemisch kann auch noch die Nachbehandlung mit der Lsg. eines schwach wirkenden Oxydationsmittels, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, eines Persulfates oder Perborates, folgen, um die Formung zu verbessern. (Schwz. P. 258 460 vom 18/10. 1946, ausg. 1/6. 1949.) ROICK. 7285

P. Jellinek, Praktikum des modernen Parfümeurs. Wien: Urban & Schwarzenberg. 1949. (VIII + 230 S. m. Abb.) \$ 56, —.

Fred Winter, Riechstoffe und Parfümerietechnik. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (386 S. m. Abb.) \$ 9, —.

## XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**Kurt Ritter, Der chemische Feinbau der Getreidestärke.** Kurze zusammenfassende Darst. der neueren Anschauungen über die Struktur der Getreidestärke mit Berücksichtigung der Amylose- u. Amylopektinkomponenten. (Müllerei 2. 156—58. 5/5. 1949.)

HARTIG. 7448

**G. Ss. Benin u. Je. Je. Schnaider**, *Qualitätsbeurteilung von Anioniten*. Nach angestellten Verss. mit verschied. Säuren (*Ameisen-, Essig- u. Oxalsäure*) empfiehlt Vf. zur schnellen Qualitätsbeurteilung von Anioniten in der Zuckerindustrie die Anwendung von Essigsäure, die durch eine mit abgewogener Menge Anionit gefüllte Kolonne filtriert wird. Die Adsorptionskapazität wird in g Essigsäure angegeben. Eine vollständige Prüfung erfolgt am besten mit einer Standardlsg., die auch N-haltige u. färbende Substanzen enthält. Es werden zwei hintereinander geschaltete Kolonnen, die erste mit Kationit, die zweite mit Anionit gefüllt, verwandt. Die Menge des Anionits muß seiner Adsorptionskapazität an Nichtzuckerstoffen, die durch das Kationit hindurchtreten, entsprechen. Da Kationen von Anionit zurückgehalten werden, wird eine period. Regeneration mit Säuren empfohlen. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 23. Nr. 6. 23—26. Juni 1949.) KRAFT. 7471

**Clarence C. Capdevielle**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Sirup aus Melasse*. Die (Zuckerrohr-)Melasse wird mit W. verd. bis auf einen Geh. an gelösten u. unlösl. Feststoffen (größtenteils Zucker) von 15—20%, durch Einrühren von Aktivkohle, Knochenkohle oder geeigneten Bleichmitteln entfärbt u. filtriert. Durch Auflösen von Rohrzucker wird der Geh. an Feststoffen auf 45—50% (davon ca. 5 Nichtzucker) gesteigert. Dann wird der gesamte Rohrzuckergeh. der Lsg. durch Säure oder Enzym invertiert. (Zugabe von 0,1—0,5% HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Erwärmen auf 190° F). Kurz vor oder nach vollendeter Inversion wird mit Ca(OH)<sub>2</sub> oder NaOH neutralisiert u. der Nd. abfiltriert. Oder Zugabe von Enzym bei gewöhnlicher Temp.; wenn der Rohrzuckergeh. bis unter 10% gesunken ist, wird das Enzym durch Erwärmen auf 150° F zerstört. In dieser invertierten Lsg. wird erneut Rohrzucker gelöst, bis der Geh. an Feststoffen auf ca. 75% (40 Invert-, 30 Rohr-, 5 Nichtzucker) gestiegen ist. Zur Erhöhung der Reinheit kann nun nochmals auf einen Geh. von 45% verd., auf 190° F erwärmt, filtriert u. durch Eindampfen wieder auf 75% konzentriert werden. Ein so hergestellter Sirup krist. nicht u. kann statt reinem Zucker als billiges *Süßmittel* bei der Herst. von *Eiscreme, Limonade, Konfekt* u. anderen *Süßwaren* verwendet werden. (A. P. 2459991 vom 13/12. 1944, ausg. 25/1.1949.) SCHREINER. 7447

Joseph Pérard, Henry François Dupont, Georges Grimaud et Maurice Martrale, *Traité de la Distillerie de Betterave*. Vol. 1. Annecy, Haute-Savoie: L. Dépollier. 1948. (840 S.)

## XV. Gärungsindustrie.

**Heinrich Netz**, *Kühlung und Lüftung von Gär- und Lagerkellern*. (Brauwelt 1949. 697—700. 6/10.) KRUEGER. 7545

**Hans Lüthi**, *Über das Lindwerden der Weine und Obstweine*. Die Ursache dieser Weinkrankheit (Zähe-, Hangig- oder Lindwerden, in Frankreich „la graisse“), sind Bakterien, die mit einer Schleimhülle umgeben sind. Nach bisheriger Ansicht handelt es sich dabei um die apfelsäurezerlegenden Bakterien *Micrococcus acidovorax* u. *Bact. gracile* (MÜLLER-THURGAU u. OSTERWALDER). Eigene Verss. mit Reinkulturen von aus linden Weinen isolierten Bakterien (Kokken) in pasteurisiertem Wein ergaben, daß das Lindwerden mit zunehmendem p<sub>H</sub> (über 3,5) bedeutend zunimmt. Der Wein bleibt aber klar u. es zeigt sich keine Gasentw. (CO<sub>2</sub>) u. keine Säureverminderung. Daraus wird gefolgert, daß der biol. Säureabbau u. das Lindwerden verschied. Ursachen haben. Es werden aber Wechselbeziehungen zwischen dem Wachstum dieser u. anderer Weinbakterien angenommen. — Mikrophotos. (Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 58. 266—72. Juli 1949. Wädenswil, Eidg. Vers.-Anstalt für Obst-, Wein- u. Gartenbau.) KIELHÖFER. 7554

**W. Geiss**, *Was muß man von den Weinsteinausscheidungen wissen?* Eine übermäßige Empfindlichkeit der Konsumenten gegenüber einer geringen Weinsteinausscheidung bei Flaschenweinen ist nicht angebracht, da dieselbe, bes. bei älteren Qualitätsweinen, ein n. Vorgang ist. (Wein u. Rebe 31. 10—11. Beil. zur Deutschen Weintztg. 85. Aug. 1949. Bad Kreuznach, Landesweinbaulehranst.) KIELHÖFER. 7554

**W. V. Cruess, T. Scott, H. B. Smith und L. M. Cash**, *Vergleich verschiedener Behandlung der Wände von Weinbehältern aus Zement und Stahl*. Aus verschied. Standardzementarten werden mit Sand u. W. Ziegel u. Zylinder hergestellt u. dieselben mit californ. Weiß- u. Rotwein in Berührung gebracht. Nach 5 Tagen u. 3 Monaten wird die Aufnahme von Ca u. Fe durch den Wein festgestellt. Bes. groß ist die Aufnahme an Ca; der Fe-Geh. verringert sich bei längerer Lagerung wieder (Tabelle). Durch Behandlung der Oberfläche mit konz. Weinsäurelsg. wird die Ca-Aufnahme erheblich vermindert. Weiterhin werden zahlreiche Schutzüberzüge (aus Bienenwachs, Paraffin, Erdpech, Harz, Pechpräpp. für Bierfässer, Spezialpräpp. unbekannter Zus. mit Fabriknamen, sowie neueren Kunststoffen) sowohl auf Zement- als auch Stahlunterlage geprüft auf ihre

Haltbarkeit, ihre geschmackliche u. geruchliche Beeinflussung des Weines, sowie auch teilweise auf die Aufnahme von Ca u. Fe aus der Zement- bzw. Stahlunterlage durch den Wein (Tabellen), die auch dann in geringem Maße festzustellen ist, wenn der Schutzüberzug intakt geblieben ist. Nur sehr wenige der geprüften Materialien sind in jeder Beziehung brauchbar, darunter an erster Stelle Vinylite (PARAFFIN PAINT CO.). (Bull. Office int. Vin 22. Nr. 217. 36—45. März 1949.)  
KIELHÖFER. 7554

Friedrich Schmitthener, *Die Wirkung der Kohlensäure auf Hefen und Bakterien*. Ausführliche Literaturangaben über den Stand des Problems. Eigene Verss. des Vf. ergaben: CO<sub>2</sub> unterbindet bei einem Geh. von 1,5 Gew.-% (7,7 atü bei 15°) in Apfelsaft u. Traubensaft vollständig die Hefevermehrung; die Gärung wird dagegen nur beeinträchtigt. Um den Alkoholgeh. von Süßmosten unter der zulässigen Höchstmenge (5 g/Liter) zu halten, ist es daher notwendig, die Hefezahl vor der Einlagerung durch Klärung weitgehend zu vermindern. Eine Abtötung der Hefe erfolgt erst durch eine längere Einw. eines CO<sub>2</sub>-Sättigungsdruckes von 30 atü. Verschied. Heferasen u. -arten besitzen gegenüber CO<sub>2</sub> eine weitgehende übereinstimmende Empfindlichkeit. Von den in Fruchtsäften regelmäßig vorkommenden Bakterien entwickeln sich die Essigbakterien schon in einer ungespannten CO<sub>2</sub>-Atmosphäre nicht mehr. Die Milchsäurebakterien werden durch 8 atü CO<sub>2</sub>-Druck nur gehemmt, aber nicht unterdrückt. Bei Traubensäften wird bereits durch Zusatz von 25 bzw. 50 mg/Liter SO<sub>2</sub> die hemmende Wrkg. der CO<sub>2</sub> unterstützt. — Zahlreiche Tabellen. (Weinbau, wiss. Beih. 3. 147—87. Juni 1949. Kreuznach, Seitz-Werke, Weinchem. u. bakt. Labor.)  
KIELHÖFER. 7558

Joseph E. Seagram & Sons, Inc., Shively, Ky., übert. von: Alfred J. Strohmaier, Louisville, Ky., und Clifton L. Lovell, West Lafayette, Ind., V. St. A., *Klären von Maische*. Eine säurehydrolysierte unvergorene Getreidemaischlg., bes. eine Maismaische, die zur Herst. von 2,3-Butandiol dient, wird mit einem schwer netzenden Mittel von niedriger Oberflächenspannung u. hoher D., z. B. einem halogenierten aliphat. oder aromat. KW-stoff, wie Hexachlorpropylen, Polychlorpropan, Tetrachloräthylen, Hexachlorbutadien, CCl<sub>4</sub>, Tribromäthylen u.  $\alpha$ , $\beta$ -Dibromäthylen, bes. aber Trichloräthylen (I) bei genau geregelterm p<sub>H</sub> zwischen 6,0 u. 7,2, bes. 6,7, u. 150° F digeriert, wodurch die scheinbare spezif. D. der Maischefeststoffe erhöht u. ihre mechan. Trennung erleichtert wird. Mais wird in einer Walzmühle vermahlen u. mit W. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem Tank zu einer 0,2n Suspension mittels 95 lbs Dampf fast augenblicklich auf 325° F erhitzt. Bei dieser Temp. wird sie 5 Min. unter Druck gehalten, dann mit CaCO<sub>3</sub> neutralisiert u. unter Entspannung, gegebenenfalls in 2 Stufen, beim Durchgang durch einen Wärmeaustauscher abgekühlt. Die Umwandlung der Stärke in vergärbaren Zucker ist damit beendet. Zuckergeh. 10%; suspendierte Feststoffe 1,7—2,2%. Man versetzt die hydrolysierte Maische nun mit dem halogenierten KW-stoff, bes. 2 Vol.-% I (p<sub>H</sub> 6,7; Temp. 150° F). Die Maischen werden auf 90—94 gal/bushel (p<sub>H</sub> 5,76) bzw. 40—44 gal/bushel (p<sub>H</sub> 6,10) verd. u. zentrifugiert. In einer unvergorenen, unbehandelten Maische bleiben nach einer Zentrifugierung von 10 Sek. bei 2000 U/Min. noch 3% Feststoffe, nach Zusatz der halogenierten KW-stoffe zeigt sich eine Verringerung der Feststoffe auf 0,045—0,25%. Weitere Beispiele. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 461 938 vom 16/11. 1944, ausg. 15/2. 1949.) KONARSKY. 7505

Svenska Jästfabriks Aktiebolaget, übert. von: Sven Olof Rosenqvist, Rotebro, Schweden, *Hefegewinnung*. Man läßt die Hefe, bes. *Torula utilis*, auf einem Nährboden aus einer Mischung von *Melasse* (I)-Würze u. dem Destillationsrückstand von vergorener *Sulfiblaube* (II) wachsen, entfernt den aus den Pentosen des Rückstandes entstandenen A. durch Dest. u. trennt die gebildete Hefe ab. Im allg. verwendet man mehr II als I, bes. 50—80% II u. 50—20% I oder I-Rückstände. Den Mischungen kann man Hefenährstoffe, neutralisierende Mittel oder chem. wirkende Stoffe zusetzen. Die II mischt man vor der weiteren Behandlung mit unverd. I oder den I-Abfallprodd., gibt die Neutralisationsmittel zu u. vergärt mit Hefe. Durch die Mischung mit der I wird die Gärzeit abgekürzt. Die Proteinsubstanzen der I wirken günstig auf Farbe u. Geruch der Hefe. (A. P. 2 460 947 vom 23/1. 1946, ausg. 8/2. 1949. Schwed. Prior. 25/11. 1943.)  
KONARSKY. 7533

Ernest Kurt Metzner, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Rektifizierung von Alkohol*. Eine bes. wirksame Destillationskolonne mit geringem Druckabfall, aus beliebig vielen Einzelgliedern zusammensetzbar, wird beschrieben. (A. P. 2 460 706 vom 19/5. 1947, ausg. 1/2. 1949.)  
B. SCHMIDT. 7537

Hans Hürlimann, Zürich, Schweiz, *Herstellung vergorener Getränke aus Früchten*. Hochwertige vergorene Fruchtsäfte erhält man, wenn man die Früchte, bes. Äpfel u. Weintrauben, tiefkühlt (—35 bis —10°), im gefrorenen Zustand unter Vermeidung des Auftauens zerkleinert u. auspreßt u. hernach den Saft vergären läßt. Gegenüber den aus

frischen Früchten ausgepreßten Säften zeigt der anfallende Preßsaft eine Konzentrationszunahme von 50—120%, gemessen in° Ochsle, so daß also eine erhebliche Konzentrierung des Zuckergeh. ohne Verdampfung erreichbar ist. Dieser erhöhte Zuckergeh. bewirkt bei Apfelsäften eine wesentliche Verbesserung der Qualität u. des Geh. der Apfelweine u. gestattet bei Trauben aus schlechten Erntejahrgängen mit an sich geringen Zuckergehh. die Herst. noch qualitativ guter Weine. (Schwz. P. 262 551 vom 2/6. 1947, ausg. 1/10. 1949.)

STARGARD. 7557

Hans Vogel, Die Rohstoffe der Gärungsindustrie. Basel: Wepf & Co. 1949. (167 S. m. 88 Tab.) DM 14,—.

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

**K. Täufel, Lebensmittel und Lebensmittelverarbeitung im Lichte der Ernährungsphysiologie.** Umfassender Überblick über die physiol. Vorgänge u. die Veränderungen bei der Entstehung, beim Kochen, beim Haltbarmachen u. bei der Aufbewahrung der Lebensmittel sowie bei ihrem Abbau im menschlichen Organismus. Auf die verschied. Zwischen-Rkk. wird aufmerksam gemacht u. eine erweiterte Prüfung der Vorgänge wird gefordert. — Literaturangaben. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 81—84. April 1949. Potsdam-Rehbrücke, Inst. für Ernährungs- u. Verpflegungswiss.) GLIMM. 7630

**K. Suntheimer, Möglichkeiten der Anwendung von Hochfrequenzenergie bei der Getreideverarbeitung.** Hochfrequenztrocknung mit Wellenlängen von 6—9 m hat Vf. in Zusammenarbeit mit SIEMENS-REINIGER u. SIEMENS-SCHUCKERT A.-G. zur Trocknung von Zigaretten von 18 auf ca. 13% W. angewandt. Die Erscheinungen bei dieser Trocknungsart, deren theoret. Grundlagen beschrieben werden, bei der die Wärme nicht wie bei allen anderen Trockenverf. von außen zugeführt, sondern im Innern der zu trocknenden M. erzeugt wird u. die Erwärmung von innen nach außen erfolgt, nutzte Vf. zur *Schädlingsbekämpfung* in Getreiden u. Mahlgut. Da im Ultrakurzwellenfeld die wasserreichsten Partien sich am schnellsten erwärmen, werden Eier oder Schädlinge durch die Zusammenballung der Wärmeentw. in der Körper-Fl. augenblicklich bis zum Kp. derselben erhitzt u. damit ohne jede Schädigung des Gutes vernichtet. Gleichzeitig wird — auch im Durchlaufverf. — eine gleichmäßige Trocknung des Mahlgutes erzielt. Bei Wassergehh. über 18% kann man dabei den Trockenvorgang so führen, daß der Kern härter u. die Schale weicher u. elast., u. damit ihre Loslg. erheblich erleichtert wird. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, dem Mehl die anerkannt wertvollen Bestandteile der Kleie zuzuführen, ohne daß die schwerverdauliche Cellulose in das Mahlgut gelangt, wie es bei den heutigen Vollkornmehlen der Fall ist. (Getreide, Mehl Brot 3. 127—28. Juli 1949. Augsburg.)

HEINRICH. 7664

**Hans Wegner, Über die mit Wasserdampf flüchtigen Geruchs- und Geschmacksstoffe der Kartoffel.** (Vgl. KRÖNER u. WEGNER, C. 1943. II. 85.) Aus 100 kg Kartoffeln lassen sich durch Wasserdampfdest. ca. 0,2 g eines äther. Öls von betäubend starkem Geruch u. brennend scharfem Geschmack anreichern ( $D_n = 0,9549$ ;  $n_D^{20} = 1,4679$ ; SZ. 24; VZ. 90; Hydroxylzahl 275; JZ. 117; Hydrierzahl 92,5; Rk. schwach sauer). Das Rohöl läßt sich im Vakuum in 12 Fraktionen zwischen Kp. 35—170° aufteilen, in denen *ungesätt. Verbb., Ester, Alkohole, Phenol-Derivv.,* sowie ca. 1% *S-haltige Verbb.* vorlagen. N konnte nicht nachgewiesen werden. Hauptbestandteil des Kartoffelöles ist mit ca. 40% ein *Pentanol (Amylalkohol) (I)*. Dadurch, daß der Geh. des Kartoffelöls an I, auch in Trockenkartoffelerzeugnissen, im Blanchierwasser usw. nachgewiesen u. bestimmt werden kann, läßt sich die Aufstellung einer spezif. Kennzahl für die Kartoffel ermöglichen. Bei der Säurehydrolyse von Kartoffelstärke wird in relativ großer Menge (ca. 0,027%) ebenfalls ein Öl von charakterist. gurkenartigem Geruch erhalten, das sich in Zus. u. Eigg. von dem wasserdampfflüchtigen Öl der Gesamtkartoffel stark unterscheidet. Es ist vermutlich erst durch Säureeinw. auf die Stärke entstanden. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 140—48. April 1949. Berlin, Forschungsinst. für Stärkefabrikation.) HARTIG. 7878

**C. Griebel, Springkraut (*Impatiens parviflora* DC.) als Wildgemüse.** Zu den aus Mangel an Gemüse verwendeten Wildgemüsearten gehört neben den Brennesseln u. der Melde (auf die sogenannte „Meldekrankheit“ wird näher eingegangen) auch das Springkrautgemüse (*Impatiens parviflora* DC.). Es ist in mkr. Hinsicht sehr gut charakterisiert, so daß seine Erkennung keine Schwierigkeiten bereitet. Der Vitamin-C-Geh. im frischen Kraut beträgt 25 mg-% u. entspricht mithin dem von Kopfsalat. Der Genuß der Blätter als Salat wäre daher mehr zu empfehlen als in Form eines gekochten Gemüses. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 411—14. Aug. 1949. Berlin, Inst. für Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtliche Chemie.) REIF. 7690

**A. Hemmert Halswick, Pökerversuche zur Ablötung von Rindersinnen.** (Wiss. Prax. Schlachthofwesen, Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg. Konservier. 1. 49—52. März 1949.) V. KRUEGER. 7750

**H. Hartwig**, *Haltbarkeitsuntersuchungen bei in Glasflaschen eingemachtem Freibankfleisch*. 2std. Erhitzung von Glasbüchsen, die mit vorgekochtem Freibankfleisch gefüllt u. dann verschlossen waren, in offenen Kesseln genügt nicht zur Herst. einer keimfreien, geschweige denn haltbaren Konserve. Haltbarkeitsunters. ergaben, daß die Glasbüchsen zwar bis zu 10 Tagen im Kühlraum bei + 5° ohne Beeinträchtigung der Beschaffenheit der Ware u. ohne Vermehrung der Keime aufbewahrt werden konnten, das Fleisch zeigte aber eine besondere Neigung, bei kurzer Einw. ungünstiger Aufbewahrungstemp. von 15—25° sehr schnell zu verderben, so daß nach Entnahme aus dem Kühlraum nicht die geringste Haltbarkeit erwartet werden konnte. Die in den Glasbüchsen ermittelte Keimflora war nicht einheitlich. Pathogene Keime wurden nicht festgestellt, jedoch herrschten ausgesprochene Fäulniskeime vor. Die nach Genuß von Glasbüchsenfreibankfleisch u. -wurst beim Menschen aufgetretenen Lebensmittelvergiftungen werden auf die Wrkg. von Eiweißzersetzungsprodd. (Fäulnisstoffen), Fäulnisbakterien u. ihren Stoffwechselprodd. zurückgeführt. (Mh. Veterinärmed. 4. 93—95. Mai 1949.) V. KRUEGER. 7750

**O. Keller**, *Beitrag zur Frage der Wasseraufnahme von Brühwürsten aus der Einbettungsflüssigkeit (Kochsalzlösung)*. An einem Sonderfall wurde die Aufnahme von W. aus der Einbettungs-Fl. bei Brühwürsten verfolgt. Das Verhältnis von Lsg. (3%ig. NaCl-Lsg.) zum Wurstgut war hoch u. daher für eine bes. hohe Wasseraufnahme günstig. Die Wasseraufnahme betrug nach 7 Tagen rund 25% des Anfangsgewichts; davon war mehr als die Hälfte schon in den ersten 24 Stdn. aufgenommen worden. Der Salzgeh. der Lake stieg in den 7 Tagen von 3 auf 3,4%. Der Mineralstoffgeh. der Wurst sank in den ersten 24 Stdn. von 3,2 auf 2,3%, um dann trotz langsam zunehmenden Wassergeh. prakt. konstant zu bleiben, mit einem Mineralwert von rund 2,5%, d. h. das Abwandern der lösl. Mineralstoffe (vorwiegend NaCl) war in einem Tage prakt. beendet, während dagegen der Geh. an organ. Nichtfett (also N-Substanz) erst nach zweimal 24 Stdn. mit rund 10,63% einen konstant bleibenden Wert erreichte. Von da ab nahm der Geh. an beiden langsam wieder zu, bis etwas über den Anfangswert. Näheres Studium der Diffusionsvorgänge bei verschied., in der Praxis vorkommenden Bedingungen ist erforderlich, ehe sichere Schlüsse auf einen absichtlich vorgenommenen übermäßigen Wasserzusatz gezogen werden können. Bei Dosen- u. eingelegten Brühwürsten wird die Berechnung eines Fremdwasserzusatzes auf Grund der FEDER-Zahl vorläufig abgelehnt, zumal ein Urteil über die Güte der Ware schon auf Grund der histolog. Prüfung u. der Sinnenprüfung abgegeben werden kann. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 415—17. Aug. 1949. Jena, Thür. Nahrungsmittel-Unters.-Amt.) REIF. 7750

**M. Besson**, *Elektroneutralisation von Milch*. Der kontinuierlich arbeitende, mit Schwachstrom betriebene Entsäuerungsapp. besteht im wesentlichen aus drei ineinander gestellten zylindr. Al-Gefäßen. Die Zylinder sind gegeneinander durch kugelförmige Isolatoren am Boden u. den Seiten isoliert; sie sind kippar angeordnet. Der innere Zylinder dient als Kathode u. als Schaumsammler, der mittlere dient als Anode u. der äußere gleichfalls als Kathode. Die Milch wird dem inneren Zylinder zugeführt u. fließt aus dem äußeren Zylinder ab. Die chem. Zus. der Milch ändert sich bei der Behandlung kaum; der Fettgeh. bleibt unverändert, der Verlust an Trockensubstanz beträgt 1 g/Liter. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 8. 37—40. Aug. 1948.) R. RICHTER. 7756

**Ernst Cornils**, *Butterausbeute bei „Alfa“ und „Fritz-Butter“*. Ist die bessere Butterausbeute bei der „Alfa“- und „Fritz-Butter“ gegenüber der Sauerrahmbutter (Butterfertiger) ein wirtschaftlicher Erfolg? Rechner. Gegenüberstellung der 3 bekannten Butterungsverf. ergibt für das „Alfa“- bzw. „Fritz“-Verf. nur eine geringe Mehreinnahme gegenüber dem Butterfertiger-Verf., ein Vorteil, der durch andere Faktoren entsprechend ausgeglichen werden kann. (Molkerei-Ztg. 3. 103—04. 5/2. 1949. Malente, MLUA.) FIEDLER. 7758

**G. Koestler**, *Ein Beitrag zur Frage der Käserreifung*. An Hand einer Tabelle über den Eiweißabbau in den verschied. Käseschichten, gemessen an der Fällbarkeit der N-Verbb. (mit verd. Essigsäure u. Phosphorwolframsäure) sowie an p<sub>H</sub>-Kurven verschied. Käsesorten wird gezeigt, daß die Geschmacks- u. die p<sub>H</sub>-Abweichung der Randschichten von den inneren Zonen bei Greyerzer-, Tilsiter- u. Romadurkäse nicht gleichbedeutend sind mit einer gleichstarken Änderung der Käserreifung. Nur bei Schimmelkäse tritt eine starke zusätzliche Reifung von der Rinde her auf. (Milchwissenschaft 4. 269—70. Aug. 1949. Bern.) V. KRUEGER. 7760

**Maxwell L. Cooley, James B. Christiansen und Ray C. Hoehn**, *Vitamin A in Mischfuttern. Chromatographische Trennung und Bestimmung*. Als Adsorptionsmittel wird ein Gemisch aus gleichen Teilen Magnesia (Micron Brand 2641) u. Diatomeenerde (Hyflo Super Cel) benutzt. Im Gegensatz zu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden hierbei die Oxydationsprodd. des Vitamin A (I) u. die Pigmente adsorbiert, so daß die eluierten I-Ester frei von störenden Carotinen u. Carotinoiden sind. — Bei der seltener erfolgenden Best. des I-Alkohols wird

eine Verseifung nicht empfohlen, sondern ein Vgl. der scheinbar vorhandenen Menge an I (vollkommene Eluierung der Carotine) mit der gefundenen Menge an I-Ester (vor den Carotinen eluiert). — Das Untersuchungsmaterial wird direkt mit heißem PAe. extrahiert. Nach Adsorption erfolgt Eluierung mit einem Gemisch aus Aceton (1) u. PAe. (9), Entfernung dieser Lösungsmittel, Auflösen des Rückstandes in  $\text{CHCl}_3$  u. Colorimetrieren mit CARB PRICE-Reagens. — In 12 handelsüblichen Futtermitteln wurde I bestimmt. (Analytic. Chem. 21. 593—95. 16/5. 1949. Minneapolis, Minn., General Mills, Inc.)

BALLSCHMIETER. 7356

**Herbert Schou**, Juelsminde, Dänemark, *Verfahren zur Erleichterung des Abtrennens von Backwaren nach dem Backen*. Man verwendet hierfür ein Prod., das mindestens zum Teil aus einem Ester eines einwertigen fl. Alkohols, bes. A., mit einer gesätt. oder ungesätt. Fettsäure mit mindestens 8 C-Atomen besteht, wobei der Ester auch Reste verschied. Fettsäuren enthalten kann u. das Ganze auch in Form einer Lsg. oder einer wss. Dispersion, deren kontinuierliche (oder auch disperse) Phase aus dem Ester besteht, zur Anwendung kommen kann. Schmiert man z. B. die Herdfläche eines Backofens mit ca. 50° heißem *Stearinsäureäthylester* (oder dessen Lsg. in A.) ein, so geht die Trennung des in diesem Ofen gebackenen Brotes von der Herdfläche nach dem Backen sehr leicht vonstatten, ohne daß eine Verschmutzung des Herdes stattfindet. Mit gleichem Erfolg kann man eine wss. Dispersion des *Äthylesters* der *Sensfarnöl-fettsäure* unter Zusatz eines Dispergators aus partiellen Fettsäurepolyglycerinestern oder eine 15%ig. wss. Dispersion von *Palmitinsäureäthylester* verwenden. (Schwz. P. 261 628 vom 29/4. 1947, ausg. 1/9. 1949. Schwed. Prior. 22/6. 1946.)

STARGARD. 7675

**Latovo Akt.-Ges.**, Zürich, Schweiz, *Verbesserung der Verarbeitungsfähigkeit eiweißreicher Leguminosensamen*, bes. von *Sojabohnen*. Die keimfähigen Samen läßt man bei n. Temp. in einer wss. alkal. Lsg. ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , 1%ig.  $\text{Na}_2$ - bzw.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) bei  $\text{pH}$  10—13 quellen, wobei am Ende der Quellzeit ein  $\text{pH}$  7,5—7 vorhanden sein soll. — 100 kg *Süßlupinen* werden in 300 Liter n/10  $\text{NaOH}$  24 Stdn. aufgequollen, geschält, gewaschen u. auf einem mit Dampf von 2 atü beheizten Walzentrockner zu Flocken verarbeitet, die leicht verdaulich u. küchentechn. vielseitig verarbeitungsfähig sind. — 100 kg *Sojabohnen* in 250 Liter einer 1%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. nehmen nach 8—12 Stdn. ca. 120 Liter W. auf, das  $\text{pH}$  sinkt auf 8, nach dem Aufarbeiten erhält man eine eiweißreiche, gut verdauliche nicht bitter schmeckende *Sojamilch* u. eine weiße, fast neutral schmeckende Pulpe. — Aus 100 kg *Gartenbohnen* in 250 Liter 1%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. erhält man nach 24 Stdn. Quellung durch Trocknen im Luftstrom bei 60° u. anschließend auf der Darre bei 40° ein *Bohnenmehl* für gute Suppen. (Schwz. P. 258 290 vom 17/10. 1946, ausg. 2/5. 1949.)

KRAUSS. 7695

**Hermetikkindustriens Laboratorium**, Stavanger, übert. von: Erling Mathiesen, Stavanger, Norwegen, *Beschleunigung des „Reifens“ oder „Alterns“ von Seetierkonserven* durch reduzierende Behandlung des Gutes vor dem Eindosen. Der bei Fischkonserven in den ersten 2—4 Wochen störende „Dampf“-Geschmack wird vermieden u. der sonst erst nach 6—12 Monaten erreichte Reife- oder Alterungszustand sofort erzielt, wenn dem einzudosenden Gut (nach oder unter Ansäuern auf ein  $\text{pH}$  von ca. 6,0) eine kleine Menge eines unschädlichen Reduktionsmittels zugegeben wird. Zum Ansäuern eignen sich anorgan. u./oder organ. Säuren oder sauer reagierende Salze, entsprechend ca. 0,5—5  $\text{cm}^3$  einer 2n-Säure auf 100 kg Konservengut. Als Reduktionsmittel eignen sich  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{HN}_3)_2\text{S}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NHSO}_3$  oder organ. Reduktionsmittel, wie Ascorbinsäure oder (prim., sek., tert.) aliphat. Amine, oder gasförmige, wie  $\text{SO}_2$ , einzeln oder im Gemisch, in Mengen von ca. 0,01—0,4 g Reduktionsmittel auf 100 g Konservengut. — Beispiele: 100 kg kleine Heringe werden 5 Min. in eine Lsg. von 150 g  $\text{NaCl}$  + 1,5 g  $\text{KH}_2\text{SO}_3$ /Liter gelegt u. anschließend in üblicher Weise gekocht oder geräuchert u. eingedost. Vor dem Verschließen der Dosen (u. dem nachfolgenden sterilisierenden Erhitzen) werden auf 100 g Konservengut (außer dem Öl) 2  $\text{cm}^3$  einer Lsg. von 50 g  $\text{K}_2\text{SO}_3$  + 0,05 g  $\text{HCl}$ /Liter zugefügt. Handelt es sich um das Eindosen geräucherter Seetierprodd., so kann während oder nach dem Räuchern mit  $\text{SO}_2$ -Gas behandelt werden in solchen Mengen, daß von 100 g des einzudosenden Gutes 0,01—0,4 (vorzugsweise 0,05) g  $\text{SO}_2$  absorbiert werden. (A. P. 2 461 651 vom 7/1. 1946, ausg. 15/2. 1949.)

SCHREINER. 7753

J. B. S. Braverman, Citrus products: chemical composition and technology. London: Interscience Pub. Co. 1949. (438 S. m. Abb.) s 54, —.

Edgar Wrahn, Über Versuche zur Konservierung von Schlachtierblut mit Sulfiten. (25 gez. Bl. u. 26 gef. Tab.) 4<sup>e</sup> (Maschlenschr.) Hannover, Tierärztl. H., Diss. v. 12/5. 1949.

Schweizerische Milchkommission und Verlags-AG. Thun, Die Schweizerische Milchwirtschaft. Kempten: Süddeutsche Molkerlei-Zeitung. 1949. (943 S. m. 200 Abb., 24 Farbtaf., 4 lithogr. Karten u. graph. Darst.) DM 65, —.

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

Henry Farr, *Fraktionierung pflanzlicher Öle*. Ausführliche Wiedergabe der von der PITTSBURGH PLATE GLASS CO., im techn. Maßstab betriebenen Flüssigkeitsextraktion verschied. Fette mit Furfurol, bei der je nach dem Verhältnis Öl:Lösungsm. entsprechende Anteile trocknender Öle u. sehr gute, raffinierte Speiseöle erhalten werden. *Sojaöl* wird in eine trocknende Fraktion, JZ. 150—155, u. eine Speiseölfraction, JZ. 128 bzw. 95, getrennt; *Leinöl* liefert nach der Behandlung ein Öl mit JZ. 195 u. ein Öl mit JZ. 122, das bes. gut zur Herst. von Alkydharzen geeignet ist. *Leinölfettsäuren* werden in 40% Säuren mit JZ. 254 u. 60% Säuren mit JZ. 147 getrennt. Bei *Fischleberölen* werden nach der Behandlung Öle mit sehr hohen Vitamingehh. erhalten. *Sardinienöl* ergibt ein Öl mit JZ. 230 (53%) u. ein Öl mit JZ. 125 (45%). Das verbesserte Sojabohnenöl (genannt 500 X) stellt einen sehr guten Leinölersatz dar; das verbesserte Sardinienöl zeigt Runzelbildung. (Oil and Colour Trades J. 114. 729—30. 732. 734. 736. 24/9. 1948. Pittsburgh, USA., Plate Glass Co.) FIEDLER. 7894

Walter Kling, *Über Notwendigkeit und Aufgaben einer deutschen Wäschereiforschung*. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1949, Nr. 8. 3—4. Aug. Düsseldorf.) V. KRUEGER. 7912

T. H. Vaughn, E. F. Hill, C. E. Smith, L. R. McCoy und J. E. Simpson, *Neue Entwicklungen bei Heereswäschereien mit Seewasser*. Es wurden Unterss. durchgeführt mit dem Na-Salz eines sulfonierten Monoglycerids, mit einem Oleylsulfat, dem Na-Salz eines sulfonierten Fettsäureamids (I), einem Alkylolamid, einem Polyacryläther-Fettsäure-Kondensationsprod. (II), einem Alkylarylpolyäthylalkohol (III), einem Polyäthylenoxyd-deriv. von Sorbitmonooleat (IV) u. einem Kondensationsprod. von Cocosnufettsäuren mit Monoäthanolamin. Das künstliche Seewasser enthielt im Liter 11 g MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1,6 g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 4 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 g NaCl. Weitere Verss. wurden dann mit natürlichem Seewasser ausgeführt. Am besten haben sich II, I, III, IV erwiesen. (Ind. Engng. Chem. 41. 112—19. Jan. 1949. Wyandotte, Mich., Chemicals Corp., u. Washington, D. C., Office of the Quartermaster General.) BOYE. 7912

National Lead Co., New York, N. Y., übert. von: Don Sheldon Bolley, Brooklyn, und Edwin Charles Gallagher, Freeport, N. Y., V. St. A., *Raffinieren von fetten Ölen*. Pflanzliche fette Öle bes. für die *Firnis-Industrie*, z. B. Sojabohnen-, Erdnuß-, Perillaöl, werden besser als bisher von färbenden oder bei Erwärmung Schaum oder Nd. bildenden oder bei Verbrennung Asche hinterlassenden Bestandteilen, z. B. Phosphatiden, dadurch befreit, daß bei der üblichen Behandlung mit Bleicherde (Fullererde) eine geringe Menge einer starken Mineralsäure, jedoch nicht die in jeder Konz. mit dem Öl reagierende HNO<sub>3</sub>, zugesetzt wird. Das Öl wird zunächst, z. B. 10 Min. lang mit 0,045—5,0, bes. 0,1 bis 2,0 Gew.-% einer 10—75, bes. 40—60, z. B. 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. darauf 10 Min. bis 2 Stdn. mit 2—10, bes. 2,5 oder bei geringerer Ölmenge 5 Gew.-% Bleicherde innig gemischt u. darauf filtriert. Hitze, z. B. 90—120°, beschleunigt die Wrkg. der Bleicherde. In 12 Beispielen wird die Wrkg. des Säurezusatzes auf die Ergebnisse von colorimetr. u. Aschengehaltmessungen wiedergegeben. (A. P. 2 458 554 vom 18/10. 1945, ausg. 11/1. 1949.)

B. SCHMIDT. 7875

United States of America, vertreten durch Secretary of Agriculture, übert. von: Arthur C. Beckel, Peoria, und Paul A. Belter, Pekin, Ill., V. St. A., *Gewinnung von Sojabohnenöl*. Die Sojabohnenmasse wird mit 95—100%ig. A. dicht unterhalb dessen Kp. extrahiert. Der Extrakt wird gekühlt, wobei Schichtentrennung erfolgt u. der Hauptteil des Öls als Prod. abgeführt werden kann. Zur Gewinnung der in dem Alkoholextrakt noch enthaltenen Lecithin- u. Zuckerbestandteile wird die Lsg. 2mal in Verdampfern vom „rising-liquid film-Typ“ derart verdampft, daß mit dem Alkoholdampf fein verteilte Fl. mit fortgerissen wird. Dampf u. Fl. werden in einem Dampfabscheider voneinander getrennt. Die Fl. gelangt darauf in einen Flüssigkeitsseparator. Bei der 1. Verdampfung ist, damit sich später im Flüssigkeitsseparator klares Öl u. nicht eine dunkle, klebrige M. abscheidet, ein nach oben scharf begrenzter Temperaturbereich innezuhalten. Man erhitzt am besten bei Kp.<sub>500</sub> 67,5° u. konzentriert die Lsg. durch die Verdampfung auf 1/3 ihres ursprünglichen Volumens. Die im Flüssigkeitsabscheider über dem Öl sich sammelnde alkoh. Fl. wird der 2. Verdampfung gleicher Art unterworfen. Im Flüssigkeitsabscheider scheidet sich dabei eine bei Abkühlung erstarrende M. ab, die bei gut geleiteter 1. Verdampfung aus z. B. 20(%) Öl, 65 Rohlecithin u. 15 Rohzucker besteht u. als *Rohstoff* für die *Schokoladepherst.* verwendbar ist. Der in beiden Stufen verdampfte A. wird kondensiert u. wieder verwandt. Das ganze Verf. läuft kontinuierlich. — 1 Verfahrensschema. (A. P. 2 460 117 vom 18/4. 1945 u. 26/8. 1946, ausg. 25/1. 1949.) B. SCHMIDT. 7895

**Colgate-Palmolive-Peet Co.**, übert. von: **Martin Hill Ittner**, Jersey City, N. J., V. St. A., *Fettspaltung*. Glycerin in 15—>50%ig. wss. Lsg. u. Fettsäuren werden aus Fetten bzw. Ölen bei ca. 200° (aus Cocosöl z. B. bei 235—245°) in Ggw. geringer Mengen von W. u. bei die vollständige Wasserverdampfung verhindernden Drucken im Autoklaven kontinuierlich ohne Verunreinigung bzw. Färbung durch katalyt. Stoffe oder Zersetzungsprodd. hergestellt. — Die Cocosölfettsäure ist bei 235 bzw. 245 bzw. >287° u. 700 bzw. 800 lbs/sq.in. bzw. 70 at Druck zu 17 bzw. 20% bzw. völlig in W. löslich. Ähnlich verhalten sich Talg u. Palmöl. Infolge der Steigerung der Löslichkeit durch Erhöhung von Druck u. Temp. kann die Fetthydrolyse ohne Rücksicht auf Gleichgewichtszustände der Rk. bes. schnell u. vollständig durchgeführt werden. Cocosöl braucht nur 8,3%, Talg u. Palmöl 6,4% W. zur Hydrolyse. Ein geringer Wasserüberschuß ist noch zum Auswaschen des Glycerins erforderlich. — Es werden im Autoklaven 2 fl. Phasen übereinander gebildet, die obere enthält Fettöl, Fettsäuren u. W., die untere wss. Glycerinlsg.; unten in den Reaktionsraum wird fl. Fett, oben W. oder verd. Glycerinlsg. eingeführt. Diese wird unten, die Fettsäure oben nach der Rk. im Gegenstrom entnommen. Unerwünschte Fetters., z. B. durch stellenweise überhitzte Heizflächen, ist dadurch vermieden, daß immer nur in Ggw. von W. erhitzt wird. — 11 Zeichnungen. (A. P. 2 458 170 vom 27/10. 1944, ausg. 4/1. 1949.)

B. SCHMIDT. 7909

I. A. Minkewitsch und W. Je. Borkowski, Öpflanzkulturen. M. Selchosgis. 1949. (400 S.) 9 Rbl. 10 Kop. (in russ. Sprache).

### XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

**Edwin Laird Cady**, *Nützlichkeit der zusammengepreßten Holzfasern als Baumaterial*. *Masonite-Hartplatten* werden aus Holzfasern hergestellt, die durch plötzlich entspannten Dampf zersprengt wurde. Als Bindemittel für die Platten dient ausschließlich das in ihnen enthaltene Lignin. Man fertigt die Platten mit geringer D. u. Härte als Isolierplatten u. mit hoher D. u. Härte als Bauplatten; weitere Variationen sind durch Wahl der Holzart möglich. Zu den härtesten u. dichtesten Platten zählen die sogenannten *Die Stock*, D. 1,41. Ein anderes Prod. von mittlerer D. heißt *Standard Presdwood*. Wird es mit einer besonderen, durch Polymerisieren härtbaren Fl. getränkt u. ausgehärtet, so nennt man es *Tempered Presdwood*. Die Platten haben eine raue Siebseite u. eine — meist außen liegende — glatte Seite. Beiderseitig glatt ist *Tempered Durlux* von ähnlichen Eigenschaften. *Benclex*, „70“ ähnelt *Die Stock*, es hat bes. gute elektr. Eigenschaften. In Radioapparaten verwendete Hartplatten verursachen keine Nebengeräusche. Durch den Entzug von Öl, Terpentin usw. sind Hartplatten weniger brennbar als Naturholz. Mechan. Bearbeitbarkeit u. Biegefähigkeit sind gut. Mit Metallen usw. können die Platten verbunden werden, Verkleben u. Polieren erfolgen wie bei n. Holz. (Materials and Methods 29, Nr. 2. 54—57. Febr. 1949.)

FRIEDEMANN. 7952

**William G. Van Beckum**, *Fortschritte auf dem Gebiet der Rindenprodukte bei Weyerhaeuser*. Die Rinde wird bei verschied. Arbeitsgängen, vor allem bei der Sperrholzfertigung, gewonnen, in nassem Zustande zerkleinert, gemahlen, durch Sieben sortiert u. eventuell noch bes. chem. gereinigt. Die verschied. Prodd. sind unter dem Sammelnamen „*Silvacon*“ im Handel. Aus der Rinde der *Douglastanne* werden hergestellt: *Silvacon 383*, helles braunes Pulver, thermoplast. u. verpreßbar; enthält 60% Lignin, ist zu 22% in Ae., zu 20% in W. u. zu 65% in 2%ig. NaOH lösl., hat phenolähnliche Eigg. u. kann daher in Phenolharzen an Stelle von Phenol verwendet werden, ebenso auch als Tanninersatz, Verwendung zur Bodenauflockerung, in Klebstoffmischungen, zur Herst. von Kunstkorke usw. — *Silvacon 508*, besteht vornehmlich aus den steifen Bastfasern der Rinde u. ist chem. dem Holz ähnlich. Lignin = 34%, Löslichkeit in Ae. 2%, in W. 4%, in 2%ig. NaOH 28%. Verwendung als Füllstoff in Preßmassen u. für Magnesitfußböden. — *Silvacon 490* wird als feines Pulver aus dem Parenchymgewebe der Rinde gewonnen, enthält 65% Lignin, ist in W. zu 13%, in Ae. zu 10%, in 2%ig. NaOH zu 75% löslich. Durchgang durch ein 325-Maschensieb 90%. Verwendung für Preßmassen u. als Substrat für insekticide Mittel. — *Silvacon 412* ähnelt 383, ist aber feinkörniger u. bes. geeignet als Füllstoff für Preßmassen u. Magnesitfußböden. — *Silvacon 472* enthält alle Bestandteile der Rinde u. findet Verwendung zum Verkleben von Sperrhölzern neben Phenolharzen, sowie als Füllstoff für Preßmassen. (Paper Trade J. 128, Nr. 14. 23—26. 7/4. 1949. Longview, Wash., Weyerhaeuser Timber Co.)

FRIEDEMANN. 7952

**Carl Kullgren**, *Einige Untersuchungen über Filtrierpapier*. Die durch die Filtration von Lsgg., namentlich schwachen Säurelsgg. u. ammoniakal. Lsgg., durch gewöhnliches Filtrierpapier verursachte merkliche Konzentrationsänderung beruht nicht auf Adsorption, sondern auf Kationenaustausch. Bes. Sulfitlösung wirkt kräftig in dieser Richtung. Die Kationenkapazität der Filterpapiere wurde bestimmt, indem das Papier zuerst durch Waschen mit 0,5n HCl in den H-gesätt. Zustand übergeführt, mit 150 cm<sup>3</sup> dest. W.

gewaschen u. mit einer 0,5 n Salzlsg. — am besten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — behandelt wurde. Die dabei entstehende Säure, die ein Maß der Kapazität ist, wurde durch Titration mit 0,01 n  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u. Methylrot bestimmt. Filterscheiben von SCHLEICHER & SCHÜLL ergaben dabei eine Kationenkapazität von rund 1,54, solche schwed. Herkunft eine von 0,87, geringwertiges Bogenpapier einen Wert von 2,42. Wird Säure durch Filterpapiere filtriert, die Metall als Kation enthalten, so nimmt der Geh. der Säure ab. Wird eine ammoniakal. Lsg. durch ein H-gesätt. Filter filtriert, so nimmt das  $\text{NH}_3$  naturgemäß ab. Unausgekochtes,  $\text{CO}_2$ -haltiges dest. W. verursacht beim Durchlauf durch das Filter einen Kationenaustausch u. erlangt eine gewisse Alkalität. Die Kationenkapazität von Filterpapieren hängt mit der Menge der Asche zusammen, doch ist die Kationenkapazität oft höher, als es der Asche entspricht, da z. B.  $\text{NH}_4$ -Salze bei der Veraschung nicht erfaßt werden. Statt des Aschengeh. sollte man nach Vf. die Kationenkapazität angeben. (Svensk Papperstidn. 51. 475—80. 31/10. 1948.) FRIEDEMANN. 7984

E. K. Stilbert, *Entwicklung von Latex als Klebmittel für Streichpapiere*. Als Klebstoff für Papierstreichmassen hat sich vor allem *Dow Latex 512 K (I)*, eine Mischung aus 50% *Dow Latex 512 u. 50% Casein*, als brauchbar erwiesen. Die Grundlagen für die 512-Latices sind *Styrol u. Butadien*. I hat 45% Festsubstanz in wss. Dispergierung, trocknet zu einem weichen, elast., biegsamen Film u. kann mit Ölen, Lacken, Harzen, wasserlös. Bindemitteln u. Pigmenten vermischt werden. (Paper Trade J. 128. Nr. 14. 27—28. 7/4. 1949. Midland, Mich., Dow Chemical Co., Coatings techn. service.) FRIEDEMANN. 7986

N. P. Sotowa-Spanowska, *Einfluß der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften von Karton*. Vf. untersuchte den Einfl. der Wärmebehandlung von Karton auf seine Wasserwiderstandsfähigkeit, bes. hinsichtlich der Verwendungsmöglichkeit als Lederersatz in der Schuhfabrikation. Durch Wärmebehandlung unter bestimmten Bedingungen kann der Karton eine Wasserwiderstandsfähigkeit erhalten, die im wesentlichen der mit Kolophonium imprägnierten Kartons entspricht. Zur Erzielung eines Kartons aus pflanzlichen Fasern mit einer Wasserwiderstandsfähigkeit von 18—20% in 2 Stdn. kann die Wärmebehandlung des fertigen Kartons die Imprägnierung ersetzen. Um einen Karton mit einer hohen Wasserwiderstandsfähigkeit (Wasseraufnahme von 8—10% in 2 Stdn.) zu erhalten, ist ein mit Kolophonium imprägnierter Karton nachträglich der Wärmebehandlung zu unterwerfen. Am zweckmäßigsten ist eine 1—1,5std. Behandlung bei 135°. Die Prüfung der Wasseraufnahmefähigkeit erfolgte durch Messung des Netzrandwinkels, der die hydrophoben Eig. des zu prüfenden Materials kennzeichnet. Mit steigender Temp. steigt der Netzrandwinkel des nichtimprägnierten Kartons von 42 auf 72°, bei imprägniertem Karton ist die Steigerung geringer. So steigt z. B. der Netzrandwinkel eines nichtimprägnierten Kartons nach der Wärmebehandlung auf 130 bzw. 142° von 60 auf 74 bzw. 80°. Die Wasseraufnahmefähigkeit ist auch von der Vorbehandlung der Faserstoffe abhängig. Werden z. B. Sulfitcellulosefasern vor dem Gießen auf 55—65° nach SCHOPPER-RIEGLER vermahlen, so ändert sich der Netzrandwinkel sprunghaft erst nach der Behandlung bei 150°; werden die gleichen Fasern vorher veredelt durch Entfernung der inkrustierenden Stoffe, so steigt der Netzrandwinkel auf 80° beim Erwärmen auf 120° u. auf 95° beim Erwärmen auf 150°. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 9. 16—18. Sept. 1948.) R. RICHTER. 7992

Leslie Leiner, Pontypridd bei Cardiff, Glam., Südwestwales, Großbritannien, *Veredeln von Holz und daraus hergestellten Gegenständen*. Man führt das Holz zunächst durch schonendes Trocknen (zweckmäßig im Vakuum) in einen gut saugfähigen Zustand über, trinkt es dann, gegebenenfalls unter Druck u. wiederholt, mit wss. Lsgg. von Vorkondensaten von Aminoplasten bei mäßig hoher Temp. u. härtet nach Entfernen der überschüssigen Fl. bei erhöhten Temp. (>95°) bei  $\text{pH}$  7—9, gegebenenfalls im Vakuum. Als Kunstharzvorkondensate kommen hauptsächlich die aus *Dicyandiamid u.  $\text{CH}_2\text{O}$*  u. aus *Melamin u.  $\text{CH}_2\text{O}$*  bzw. deren Gemische, auch mit andern Kunstharzen in Frage, die ohne Ggw. von Katalysatoren bei neutralem oder schwach alkal.  $\text{pH}$  härtbar sind u. deren W.- bzw. Wasserdampfaufnahme blockierende Wrkg. günstiger liegt als z. B. die von Harnstoff/ $\text{CH}_2\text{O}$ -Kunstharzen. Eine geeignete Tränklsg. erhält man z. B. durch Eintragen von 840 g Dicyandiamid in 2800  $\text{cm}^3$  30%ig.  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lsg., die mit  $n/10$  NaOH auf  $\text{pH}$  8,5 gestellt sind, u. Auffüllen der nach einigen Stdn. klar gewordenen Lsg. mit W. auf 10 Liter. Behandelt man mit dieser Lsg. 1 cm dicke Bretter aus Eschenholz, die im Vakuum bei 60° vorgetrocknet sind, bei n. Temp. unter allmählicher Drucksteigerung auf 25 at, läßt die Bretter 12 Stdn. im Autoklaven, zieht die überschüssige Lsg. ab, evakuiert u. erhitzt langsam auf 100°, so erhält man vorzüglich wasserbeständige, nicht mehr zu Verziehungen neigende, fäulnis- u. schimmelfeste Hölzer. Im allg. wird die Druckfestigkeit so behandelte Kiefernholzer um 50% u. deren Biegefestigkeit um 15% u. mehr erhöht; die Druckfestigkeit von Buchen- u. Eichenhölzern um 50—65%, u. die Biegefestigkeit um 35% u. mehr,

ohne daß die D. verändert wird. Außerdem wird hierdurch das Arbeiten der Hölzer (Quellen, Schwinden, Reißen) prakt. aufgehoben. (Schwz. P. 261 691 vom 15/5. 1946, ausg. 1/9. 1949.) STARGARD. 7953

Emil Flachsmann, Zürich, Schweiz, *Vanillin (I) aus Sulfitablauge (II)*. Ungereinigte Sulfitablauge (II) wird in alkal. Lsg. mit aromat. Nitroverb. bei 165—175° ca. 2 Stdn. oxydiert, wobei auf 100 (kg) der in II enthaltenen *Ligninsulfonsäure (III)* 110—140 Nitrobenzol (IV) u. 60—90 NaOH verwendet werden; es sollen 11—17% NaOH, berechnet auf das insgesamt in der Reaktionslg. vorhandene W., vorhanden sein. Das gebildete I wird dann der alkal. Reaktionsfl. mit einem in W. schwer lösl. Alkohol entzogen, der Extrakt mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt, das Additionsprod. mit Säure versetzt u. das Roh-I gereinigt. Beispiel: In einem mit Rührer, Temp.- u. Druckmesser versehenen Druckkessel werden 2000 ungereinigte II (30° Bé, 50% Trockensubstanz, ca. 3% OCH<sub>3</sub>) mit ca. 36% III in 2100 W. gelöst u. dann nacheinander 1300 techn. NaOH (35% ig) u. 800 IV zugegeben, so daß das Vol. 5300 Liter beträgt. Die Temp. wird 2 Stdn. auf 165—175° gehalten, Dampfdruck ca. 5 at. Man läßt auf 100° abkühlen, leitet in den Kessel Wasserdampf ein, wobei 200 IV zurückgewonnen werden. Die Reaktionsfl. wird filtriert (Nebenprod. 500—600 = 1—5% Azobenzol, 15—20% Azoxybenzol, 35—45% azobenzol-p-sulfonsaures Na u. 30—45% nichtidentifizierte Stoffe) u. in einem Extraktionsapp. mit n-Butyl-, Isobutyl- oder Benzylalkohol extrahiert. Die alkoh. Lsg. wird mit 450—600 25—35% ig. NaHSO<sub>3</sub>-Lauge behandelt, wobei I in Lsg. geht, die wss. Schicht wird mit 150 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., auf 100° erwärmt, um das SO<sub>2</sub> zu verjagen. Das Roh-II erstarrt nach kurzer Zeit u. läßt sich durch einmalige Dest. oder aus der 20fachen Menge W. von 65—70° rein erhalten. Ausbeute 100 kg mit F. 81—82°. (Schwz. P. 258 294 vom 17/11. 1944, ausg. 2/5. 1949.) KRAUSS. 7963

Textillaboratorium G. m. b. H. und Georg Sandor, Budapest, Ungarn, *Alkalilösllicher Celluloseoxyäthyläther* durch Umsetzen von *Alkalicellulose (I)* bzw. Cellulose (II) in Ggw. von Alkalien mit einer 8—40% ig. wss. *Äthylchlorhydrinlg. (III)*. Beispiel: Zu 800 g I mit 32% II-Geh. u. 16% NaOH gibt man 160 g 40% ig. III, rührt bei Raumtemp. so lange, bis sich eine Probe in 5% ig. NaOH klar löst. — Weiteres Beispiel mit 8% ig. III bei 80—90°. (Schwz. P. 258 295 vom 15/9. 1947, ausg. 16/4. 1949.) KRAUSS. 7971

Ungarische Viscosa Akt.-Ges. und Georg Sandor, Budapest, Ungarn, *Herstellung von wasserlöslichen Celluloseäthern mit niedrigem Salzgehalt*. Bei der üblichen Rk. von Alkalicellulose mit Verätherungsmitteln arbeitet man in 2 Stufen derart, daß zunächst alkalilösl., in W. noch unlösl. Äther entstehen, die neutralisiert, prakt. salzfrei gewaschen u. weitgehend entwässert werden, u. in 2. Stufe das Reaktionsprod. mit neuem Verätherungsmittel u. neuem Alkali so lange behandelt wird, bis der Äther nach dem Neutralisieren wasserlösl. geworden ist, wobei in 1. Stufe mit der zur Erreichung der Alkalilöslichkeit erforderlichen größtmöglichen Alkali- u. Verätherungsmittelmenge, in 2. Stufe dagegen mit der in bezug auf die angestrebte Wasserlöslichkeit geringsten Menge zumindest des Verätherungsmittels gearbeitet wird. Man kann hierbei in 2. Stufe auch ein anderes Verätherungsmittel (Methyl-, Äthylchlorid, Dimethyl-, Diäthylsulfat, monochloressigsäures Na, Äthylenoxyd, Äthylchlorhydrin) als in der 1. Stufe anwenden u. in einer oder beiden Stufen in der Wärme oder unter Druck arbeiten. Als Ausgangsverb. eignet sich am besten eine Alkalicellulose mit 32% Cellulose u. 16—32% Ätzalkaligehalt. Die Menge des Verätherungsmittels soll in 1. Stufe 0,75—1,5 Mol je Mol Glucoserest betragen. In 2. Stufe wendet man am besten 5—15% NaOH oder die äquivalente Menge anderer Alkalien (berechnet auf die ursprüngliche Cellulosemenge) u. 0,3—1 Mol Verätherungsmittel an. Man kann z. B. 506 (Gewichtsteile) einer Alkalicellulose mit 32% Cellulose u. 16% NaOH mit 132 Trichloräthylen bei 90—100° unter Druck so lange verrühren, bis Löslichkeit in 6% ig. NaOH erreicht ist, neutralisieren, waschen, bis auf 15% Feuchtigkeitgeh. entwässern oder trocknen, das Prod. dann mit 80 50% ig. NaOH u. 58 in der gleichen Wassermenge gelöstem monochloressigsäurem Na behandeln, bis Wasserlöslichkeit erreicht ist, u. erhält nach dem Neutralisieren ein Prod. mit 10% Salzgeh., während ein analog in einem Arbeitsgang hergestelltes Prod. einen Salzgeh. von 28% aufweist. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 258 584 vom 2/9. 1947, ausg. 16/5. 1949.) STARGARD. 7971

Sigmund Gayer, Die Holzarten und ihre Verwendung in der Technik. Leipzig: Jänecke. 1949. (VIII + 278 S. m. 43 Abb.) 8° = Bibliothek d. gesamten Technik. 237. DM 5,80.

### XVIII b. Textilfasern.

Theodor Kleinert und Viktor Mössmer, *Beiträge zur Kenntnis von Fasercellulosen*. 5. Mitt. *Über die Eignung von Zellstoffen für die Viscoseherstellung*. Ursache für die schlechte Filtrierbarkeit der Viscose ist der „Quellkörper“-Anteil der Filterrückstände, der, wie von Vf. nachgewiesen wird, einen — wenn auch geringen — %-Satz hochpolymerer

Cellulosexanthogenate enthält. Diese hochpolymeren Xanthogenate sind zwar unbegrenzt quellbar, aber nur bei stärkerer Verdünnung löslich. Wichtig für eine gute Verarbeitung ist daher neben der Gleichmäßigkeit der Zellstoffe hinsichtlich der Kettenlänge die Abwesenheit hochpolymerer Anteile. Da sich diese Bedingungen bei den neueren Verf. durch bestimmte Leitung des Abbaus verwirklichen lassen, besitzt die Meth. von KLAUDITZ u. BERLING (vgl. Cellulosechemie 22. [1944.] 121) nur begrenzten Wert. Ihre von den Bedingungen der Praxis abweichende Arbeitsweise bei der Herst. der Viscose gestattet lediglich allg. Hinweise auf Unregelmäßigkeiten in der Kettenlängenverteilung der untersuchten Ausgangsstoffe. (Svensk Papperstidn. 51. 541—45. 30/11. 1948. Lenzing/O. Ö., Lenzinger Zellwolle- u. Papierfabrik.) MESECH. 8072

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Richard James Smith, Manchester, England, *Schlichten von Glykolterephthalatgarn*. Verf. zum Schlichten von vielfädigen Garnen aus einem linearen Polyester der Terephthalsäure u. einem Glykol der allg. Zus. HO·(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·OH (n = eine ganze Zahl von 2—10), das darin besteht, daß man die Garne mit der wss. Lsg. eines teilweise hydrolysierten Polyvinylacetates (VZ. 10—300) u. eines wasserlös. Kunstharzes, das durch Kondensation eines Alkylolharnstoffes mit HCHO erhältlich ist, welche beiden Verb. zu 2—12 Gewichts-% in der Lsg. enthalten sind, u. gegebenenfalls B(OH)<sub>3</sub> oder BaCl<sub>2</sub> imprägniert. — Ausführungsbeispiele. (A. P. 2 459 552 vom 27/3. 1947, ausg. 11/1. 1949. E. Prior. 29/3. 1946.) RAETZ. 8031

Willem Frederik Hendrik Zegers, Den Haag, Holland, *Spinnbare Bastfasern*. Von Bastfasern enthaltendem Material (*Flachs, Hanf, Jute, Ramie*) wird ein großer Teil der holzartigen Bestandteile mechan. abgetrennt u. die faserenthaltende M. mit alkal. wirkenden Mitteln (10% ig. NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) bei höherer Temp. behandelt, anschließend mit einem organ. Lösungsm. (Aceton, Methanol, A., Propanol, Diacetonalkohol) extrahiert u. dieses aus den Fasern entfernt. Durch die Extraktion wird das Zusammenkleben der Fasern bei der Trocknung, verursacht durch gummiartige u./oder pektinartige Stoffe, verhindert. — In bekannter Weise grün geschwungener Flachs wird mit 10% ig. NaOH getränkt u. 1/2—3/4 Stde. unterhalb oder auf Siedetemp. erhitzt. Die Lauge wird abzentrifugiert u. die Fasermasse mit Hypochlorit durchtränkt, nach der Bleichung spült man mit W., neutralisiert mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zentrifugiert, extrahiert die feuchte M. mit Aceton u. verarbeitet die Fasern durch Hecheln u. Spinnen weiter. (Schwz. P. 258 260 vom 22/10. 1946, ausg. 2/5. 1949.) KRAUSS. 8051

Rudolf Buchheim, *Textilveredlung durch Wasserfestmachen unter besonderer Berücksichtigung der neueren Verfahren auf verschiedenen Gobleten der Imprägnierung von Textilzeugnissen*. 2. Aufl. Berlin: Arbeitsgemeinschaft d. Fachbuch- u. Fachzeitschriften-Verleger; Wittenberg: Ziemsen. 1949. (96 S. m. Abb.) gr. 8°. DM 5,—.

Bruno Lufak, *Die Untersuchung der Textilfasern*. 2. Aufl. Zürich: Leemann. 1949. (143 S. m. 288 Mikrophotographien.) sfr. 30,—.

A. M. Schwartz and J. W. Perry, *Surface active agents: their chemistry and technology*. London: Interscience Pub. 1949. (590 S. m. Abb.) s 60,—.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

W. A. Naumowitsch, *Zur Frage der Wasserabsorptionsfähigkeit von Torf*. Vf. schlägt vor, die Wasserabsorptionsfähigkeit des Torfs nicht auf Grund der absol. Feuchtigkeit, sondern der relativen Feuchtigkeit zu bestimmen, die der Torf nach bestimmten Zeitabschnitten beim Aufquellen in W. erreicht. Die Wasserabsorptionsfähigkeit B läßt sich dann nach der einfachen Formel  $B = (W_2 - W_1)/(100 - W_2) \cdot 100$  (in %) berechnen, wobei W<sub>1</sub> u. W<sub>2</sub> die Anfangs- u. Endfeuchtigkeit bedeuten. (Торфная Промышленность [Torfind.] 26. Nr. 6. 25—26. Juni 1949.) R. RICHTER. 8122

W. F. Oreschko, *Oxydation von geförderten Kohlen*. Bei der Oxydation von Kohle durchläuft der Prozeß verschied. Stadien, die von der Höhe der Temp. abhängig sind. — Bei niedriger Temp. ist die Gewichtszunahme der Kohle auf O-Adsorption u. Bldg. relativ stabiler, komplexer O-Verb. zurückzuführen. Bei weiterer Temperaturerhöhung (130 bis 150°) überschreitet die Zerfallsgeschwindigkeit die Bildungsgeschwindigkeit, wodurch die Kohle an Gewicht verliert. — Eine Gewichtserhöhung bei weiterer Temperaturzunahme (über 130—150°) wird durch die Bldg. von stabilen O-Komplexverb., die sich in ihrem Aufbau von den ersten unterscheiden, erklärt. Die Bldg. dieser Verb. verläuft schnell u. unter merklicher Wärmeentwicklung. Dabei können Temp. auftreten, welche die Ofentemp. überschreiten u. zum Brennvorgang führen. Das Brennen der Kohle bei Temp., welche die Entzündungstemp. überschreiten, verläuft unter starker Gewichtsabnahme u. Rauchentwicklung. Vermutlich liegt die Entzündungstemp. in der Nähe des Maximums der Gewichtsänderungskurve. — Konzentrationsänderung des O bewirkt keine Änderung des generellen Charakters des Vorgangs u. beeinflusst lediglich die Übergangs-

geschwindigkeit des einen Stadiums in das andere. — Der Grad des Metamorphismus bewirkt keine Änderung im Verlauf der Oxydationskurven. Bei geolog. älterer Kohle verschieben sich die einzelnen Stadien mehr u. mehr in das Gebiet höherer Temperaturen. — Die Kinetik des Prozesses in den verschied. Phasen bedarf noch weiterer Klärung, doch nimmt Vf. an, daß die Gewichtsabnahme im Minimum der Oxydationskurve auf den Zerfall komplexer O-Verbb. u. nicht auf Desorption okkludierter Gase zurückzuführen ist. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 249—57. Febr.) HUENE. 8126

A. A. Agrosskin, A. D. Michailik, R. N. Pitin und W. S. Ssapronow, *Schüttgewicht einiger Kohlen aus dem Donezbecken*. Das Schüttgewicht von gebrochener Steinkohle nimmt bei zunehmendem Wassergeh. ab, durchläuft ein Minimum u. steigt wieder an. Es nimmt zu, bes. bei Kohlen mittleren Inkohlungsgrades (Koks- u. Halbfettkohle), bei geringer Anfeuchtung mit fl. KW-stoffen (z. B. Petroleum), durchläuft ein Maximum u. fällt wieder ab. Zur Ergänzung der für die Kohlen von Kusnetz, Karaganda u. Kisel bekannten, wurden die Zahlen für die Kohlen aus dem Donezbecken ermittelt. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 532—37. April. Akad. der Wiss. der UdSSR, Krshishanowski-Inst. für Energetik.) TRAUSTEL. 8134

W. A. Wechow, *Dynamik der Abscheidung von flüchtigen Stoffen und die Rissigkeit von Koks aus Kusnetz-Kohlen*. Bekannt ist die Eig. gewisser Sorten Kusnetzker Gaskohle, mit hohem Geh. an Leichtflüchtigem bei der Verkokung einen Koks zu liefern, der sich durch große Rissigkeit auszeichnet. — Vf. unternimmt den Vers., den Mechanismus der Ribldg. u. die damit verbundene Dynamik der Gasentw. zu klären. — Die Entw. flüchtiger Stoffe beginnt bei 150—180°. Die Verflüchtigung des W. erfolgt bei Temp. bis zu 500° u. höher. Die Gasentw. zeigt anfangs ständiges Ansteigen u. erreicht beim plast. Zustand der Kohle das erste Maximum. In diesem Punkt ist die erste Stufe des Zerfalls der Kohle in gasförmige, fl. u. feste Prodd. beendet. Bei weiterem Abtreiben leichter Zerfallsprodd. erfolgt der Übergang fl. u. fester Prodd. in Kolloidlösung. Dieser Übergang ist mit der Bldg. von festem Halbkoks abgeschlossen, wobei zeitweilig der Zerfall der Substanz fast vollständig zum Stillstand kommt. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt intensive Bldg. fl. Prodd. u. Auftreten fester Stoffe. Die Gasentwickelungskurve strebt nun einem zweiten Maximum zu; der Anfang des Festwerdens deutet den nun einsetzenden vollkommenen Zerfall des Halbkokes an. Bei Temp. von 600—650° geht die feste Lsg. in feste Substanz über. Gas- u. Magerkohle zeigen hinsichtlich der Dynamik der Entw. gasförmiger u. fl. Prodd. nur geringe Unterschiede. Die gleiche Beobachtung bezieht sich auch auf die Wasserausscheidung. Infolge der stürm. Gasentw. in der Bildungsphase des Halbkokes ist der Verlauf der Verfestigungsprozesse in Schichten verschied. Tiefe unterschiedlich. Dieser Umstand bedingt Spannungen im Gefüge u. die Bldg. von Längsrissen, die beim Fortschreiten des Prozesses sowohl in der Breite als auch in der Länge erweitert werden. Die vorherrschende Bldg. der Längsrisse wird dadurch erklärt, daß die Stärke der gebildeten Halbkoksschicht, gemessen an der Breite des Ofens, gegenüber der Länge des Ofens als gering angesehen werden kann. Die Querspannungen u. die damit verbundene Bldg. von Querrissen im Gefüge sind daher bedeutend geringer, als diejenigen in der Längsrichtung. — Die Verwendung von Kohlen in der Reihenfolge Gaskohle bis Kokereikohle zeigen eine ständige Verbesserung der Festigkeitseigg. der dabei anfallenden Koksarten, unter gleichzeitiger Abnahme des Teeranfalls. Zur Herst. eines brauchbaren Kokes werden Zuschläge anderer Kohlen zur Kusnetzker Gaskohle empfohlen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 258—68. Febr. Westsibir. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Chem.-metallurg. Inst.) HUENE. 8144

Sergei Traustel, *Modellgesetze der Vergasung und Verhüttung*. (Vorwort von M. W. Thring: *Englische Versuche mit Modellen von Gasgeneratoren und Hochöfen*.) Zur Einleitung werden ein einfaches Beispiel u. ein kurzer Abriß der theoret. Grundlagen der Ähnlichkeitslehre gegeben. Chem., bes. heterogene Rkk. zwischen Gasen u. einem festen Stoff werden in die Ähnlichkeitsbetrachtungen einbezogen. Das führt erstens zur Aufstellung des GULDBERG-WAAGESchen Modellgesetzes, welches vorschreibt, daß die GULDBERG-WAAGESche Kennzahl  $GW = v_1 n_1' v_2 n_2' \dots - v_1 n_1 v_2 n_2 \dots k_V$  in ähnlichen Fällen den gleichen Zahlenwert haben muß. Hierin sind  $v_1'$  usw. die Volumenanteile der Gase  $g_1'$  usw., die mit dem festen Stoff  $f$  nach dem folgenden allg. Schema reagieren:  $f + n_1 g_1' + n_2 g_2' + \dots = n_1 g_1 + n_2 g_2 + \dots$ , u.  $k_V$  ist die Gleichgewichtskonstante. Das Modellgesetz von GULDBERG-WAAGE schreibt damit im allg. vor, daß die entsprechenden Gaszuss., Drucke u. Temp. in ähnlichen Fällen gleich sein müssen. Aus der Hinzu-ziehung der physikal. Begleiterscheinungen der chem. Rkk. u. aus den Eigg. von körnigen

Schüttgütern ergeben sich weitere Modellgesetze der Vergasung von festen Brennstoffen, die vorschreiben, daß folgende Kennzahlen in ähnlichen Fällen gleich sein müssen: 2. Verhältnis der Korngröße  $d$  des Brennstoffes zu den Abmessungen  $l$  des Brennstoffbettes als Ganzes; 3. TRAUSTELsche Kennzahl  $Tr = k/c w$ , wobei  $k$  die Reaktionsfähigkeit des Brennstoffes,  $c$  die Konz. des Gasgemischs u.  $w$  eine physikal. (z. B. Strömungs-) Geschwindigkeit ist; 4. Verhältnis der mit der Umgebung ausgetauschten zu einer anderen charakterist. Wärmemenge, z. B. der durch Konvektion fortbewegten. Dieses Modellgesetz führt z. B. dazu, daß bei gleichen Stoffen in einem Generator u. seinem Modell diese beiden die gleiche Wandstärke haben müssen. Bei gleichzeitiger Red. von Erz (Modellgesetze der Verhüttung) kommt noch 5. die Kennzahl  $w d_e^2/\delta$  hinzu. Hierin ist  $d_e$  die Korngröße des Erzes u.  $\delta$  seine Reduzierbarkeit. Dieses Modellgesetz führt z. B. dazu, daß bei gleichen Stoffen in einem Hochofen u. seinem Modell die Verkleinerung der Erzkörnung im Modell von der Verkleinerung der Brennstoffkörnung insofern verschied. ist, als die der Quadratwurzel aus der Verkleinerung der übrigen Abmessungen folgen muß. (Iron Coal Trades Rev. 1949. 1167—72. 1225—31. 3/6. Berlin.) TRAUSTEL. 8148

Alfred Marx, *Neue Fortschritte in der Kenntnis der Steinkohlenteerphenole und ihrer technischen Gewinnung*. Vff. berichtet über die bisher aus Stein- u. Braunkohlenteeren isolierten Phenolderiv. (I) in chronolog. Aneinanderreihung ihrer Entdeckung (bis jetzt ca. 30 Einzelverb. isoliert). Danach werden die Möglichkeiten der großtechn. Gewinnung wenigstens der Anfangsglieder dieser Reihe u. die im Laufe der Jahre erzielten techn. Fortschritte u. die Überwindung der auftretenden Betriebsschwierigkeiten (Korrosionserscheinungen) beschrieben, wobei auf die kontinuierliche Entwässerung des Rohphenols mit anschließender Fraktionierung bes. eingegangen wird (10 Abbildungen). Tabelle der bereits mit Sicherheit nachgewiesenen I mit Literaturangabe. (Brennstoff-Chem. 30. 37—43. 16/2. 1949. Duisburg-Meiderich, Ges. für Teerverwertung.) KLASKE. 8176

L. Sch. Radshabow und W. A. Lanin, *Komponenten des Torfteers*. Die Meth. zur Zerlegung von Tieftemperaturtorfteer in seine Komponenten (kristallisierende, instabile, koll., sonstige Stoffe) wurde gegenüber den für Steinkohlenteere üblichen zur Vermeidung von Schwierigkeiten abgeändert. Vgl. mit Generatorteer von balt. Ölschiefer. Zu den Kristalloiden gehören: neutrale Öle u. Paraffin 41,6% (Ölschieferteer 29,5%), Phenole, Carbonsäuren u. Basen 9,5% (28,6%); zu den instabilen Ölen: silicagelartige, mit Bzl. oder Aceton extrahierbare Harze 22,9% (35,6%); zu den Kolloiden: neutrale Asphaltene, Asphaltphenole u. -säuren sowie Carbene 16,6% (2,6%). (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 538—41. April. Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für fossile Brennstoffe.) TRAUSTEL. 8178

G. D. Lidin, *Über die Voraussage der Methanhaltigkeit der tiefen Schächte des Donbassins*. Beginnend mit bestimmten Tiefen, nimmt der Methan (I)-Geh. proportional der Schachttiefe zu, wobei diese Zunahme für verschied. Lagerstätten unterschiedlich ist. —  $q = H - H_0/a + q_0$ , wo  $q$  der relative I-Geh. ( $m^3/t$  je 24 h) in der Tiefe  $H$  m,  $q_0$  der relative I-Geh. ( $m^3/t$  je 24 h) in der Tiefe  $H_0$  m,  $a$  Grad der I-Haltigkeit. Vorliegende Formel wurde geprüft u. befriedigende Werte gefunden. Die beobachtete Abhängigkeit ist jedoch erst für bestimmte, jeweils von den Lagerstätten abhängigen Tiefen gültig, da die nahe an der Oberfläche gelegenen Flöze vollständig oder teilweise an  $CH_4$  verarmt sind. Die untere Grenze dieser Zone wird als diejenige angegeben, in der die Gasentw.  $5 m^3/t$  je 24 h erreicht. Mittels der genannten Formel konnte für zahlreiche Bergwerke eine Voraussage über den I-Geh. gemacht werden. (Уголь [Kohle] 24. Nr. 2. 1—4. Febr. 1949.) HUENE. 8186

Felix Heinemann, *Technische Entwicklungen im Jahre 1948 in der amerikanischen Erdölindustrie*. Kurze Übersicht über die Fortschritte in der Erdölgewinnung, Reinigung, Spaltung, Polymerisation u. Gewinnung spezieller Chemikalien aus Erdöl. — 125 Literaturzitate. (Petroleum [London] 12. 86—90. April 1949.) J. SCHMIDT. 8190

Helmut Pichler und Karl-Heinz Ziesecke, *Über die Hochdruckhydrierung von Kohlenoxyd zu vorzugsweise isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen („Isosynthese“)*. 1. Mitt. Vff. berichten über eine neuartige, „Isosynth.“ genannte KW-stoffsynth. aus  $CO$  u.  $H_2$  bei höheren Temp. u. Drucken (Optimum ca.  $450^\circ$  u. 300—600 at) am  $ThO_2$ -Kontakt, wobei die entstehenden KW-stoffe großenteils verzweigt-kettige Struktur aufweisen. Die benutzte Hochdruckversuchapp. (Skizze) sowie die Fällungsbedingungen (u. davon abhängig Korngröße u. -festigkeit u. Schüttgewicht) werden beschrieben. Vff. untersuchen die Rk. von  $CO$  u.  $H_2$  zu KW-stoffen an verschied. oxyd. Einstoffkontakten bei  $450^\circ$  u. 30, 150 bzw. 300 at Druck. Als bester Kontakt hat sich das  $ThO_2$  erwiesen, ebenfalls geeignet sind  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  u. — allerdings wesentlich schlechter —  $Al_2O_3$ . Es werden dabei gasförmige u. fl. KW-stoffe erhalten, bei denen beispielsweise die  $C_4$ -KW-stoffe zu 80—90%

verzweigter Natur sind. Vff. untersuchen die bei 150 at am ThO<sub>2</sub>-Kontakt erhaltenen Reaktionsprodd. auf ihre Zus. in Abhängigkeit von der Reaktionstemp.; Optimum der Ausboute für *Iso-KW-stoffe* liegt bei ca. 450°. Bei tieferen Temp. werden CH<sub>3</sub>OH (I) *Isopropanol* u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O (II) erhalten, bei höheren Temp. entstehen viel gasförmige (C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-) KW-stoffe. Nunmehr wird die Zus. der Reaktionsprodd. untersucht für 450° u. verschied. (1, 6, 30, 75, 150, 300, 600 u. 1000 at) Drucke; Optimum zwischen 300 u. 600 at. Bei zu niedrigen Drucken ist die erzielte Umsetzung zu gering, bei höheren Drucken entstehen hauptsächlich C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-KW-stoffe, I u. II. Weitere Verss. sollen den Einfl. von Druck u. Reaktionsdauer auf das umgesetzte CO klären. Es werden bei 600 at u. 450° bei 10 Liter Endgas/Stde. als Durchsatz am ThO<sub>2</sub>-Kontakt aus 1 Nm<sup>3</sup> Synthesegas ca. 154 g Ausbeute erhalten, die zu 34,5% aus fl. Prodd., 29,3% aus Iso-C<sub>4</sub>-KW-stoffen, 14,3% aus C<sub>3</sub>- u. n-C<sub>4</sub>-KW-stoffen, 18,2% CH<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> u. 3,3% II bestehen. Durch Arbeiten in mehreren Stufen können die Ausbeuten wesentlich gesteigert werden. bei Kreislaufverss. läßt sich das CO/H<sub>2</sub>-Aufarbeitungsverhältnis weitgehend zur Seite des H<sub>2</sub>-Verbrauches hin verschieben. (Brennstoff-Chem. 30. 13—22. 13/1. 1949. Mühlheim, Ruhr, KWI für Kohlenforsch.)

KLASSE. 8198

H. Stäger, *Reibung und Schmierung*. I. Mitt. Es wird ein Reibungskoeff.  $\mu$  = Scherfestigkeit/Fließdruck definiert u. gezeigt, daß bei stat. Reibung eine Zunahme mit der Temp. zu verzeichnen ist. Die Haftarbeit H wird definiert durch  $H = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}$ , worin  $\sigma_1$  u.  $\sigma_2$  die Oberflächenspannungen der beiden Grenzflächenpartner u.  $\sigma_{1,2}$  die Grenzflächenspannung bedeuten. Diese Haftarbeiten steigen mit der Polarität der Flüssigkeiten. Aus diesen Haftarbeiten können die zugehörigen Zerreißfestigkeiten berechnet werden, wobei sich zeigt, daß diese Werte zuweilen auch die Zerreißfestigkeiten der Metalle übersteigen können. Verss. mit Kühl- u. Schneideölen ergaben, daß das Verhältnis der Schnitttiefe zur Spandicke (Schnittverhältnis genannt) von der Wechselwrkg. der Schneidefl. zum Metall abhängt. In der Reihe der einwertigen Alkohole steigt dieses Schnittverhältnis mit zunehmender Kohlenstoffzahl bis zu C = 3 stark an, um dann allmählich konstant zu werden. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 97—116. April 1949.)

UMSTÄTTER. 8220

Walter Mantel, *Beitrag zur Frage der Ermittlung des Sauerstoffgehaltes in festen Brennstoffen*. Vf. ermittelt den Gesamt-O<sub>2</sub>-Geh. von Kohlen aus den anfallenden Komponenten Bildungswasser, CO<sub>2</sub>, CO u. dem anteiligen O<sub>2</sub> im Teer u. Koks bei der BAUER-Dest. von möglichst aschefreien Kohlen. Außerdem wird der Geh. der Kohle an flüchtigen Bestandteilen (bezogen auf Reinkohle) nach der Tiegelprobe bestimmt. Die in Abhängigkeit vom Flüchtigen aufgestellten Werte ergeben für den Gesamt-O<sub>2</sub>-Geh. eine Kurve. Die O<sub>2</sub>-Menge je 1% Flüchtiges (O/F) wird berechnet u. in Abhängigkeit vom Flüchtigen aufgetragen. Die dabei erhaltene Kurve fällt bei zunehmendem Flüchtigen erst steil, dann langsamer ab, geht durch ein Minimum, um dann wieder allmählich anzusteigen. Das für die Kurve erhaltene Minimum liegt im Bereich des Beginns der gut u. fest gebackenen Kokse. Bei allen durchgeführten Unterss. wurde jedoch nur Ruhrkohle verwendet. — 3 Kurvendiagramme, 3 Zahlentafeln. (Brennstoff-Chem. 30. 92—96. 16/3. 1949. Dortmund-Lünen, Harpener Bergbau A. G.)

KLASSE. 8246

A. G. Tschlenow, *Methode für die allgemeine Berechnung der Verbrennung von Kohlenwasserstoffgasen*. Für KW-stoffgase, wie *Erdgase* oder *Spaltgase*, wird die D. mittels Gaswaage oder dem Ausströmungsapp. nach SCHILLING bestimmt. Da diese Gase fast nur aus KW-stoffen der Methanreihe bestehen, lassen sich Heizwert, Luftbedarf sowie die Zus. der Verbrennungsgase an Hand einfacher Kurven aus den Dichtewerten errechnen. Bei den Spaltgasen wirkt sich der Geh. an ungesätt. KW-stoffen (10—20%) nur wenig aus, für den Geh. an H<sub>2</sub>S (ca. 2,5%) werden 2% abgezogen. Auch die Korrekturen für die anderen Bestandteile (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>) bleiben unerheblich, da ihre Mengen gering sind. (Энергетический Бюллетень [Energet. Bull.] 1949. Nr. 3. 8—11. März.)

J. SCHMIDT. 8250

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Harold V. Atwell, Beacon, N. Y., V. St. A., *Kontinuierliche Wassergaserzeugung*. Man führt pulverförmiges kohlenstoffhaltiges Material (M) zunächst senkrecht durch eine Verbrennungszone, in deren unteren Teil Luft eingeblasen wird, die das M in Dispersion hält u. eine Teilverbrennung unter Verringerung der Teilchengröße bewirkt. Aus den heißen, oben abziehenden, M u. Asche enthaltenden Gasen wird das M u. die Asche abgetrennt. Während die heißen Gase im indirekten Wärmeaustausch zur Dampferhitzung benutzt werden, wird das so abgetrennte M in den erhitzten Dampfstrom eingeführt u. das Gemisch dann aufwärts durch eine senkrechte Reaktionszone, deren Temp. ca. 1500° F u. mehr beträgt, geleitet. Aus den Reaktionszone verlassenden CO- u. H<sub>2</sub>-haltigen Gasen wird das nicht verbrauchte M u. die Asche abgetrennt u. ersteres in die Verbrennungszone zurückgeführt. Aus dem gebildeten heißen Wassergas

wird nach Abtrennung des M die Asche mittels Scrubber oder dgl. abgeschieden, das Gas gereinigt, entschwefelt u. dann der KW-stoffsynth. zugeleitet. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 461 021 vom 24/7. 1943, ausg. 8/2. 1949.) HAUSWALD. 8153

National Tank Co., übert. von: Jay P. Walker, Tulsa, Okla., V. St. A., *Wasserentfernung aus Erdöl*. Das aus Erdölbohrlöchern geförderte Gemisch aus Gas, Öl u. salzhaltigem W. wird in einem Wärmeaustauscher vorgewärmt u. gelangt dann in einen Abscheider, gegebenenfalls nach Zusatz von emulsionsbrechenden („Tret-O-Lite“; „Visco“; „Dehydro“) oder das Bakterien- u. Algenwachstum hindernden Mitteln. Im Abscheider wird 50—90% des Wassergeh. u. zum Teil das Öl abgeschieden. Der emulsionsartige Rest wird nun erhitzt, so daß die Emulsion zerstört wird, u. wieder werden Öl u. W. abgesondert. Das Öl wird gereinigt u. durch den Wärmeaustauscher hindurch als Prod. abgeführt. Im W. entwickelt sich durch die Erwärmung CO<sub>2</sub>, u. dadurch fallen zum Teil Carbonate aus. Das W. wird durch ein gegebenfalls durch wss. Lsg. von KMnO<sub>4</sub> u. NaCl zu regenerierendes Filter aus porösem Sand, Kies, Ton, Fullererde oder Zeolith, bes. aus Fe-bindendem Mn-Zeolith, geschickt u. gelangt dann über einen Sammelraum in ein 2. leeres Bohrloch derselben Formation, unter Umständen unter Pumpendruck. Beide Bohrlöcher sowie alle Behälter zwischen ihnen stehen mit einer Leitung für die dem 1. Bohrloch entströmenden u. in den Behältern entwickelten KW-stoffgase in Verb., so daß das W. nicht mit Luft in Berührung kommt. — 9 Zeichnungen. (A. P. 2 457 959 vom 19/1. 1942, ausg. 4/1. 1949.) B. SCHMIDT. 8191

Texaco Development Corp., New York, übert. von: Arthur R. Goldsby, Beacon, N. Y., V. St. A., *Herstellung von kloppfesten Gasolinen aus CO und H<sub>2</sub>* in Ggw. eines Synthesekatalysators. Dabei entsteht ein Gemisch von gasförmigen u. fl., gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen. Durch Fraktionieren erhält man daraus a) eine leichte Naphthafraktion von paraffin. u. olefin. KW-stoffen mit bes. 5—7 C-Atomen, aus der die Olefine mit Hilfe eines sauren Alkylierungskatalysators abgetrennt u. zur Alkylierung von niedrigsd. Iso-paraffinen zu KW-stoffen aus dem Gasolinbereich verwendet werden, u. b) eine höhersd. Fraktion von schweren Naphtha-KW-stoffen mit 7 u. mehr C-Atomen, die bei 900—1100° F unter Gewinnung von KW-stoffen der Gasolinreihe katalyt. gespalten wird. Die beiden Fraktionen der Gasolinreihe werden miteinander vereinigt u. als kloppfeste *Motortreibmittel* verwendet. — Zeichnung. (A. P. 2 461 153 vom 14/4. 1945, ausg. 8/2. 1949.) F. MÜLLER. 8199

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Thomas C. Main, San Antonio, Tex., V. St. A., *Kohlenwasserstoffsynthese*. Bei der katalyt. Synth. von KW-stoffen u. deren O-Verbb. bei 600—750° F, 300—800 lbs/sq.in. Druck u. 0,1—1,5 ft/Sek. Gasgeschwindigkeit aus H<sub>2</sub> u. CO wird als Fließbettkatalysator ein Gemisch von >40  $\mu$  mittlerer Korngröße aus 500 (Teilen) Fe von 0—20  $\mu$  Korngröße u. 725 eines spezif. leichteren, aber größeren Stoffs, z. B. Silicagel, Dolomit, Sand, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verwandt. Von diesem Stoff, der sich bei der Rk. nicht von dem Fe entmisch, haben 25% 0—20 u. 25% >80  $\mu$  Korngröße. — 1 Reaktionsbeispiel für die Herst. von C<sub>3</sub>- u. C<sub>4</sub>-Verbb.; 1 Zeichnung. (A. P. 2 459 444 vom 8/11. 1946, ausg. 18/1. 1949.) B. SCHMIDT. 8199

Texas Co., New York, übert. von: Lebbeüs C. Kemp jr., Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Katalytische Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*, wobei bes. Gasolin-KW-stoffe (*Motortreibmittel*) gewonnen werden. Das zunächst entstehende Gemisch aus KW-stoffen mit 1—10 C-Atomen, die KW-stoffwache u. sauerstoffhaltige KW-stoffderiv. gelöst enthalten, wird in ein gasförmiges u. ein fl. Prod. zerlegt. Das fl. Prod. wird auf 650° F vorerhitzt u. danach mit einem heißen Crackkatalysator (Fe-, Co-, Ni-, Ru- oder Rh-Katalysatoren) in Berührung gebracht, wobei die höhersd. KW-stoffe von dem Katalysator adsorbiert u. unter Druck gespalten werden. Spalttemp. 850 bis 1050° F. Druck 150 lbs/sq.in. u. höher. Die aus der Crackzone entweichenden, normalerweise gasförmigen u. fl., KW-stoffe werden voneinander getrennt. Die gasförmigen Anteile werden größtenteils mit frischem Synthesegas gemischt u. in die Rk. genommen. — Zeichnung. (A. P. 2 461 064 vom 20/10. 1945, ausg. 8/2. 1949.) F. MÜLLER. 8199

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., V. St. A., (Erfinder: J. D. Danforth), *Alkylierung von Kohlenwasserstoffen*. Bei der an sich bekannten Alkylierung von *Isobutan* mit *Olefinen* in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> wird das isobutanhaltige Gas, das auch größere Mengen von *n-Butan* enthalten soll, zunächst von unten nach oben durch einen Turm geleitet, der AlCl<sub>3</sub> ohne Kontakträger, bes. in Form kleiner Teilchen von 0,83—4,7 mm, enthält. In diesem Turm sollen nach dem Beispiel ca. 96° u. ein Druck von 18 at herrschen. Das KW-stoffgemisch belädt sich hierbei mit AlCl<sub>3</sub> u. gelangt in den 2. Reaktionsturm. Dieser wird von oben nach unten durchströmt. Die Temp. wird hier zwischen 66 u. 82° gehalten. Auch dieser Turm enthält AlCl<sub>3</sub>, jedoch auf einem Kontakträger (BERT-Ringe aus Porzellan). Gleichzeitig leitet man in diesen Turm ein gasförmiges Olefin, bes. *Äthylen*,

ein. Zur Aktivierung der Kontaktmasse wird etwas HCl oder H<sub>2</sub> zugeführt. Man kann auch so arbeiten, daß in dem oberen Teil des 2. Turmes nur eine *Isomerisierung* des n-Butans erfolgt. In diesem Fall wird das Äthylen (bis 18% der Beschickung) an einer etwas tieferen Stelle des 2. Turmes zugeführt. Man erhält ein *Alkylbenzin* mit einer Octanzahl von ca. 87, die durch Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> Tetraäthylblei je 3,79 Liter auf 95 erhöht werden kann. — Ausführliche Beispiele. Zeichnung. (Schwed. P. 124 602 vom 16/12. 1941, ausg. 12/4. 1949. A. Priorr. 16/12. 1940, 10/1. u. 27/10. 1941.) J. SCHMIDT. 8201

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.**, New York, übert. von: **Howard D. Hartough Pitman**, N. J., **Alvin I. Kosak**, Columbus, O. und **Ebenezer E. Reid**, Baltimore, Md., V. St. A., *Entschwefeln thiophenhaltiger aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Thiophenhaltige Verunreinigungen in aromat. KW-stoffen werden mit einem *Säurehalogenid* oder *Anhydriden von Carbonsäuren* in einem porösen, katalyt. wirkenden Adsorptionsmittel bei erhöhtem Druck (bis zu 6 at) u. bei Temp. zwischen 70 u. 90° (bes. 84—86°) 1—4 Stdn. am Rückflußkühler behandelt. Nach Kühlen, Filtrieren u. Auswaschen der Säuren wird das Filtrat mit dem Waschwasser destilliert. In der Aromatenfraktion sind nur geringe Mengen S enthalten. Als organ. Zusätze werden Anhydride der ein- u. zweibas. gesätt. u. ungesätt. Säuren, Anhydride der Fettsäuren, auch Ketene u. Säurehalogenide verwendet. Als Katalysatoren dienen poröser Ton u. SiO<sub>2</sub>-Materialien, die mit Metalloxyden u. -hydroxyden, wie ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO u. dgl. versetzt u. aktiviert wurden. — Ausführungsbeispiele. (A. P. 2 462 391 vom 23/1. 1946, ausg. 22/2. 1949.) HOLM. 8203

**Union Oil Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **John P. Bruckmann**, Redondo Beach, und **Loren L. Neff**, Long Beach, Calif., V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von Schmierölen* bes. für Dieselmotoren, durch Zusatz von 0,1—3,0% eines öllösl. Metallreinigungsmittels, z. B. Metallphenolats, u. einer geringen Menge eines Korrosionsschutzmittels in Form eines öllösl. Metallsalzes des veresterten Umsetzungsprod. einer Petroleum-Schmierölfraction mit Phosphorsulfiden oder -oxyden bei 200—600° F. Die Veresterung des Umsetzungsprod. geschieht mit Verb., welche OH- oder SH-Gruppen enthalten, z. B. mit einem Alkohol, Phenol oder Mercaptan. Dieses Metallsalz wird in einer Menge von 0,01—0,5 Gew.-% angewandt. (A. P. 2 461 961 vom 29/12. 1945, ausg. 15/2. 1949.) F. MÜLLER. 8221

**Skogsägarnas Oljeaktiebolag**, Stockholm, Schweden (Erfinder: **I. A. Afzelius**), *Weichmachen von pechartigen Stoffen*. Holzteer-, Steinkohlenteer-, Tallölpech oder Stoffe, die durch Erhitzen mit Alkali in pechartige Prodd. umgewandelt sind, werden mit ca. 2—20, bes. ca. 6% eines Chlorierungsprod. versetzt, das man durch Chlorierung von solchen teer- oder harzhaltigen Stoffen, die dem Phenanthren verwandte Verb. enthalten u. durch Spaltung aus Holz u. bes. aus Coniferen herkommen. Zur Herst. dieser Prodd. decarboxyliert man vorteilhaft eine Holzteerfraction vom Kp. >300° u. chloriert anschließend bis auf einen Cl-Geh. von 10—25%, bes. von ca. 15%. (Schwed. P. 124 639 vom 8/2. 1946, ausg. 12/4. 1949.) J. SCHMIDT. 8229

E. J. Dickinson and J. H. Nicholas, The Reaction of Oxygen with Tar Oils. London: H. M. Stationery Office. 1949. 9 d.

Franz Jantsch, Kraftstoff-Handbuch. 5., neubearb. Aufl. Stuttgart: Franckh. 1949. (264 S. m. 81 Abb. u. 55 Zählentaf.) 8°. DM 12.—

F. C. Pope, Coal: Production, Distribution, Utilisation. London: Industrial Newspapers. 1949. 12 s. 6 d.

Ss. N. Tjurennow, Torflagerstätten und ihre Erkundung. 2. Aufl. M.-L. Gossgölldat. 1949. (464 S.) 16 Rbl. 85 Kop. [in russ. Sprache].

## XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

**René Arditti**, **Hubert Gaudry** und **Yvon Laure**, *Messung der Verbrennungstemperaturen von Zündholzkopfmassen*. Mit Hilfe der Meth. von KURLBAUM, die für den hier vorliegenden Fall der sehr kurzen Zeitdauer der Flamme etwas modifiziert ist, wurden Temp. von Streichhölzern verschied. Serien franz. u. ausländ. Produktionen mit einer Genauigkeit von ±10° gemessen. Sie liegen bei 1400—1500°. Die Flammentemp. in Abhängigkeit vom Chloratgeh. der M. wird in einer Tabelle zusammengestellt. Diese zeigt, daß Steigerung des Chloratgeh. über einen optimalen Wert hinaus keine Erhöhung der Flammentemp. bringt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1179—80. 12/4. 1948.) HERGLOTZ. 8308

**George C. Hale** und **David Hart**, Dover, N. J., V. St. A., *Zündsatz*. Aus fein verteilten Metallen, bes. Mn, Zr u. Ti, u. fein verteiltem S oder Te, bes. 75(%) Zr u. 25 S (Mischung I), oder 60 Ti u. 40 Te (Mischung II), oder 80 Ti u. 20 S (Mischung III), oder 70 Mn u. 30 S (Mischung IV) stellt man Gemische her, die im wesentlichen ohne Gasentw. gleichmäßig u. ohne Versagen nach anfänglicher Zündung abbrennen. Sie können leicht, selbst wenn sie stark gepreßt sind, gezündet werden. Man mischt die fein verteilten Substanzen, die

ein Sieb von 250 Maschen passiert haben, trocken oder besser mit W. oder einer anderen Fl. zur Vermeidung unzeitiger Zündung u. granuliert sie. Besondere Bindemittel sind nicht erforderlich. Die Brenndauer einer Pulversäule von 2 inch Länge u. 0,22 inch Durchmesser beträgt bei I u. II < 1 Sek., bei III 7 Sek. u. bei IV 4 Sekunden. (A. P. 2 461 544 vom 9/6. 1944, ausg. 15/2. 1949.)

KONARSKY. 8309

Henri Muraour, Poudres et explosifs. Paris: Presses Universitaires de France. 1947. (136 S.)

Friedrich Welchelt, Handbuch der gewerblichen Sprengtechnik. Für Sprengmeister, Techniker und Ingenieure in der Industrie der Steine und Erden. Mit Ladungsberechnungen zur Ermittlung der Sprengstoffmengen und Angaben über die einschlägigen gesetzlichen und Unfallverhütungsbestimmungen. Halle/S.: Marhold. 1949. (390 S. m. 261 Abb. u. 37 Taf.) 8°. DM 19,60.

W. E. Tournay and F. W. Brown, Safety and Performance Characteristics of Liquid-Oxygen Explosives. United States Bureau of Mines Bulletin 472. Washington: Superintendent of Documents, Government Printing Office. 1949.

## XXII. Leim. Klebstoffe usw.

Corn Products Refining Co., New York, V. St. A., *Dextrin* (I). Trockene Stärke (Mais-(II), Tapioka-, Kartoffelstärke u. a.) wird mit einer chlorierten bzw. bromierten Fettsäure, deren Kp. wesentlich über der I-Bildungstemp. liegt, deren Ionisationskonstante mindestens  $1 \cdot 10^{-3}$  beträgt, zusammen mit freiem, dem Halogen der Fettsäure entsprechenden Halogen, bei 93—149° dextrinisiert. Der Feuchtigkeitsgeh. der Stärke soll nicht über 10% liegen, zweckmäßig wird soviel Halogenfettsäure zugesetzt, daß das  $p_H$  der Stärke 2,5—3,0 beträgt, die Halogengasbehandlung erfolgt nach Herabsetzung des Feuchtigkeitsgeh. auf 0,1—2%. Das hergestellte I hat hohe Fließbarkeit u. Löslichkeit u. weiße Farbe. Beispiel: Zu 907,2 (kg) II-Stärke mit 5% Feuchtigkeit gibt man unter Versprühung u. Mischen 1,814 Monocholessigsäure (0,05—0,4 Gew.-% der Stärke) in 14,9 W., wodurch die Stärke ein  $p_H$  von 2,7 erhält. Im I-Kocher wird dann solange erhitzt, bis der Feuchtigkeitsgeh. auf 0,5% abgesunken ist, dann fügt man 336 g Cl<sub>2</sub> zu ( $p_H$  2,5) u. erhitzt 1½ Stdn. bei 121°. Man erhält ein Weiß-I, das zu 85% lösl. ist u. eine Fließbarkeit von 11 in einer Mischung aus 3 I u. 4 W. aufweist. Die Löslichkeits- u. Fließbarkeitsprüfung ist näher beschrieben. Verwendung für *Buchbinderkleister* u. dergleichen. (Schwz. P. 261 965 vom 12/6. 1947, ausg. 1/9. 1949. A. Prior. 5/7. 1940.) KRAUSS. 8385

Nashua Gummed and Coated Paper Co., übert. von: Lloyd M. Perry, Nashua, N. H., V. St. A., *Klebstoffmischungen* für Klebfilme u. dergleichen. Ein normalerweise fester homogener Klebfilm, dessen Klebfähigkeit erst in der Wärme entwickelt wird, besteht aus mehreren, gewöhnlich festen Substanzen, die beim Erhitzen zu einer im wesentlichen homogenen M. zusammenschmelzen, von denen ein Teil aus amorphen, latent klebrigen Polymerisationsprodd. sich zusammensetzt, ein anderer Teil aus latenten Plastifizierungsmitteln für den ersten Teil, die beliebig kristalline Form haben können u. gleichmäßig in dem aus den polymeren Substanzen hergestellten Film in gleichen Mengen innig mechan. verteilt sind. Beim Erhitzen schmelzen beide Substanzarten zusammen, wobei die latenten plastifizierenden Eigg. zur Entfaltung kommen. Das Plastifizierungsmittel soll in solchen Mengen zugegen sein, daß nach dem Erhitzen eine geschmolzene Mischung entsteht, die eine um mindestens 10° niedrigere Klebetemp. hat als die des ursprünglichen Filmes vor dem Erhitzen. Zur Herst. der Klebschicht verwendet man z. B. 45 (Teile) Indenharz („Nevindene R-33“) (I) als latenten Klebstoffbestandteil, 10 Äthylcellulose (II) (20 c. p. s.) gleichfalls als latenten Klebstoffbestandteil, der hier auch als Bindemittel wirkt, 45 Phthalsäurediphenylester als latent wirkendes Plastifizierungsmittel (III) u. 158 Alkohol. Zunächst löst man 5 II in 142 A. u. setzt 45 III u. 45 I zu u. mischt in einer Kugelmühle 15 Stdn. u. gibt die restlichen 5 II u. 16 A. zu der Dispersion. Die entstandene streichfähige Mischung wird auf einen Film oder eine sonstige Unterlage gebracht u. getrocknet. Die Anfangsklebrigkeit vor der Aktivierung durch Hitze liegt bei annähernd 140° F, nach der Aktivierung u. Kühlung bei 100° F. Die Klebetemp. ist anfänglich 165° F, nach der Aktivierung u. Kühlung 125° F. Bei der Herst. eines wss. Klebmittels aus 45 I, 10 II, 45 III, 6 eines Dispergiertmittels (IV) aus 1 Stearinsäure, 1 „polypale resin“ (ein polymerisiertes Harz mit annähernd 40% Abietinsäuredipolymerisat), 1 2-Amino-2-methyl-1-propanol u. 3 W., 169 W. u. 10 „Acrysol M. R.“ (50% Feststoffe) (V), wss. Dispersion von Polyacrylsäureharz, werden 6 IV mit 169 W. unter Rühren verd. u. das trocken fein vermahlene I mit 90 des verd. IV in einer Kugelmühle zu einer feinen Dispersion vermahlen. Analog wird aus III u. 70 des verd. IV u. aus II u. 15 des verd. IV eine feine Dispersion hergestellt. Alle 3 Dispersionen vermischt man untereinander u. mit V zu einer streichfähigen wss. Mischung, die der Anstrichmischung ohne W. ähnlich ist. Die anfängliche Klebetemp., bei einem Druck von 100 lbs. bestimmt, ist 155° F, nach dem Aktivieren bei 152° F 115° F. Zahlreiche weitere Beispiele

mit Angaben über die Klebetemp., Festigkeitswerte u. dergleichen. (A. P. 2 462 029. vom 25/5. 1945, ausg. 15/2. 1949.)

KONARSKY. 8389

Werner Ott, Wabern bei Bern und Karl Danegger, Bodio, Schweiz, *Aufkleben von Bodenbelägen*. Ein aus einem Eiweißkörper, Zement u. einem alkal. reagierenden Stoff hergestelltes *Klebemittel* besitzt im Gegensatz zu den bisher verwendeten Klebstoffen für Bodenbeläge wesentliche Vorteile, u. a. besitzt es gute Adhäsionsfähigkeit, so wohl zum Belag wie zum Unterboden u. ist resistent gegen Feuchtigkeit. Geeignet für Bodenbeläge jeder Art, z. B. Parkett, Kork, Linoleum, Gummi u. für jede Art von Unterboden. — Es werden z. B. 29 (Teile) Casein, 32 Ca(OH)<sub>2</sub> u. 39 Portlandzement mit soviel W. angerührt, daß eine dünnfl. M. entsteht, die sich nach 15 Min. etwas verdickt u. nun gebrauchsfähig ist. Sie wird auf den Unterboden aufgetragen, worauf sofort der Belag, zweckmäßig zum Abbinden unter Pressen, aufgebracht wird. (Schwz. P. 258 301 vom 29/4. 1947, ausg. 2/5. 1949.)

O. MÜLLER. 8389

Edward H. Pinto, Wood Adhesives. London: E. and F. N. Spon. 1948. (180 S. u. 9 Taf.) 12 s. 6 d.

## XXIV. Photographie.

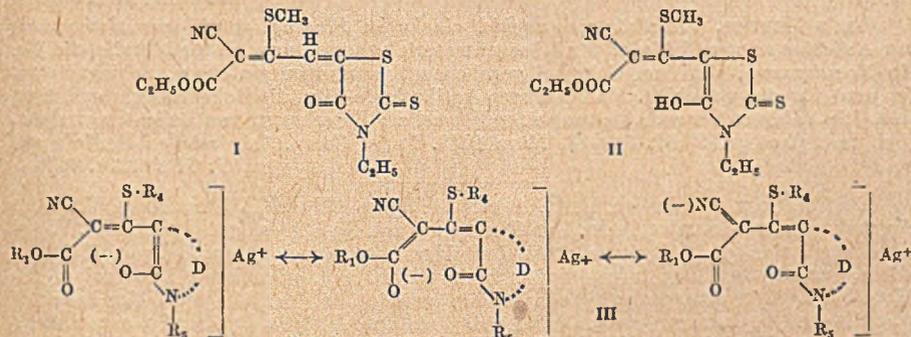
W. Meidinger, *Der photographische Prozeß*. Zusammenfassende Darst. des Problems: Entstehung u. Entw. des latenten Bildes (Physikal. Bl. 5. 117—21. 1949. Weida, DAMG.)

W. GÜNTHER. 8594

J. Nys, *Die Bildung des latenten photographischen Bildes*. Zusammenfassende Darst. der Theorie der Bldg. des latenten Bildes auf Grund quantentheoret. Überlegungen u. unter Berücksichtigung der Arbeiten von GURNEY u. MOTT, WEBB, HILSCH u. POHL, SHEPPARD, REINDERS u. DE VRIES, BERG, HAUTOT. (Ind. chim. belge 14. 37—41. März/April 1949.)

W. GÜNTHER. 8594

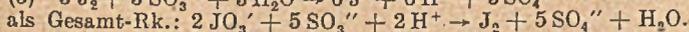
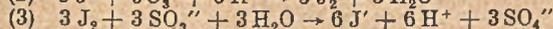
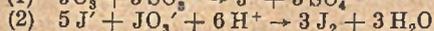
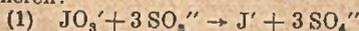
A. van Dormael, *Über die Struktur der Ozonol-Farbstoffe von Kendall und Edwards*. Den von KENDALL u. EDWARDS im E. P. 610569 beschriebenen Farbstoffen aus  $\beta$ -Cyan- $\beta$ -carbälthoxydimethylmercaptoketen u. *N*-Äthylrhodanin kommt nach Ansicht des Vf. nicht die Formel I, sondern II zu. Die orangefarbenen Ag-Salze werden als Mesomere III ge-



deutet. (Sci. Ind. fotogr. [2] 20. 169—70. Mai 1949. Antwerpen, S. A. Photo-Produits Gevaert. Labor. de Recherches chim.)

W. GÜNTHER. 8604

John Eggert, *Die photographischen Entwickler in ihrer Eigenschaft als Reduktionsmittel in der Landolt-Reaktion*. Zur Charakterisierung von photograph. Entwicklern bedient sich Vf. der LANDOLT-Rk. (Ber. dtsh. chem. Ges. 19. [1886.] 1317 u. 20. [1887.] 745). Behandelt man Reduktionsmittel in einer verd., schwach sauren Lsg. mit einem Überschuß an Jodat, so wird nach einer bestimmten Reaktionszeit T Jod frei, das sich mit Stärke nachweisen läßt. Die Zeit T, die nach Mischen der Reaktionskomponenten bis zum Jodnachw. vergeht, ist charakterist. für die angewandten Reduktionsmittel. Der Vorgang spielt sich in 3 Teil-Rkk. ab. Bei Verwendung von Sulfit läßt er sich wie folgt formulieren:



Die Verss. mit der LANDOLT-Rk., die auf eine Anzahl organ. Entwickl. subst. ausgedehnt wurden, zeigen, daß man die Reduktionsmittel in drei Klassen einteilen kann, eine Beobachtung, die durch die relativ verschied. Reaktionsgeschwindigkeit der drei

gleichzeitig verlaufenden Teil-Rkk. (1), (2) u. (3) erklärt wird. Bei Typ I, z. B.  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ , spielt sich der Vorgang als vollständige Red. ab, wobei das Reduktionsmittel vollständig verbraucht wird. Bei Typ II, z. B.  $\text{AsO}_3'''$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ , verläuft die Red. nur partiell, da die Reaktionsgeschwindigkeiten der Gleichungen (2) u. (3) gleich sind. Bei Typ III, zu dem  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , Hydrochinon, Metol u. andere organ. Entwickler-substanzen gehören, verläuft der Vorgang (2) am schnellsten. Die Lsg. färbt sich zuerst gelb, dann braun u. schlägt erst dann nach Blau um, wenn die Konz. der Jodionen die Empfindlichkeitsschwelle der Rk. von Jod auf Stärke bei  $[\text{J}'] = 10^{-8}$  Mol g/Liter erreicht. — Unter den gleichen Versuchsbedingungen ergeben sich für die angewandten Konz.  $[\text{JO}_3'] = 4 \cdot 10^{-3}$  Mol g/Liter,  $[\text{H}^+] = 10^{-2}$  Mol g/Liter u.  $[\text{R}] = 4 \cdot 10^{-3}$  Mol g/Liter sehr verschied. Reaktionsgeschwindigkeiten T, z. B. 0,5 Sek. für  $\text{S}_2\text{O}_3''$ , 23 Sek. für  $\text{SO}_3''$ , 17 Sek. für Hydrochinon, 70 Sek. für Metol u. 600 Sek. für Pyrogallol u. p-Aminodiatyl-anilin (Tabelle vgl. Original). Vf. diskutiert die Möglichkeit, die LANDOLT-Rk. zum analyt. Nachw. von Entwicklersubstanzen auszubauen. Außerdem wird das Verh. von Mischungen verschied. Reduktionsmittel untersucht, sowohl Mischungen aus Vertretern des gleichen als auch von solchen verschied. Typs, z. B.  $\text{SO}_3'' + \text{Sn}^{++}$ , Hydrochinon + Metol, Hydrazin + Hydroxylamin, Metol +  $\text{SO}_3''$  u. andere. Es ergibt sich, daß die Eigg. von Mischungen sich aus den der reinen Substanzen berechnen lassen u. daß in gewissen Fällen auf eine gegenseitige katalyt. Beeinflussung der einzelnen Komponenten geschlossen werden muß. (Sci. Ind. photogr. [2] 20. 161—67. Mai 1949. Zürich, E. T. H., Photograph. Inst.) W. GÜNTHER. 8610

**Raymond Merckx**, *Über die chromogene Entwicklung in Gegenwart von Farbstoffbildnern*. Ausgehend von den grundlegenden Arbeiten FISCHERS (D. R. P. 253 335) gibt Vf. einen histor. Überblick mit zahlreichen Literaturhinweisen über die Synth. der zur chromogenen Entw. brauchbaren Farbstoffe, die der Klasse der Indamine, Indoaniline, Indophenole u. Azomethine angehören. (Sci. Ind. photogr. [2] 20. 1—11. Jan. 1949. Antwerpen, Soc. Photo-Produits Gevaert, Labor. de recherches.) W. GÜNTHER. 8616

**Klaus Jungk**, *Begriffe der Tonphotographie*. Vf. erläutert die sensitometr. Grundlagen der Tonaufnahmeverf. u. ihre prakt. Anwendung. (Bild u. Ton 2. 245—48. Aug. 1949.) W. GÜNTHER. 8622

**Louis Maurice**, *Metallröntgenographie, eine neue Fluchllinientafel zur Berechnung von Belichtungszeiten*. Vf. gibt für Röntgenmaterialunters., speziell für Metalle wie Fe, ein Nomogramm, aus dem sich bei gegebenen Spannungen (in kV) u. Schichtdicken (in mm) für die verschied. Entfernungen Antikathode-Film die Belichtungsintensitäten (m·Min.) ablesen lassen. Ableitung einer Formel zur Berechnung von Belichtungszeiten. (Sci. Ind. photogr. [2] 20. 84—88. März 1949. Paris, Comp. Générale de Radiologie.) W. GÜNTHER. 8636

**Polaroid Corp.**, Cambridge, Mass., über. von: **Helen P. Husek**, Allston, Mass., V. St. A., *Herstellung polarisierender Bilder*. Zur Gewinnung von Ag-Bildern auf photograph. Wege, die die geeignete opt. D. besitzen, um in Jodbilder umgewandelt zu werden, wird Halogensilber, das sich in einem transparenten hydrophilen, mol. orientierten linearpolymeren Material, z. B. in einer Polyvinylalkoholfolie befindet, in der üblichen Weise belichtet u. entwickelt u. dann mit einem Alkaliferricyanid ausgebleicht. Das hierbei entstandene Ag-Ferrocyanid wird in ein Gemisch von unlösl. Ferrocyaniden umgewandelt, von denen mindestens eins leicht in ein Hydroxyd verwandelt werden kann, das ein so hohes Oxydationspotential besitzt, daß es aus Jodiden Jod in Freiheit setzt. Hierzu eignet sich bes. ein Gemisch aus dem Ferrocyanid eines Metalles in der niedrigsten von mehreren Wertigkeiten, die es haben kann, u. dem Ferrocyanid eines Metalles mit einer einzigen Wertigkeit, z. B. Zn-Ferrocyanid. Das letztere wird mit NaOH in  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  umgewandelt, u. dieses gibt mit saurer Jodidlsg. an den Bildstellen Jod. Verwendet man Ferrocyanide von Metallen in der höchsten ihrer Wertigkeitsstufen, so geben diese mit saurer Jodidlsg. ohne Umwandlung in Hydroxyde Jod, z. B. Cupri- u. Ferriferrocyanid. Das Ausbleichen u. Tönen kann mit einer einzigen Lsg. ausgeführt werden, wenn man Mittel zur Verhinderung der gegenseitigen Rk. der Verb. zugebt, z. B. Ammonoxalat. Eine solche Lsg. enthält z. B. 12 cm<sup>3</sup> 10% ig. K-Ferricyanid; 4 cm<sup>3</sup> 14% ig.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 10 cm<sup>3</sup> 10% ig.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 2,5 cm<sup>3</sup> 10% ig.  $\text{CuSO}_4$  u. 70 cm<sup>3</sup> 5% ig. Ammonoxalat. Hierin werden Ag-Bilder in 3 Min. in solche aus Cupri- u. Ni-Ferrocyanid umgewandelt. Aus den Ferrocyaniden werden mit einer Lsg., die 10%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 10% NaCNS u. 1% NaOH enthält, die Hydroxyde hergestellt u. diese nach cinigem Auswaschen mit 100 cm<sup>3</sup> 10% ig. KJ + 20 cm<sup>3</sup> nHCl in ein Jodbild verwandelt. Das Verf. kann auch in einem Zweischichtmaterial ausgeführt u. zur Herst. von Rechts- u. Linksbildern von Stereoaufnahmen angewandt werden. (A. P. 2 458 168 vom 27/8. 1945, ausg. 4/1. 1949.) KALIX. 8601

Kodak-Pathé, Frankreich, bzw. Kodak Ltd., Burt Haring Carroll und John Spence, England, *Modifizierung der optischen Sensibilität von durch ein Cyanin sensibilisierten photographischen Ag-Bromid-, Ag-Chlorbromid- oder Ag-Jodbromidemulsionen* durch Zugabe einer heterocycl. N-Base, deren Ring-N-Atom mit einem C-Atom des Ringes durch eine Doppelbindung verknüpft ist u. die einen ankondensierten carbocycl. Ring aufweist, wie 2-, 4-, 6-, 7- oder 8-Methyl-, 9-Äthyl-, 2.4.8-Trimethyl-, 6-Methoxy-, 8-Äthoxy-, 8-Äthoxy-2.4-dimethyl-, 5-Chlor-, 7-Chlor-, 2.4-Dichlor-, 2-Chlor-7-methyl-, 2-Chlor-8-methyl-, 2-( $\gamma$ - $\gamma$ -Trichlorpropenyl)-, 2-( $\beta$ -Oxyäthyl)-7-methyl-, 2-Phenylmercaptochinolin, 2.4-Dimethyl- $\beta$ -naphthochinolin; 3-Chlorbenzochinolin; 2.3.3-Trimethylindolenin. Die optimale Konz. liegt bei 0,1—0,5 g Base/Liter Emulsion. Als Sensibilisierungsfarbstoff benützt man z. B. 3.3'-Diäthyl-9-methylselenacarbocyanin (20 mg/Liter). — Beispiele. (F. P. 941 852 vom 23/8. 1946, ausg. 24/1. 1949. A. Priorr. 24/11. 1942 u. 1/3. 1945.)

DONLE. 8605

Eastman Kodak Co., übert. von: Robert Eliot Stauffer und William F. Smith, Rochester, N. Y., V. St. A., *Schleierverhütungsmittel für photographische Emulsionen* sind Verb. der Zus.  $R_2ReX_0$  ( $X = \text{Halogen, } R = \text{H, NH}_4 \text{ oder Alkalimetalle}$ ), die man in Mengen von 0,26—3,9 g pro kg des zur Herst. der Emulsionen benötigten u. in Ag-Halogenid umgewandelten  $AgNO_3$  zusetzt. —  $K_2ReCl_6$  kann man z. B. so herstellen, daß man gepulvertes KCl u. Re-Metall innig mischt, sorgfältig bei schwacher Rotglut in einem Quarzrohr in Ggw. von trockenem Cl-Gas schm., unter Cl erkalten läßt, die grünlichgelbe M. in W. löst, filtriert u. im Vakuumexsiccator über  $H_2SO_4$  bei n. Temp. kristallisieren läßt. Die erhaltenen blaßgrünen  $K_2ReCl_6$ -Kristalle scheinen mit  $K_2PtCl_6$  isomorph zu sein. Sie werden in W. gelöst u. z. B. geschmolzenen AgBr-AgJ-Gelatineemulsionen in den oben angegebenen Mengen zugesetzt. Die anderen  $R_2ReX_6$ -Verb. können ähnlich hergestellt u. verwendet werden. (A. P. 2 458 442 vom 17/10. 1947, ausg. 4/1. 1949.)

ROICK. 8605

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Charles Sam Slikin, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Lichtempfindliche Schicht für gasförmige Entwicklung*. Mercurisalze werden beim Bestrahlen mit UV red. u. geben mit gasförmigem  $NH_3$  an den unbelichteten Stellen ein weißes, beständiges Additionsprodukt. An den belichteten Stellen entsteht ein schwarzbrauner Nd., der genügende opt. D. besitzt, um auf Diazoschichten reine Weißen zu geben, zur Erhöhung seiner opt. D. können auch Fe-, Cr- oder U-Salze zugesetzt werden. Auch Halbtöne werden von dieser Schicht einwandfrei wiedergegeben. Zur Erhöhung ihrer Lichtempfindlichkeit können Zuckerarten, Cellulose, Polycarbonensäuren u. Ammonsalze davon, sowie ZnO zugesetzt werden. Zur Herst. einer solchen Schicht löst man z. B. 10 g  $HgCl_2$  u. 10 g Ammonoxalat in 100 cm<sup>3</sup> kochendem W., gibt 5 g Ferrioxalat zu, filtriert u. gießt auf Papier. (A. P. 2 459 136 vom 7/9. 1944, ausg. 11/1. 1949.)

KALIX. 8609

General Aniline & Film Corp., Fritz Walter und Hellmut Mueller, V. St. A., *Verminderung der elektrostatischen Ladungen auf photographischen Filmen*. Man versieht die Schichten oder die Oberfläche der Filme mit einem Biguanid der allg. Formel  $RHN-C(:NH)-NH-C(:NH)-NHR_1$ , in der R eine Alkyl-, Aralkyl- oder Acylgruppe mit mindestens 7 C-Atomen (Heptyl, Octyl, Dodecyl, Octadecyl, Benzyl, Phenyläthyl, Phenylpropyl, Benzoyl, Palmitoyl, Cinnamoyl, Oleoyl, Naphthoyl usw.) u.  $R_1$  Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1—4 C-Atomen bedeuten. — Z. B. dispergiert man 12 cm<sup>3</sup> einer 5% ig. methylalkoh. Lsg. von Octadecylbiguanid in 500 cm<sup>3</sup> einer 1,5% ig. Gelatinelsg. u. trägt die Dispersion über eine Halogensilberemulsion als Oberflächenschicht auf. — Weiter genannt: Dodecyl-, Benzyl-, N-Dodecyl-N'-methyl-, Lauroyl-, Octanoyl-, N-Lauroyl-N'-methylbiguanid. (F. P. 941 990 vom 19/2. 1947, ausg. 26/1. 1949. A. Prior. 20/2. 1946.)

DONLE. 8609

Walter Dean Rose, Tulsa, Okla., V. St. A., *Schnellentwicklungsverfahren*. Zur Entw. von laufenden Aufzeichnungen von Meß- u. Anzeiginstrumenten auf lichtempfindlichen Film- u. Papierstreifen in der gleichen Geschwindigkeit, wie sie entstehen, werden diese mit einer  $NH_3$ -Lsg. angefeuchtet, die Spuren von Hg-Verb. enthält u. naß gegen eine Metallfläche gepreßt, deren Metall in der Spannungsreihe höher steht als Ag, z. B. Cu. Als Entwickler verwendet man eine Lsg. aus 40 cm<sup>3</sup> 28% ig.  $NH_3$ , 5 cm<sup>3</sup> Formaldehyd u. 0,5 g  $HgCl_2$  in 2 Liter Wasser. — 1 Abbildung. (A. P. 2 458 877 vom 7/9. 1946, ausg. 11/1. 1949.)

KALIX. 8611

Eastman Kodak Co., übert. von: Richard W. Henn, Rochester, N. Y., V. St. A., *Antioxydationsmittel für photographische Entwickler*. Für Rapidentwickler mit sehr hohem Alkaligeh. ( $p_H$  12) u. niedriger Sulfitkonz. zur Erzeugung eines hohen Kontrats stellt Cyclohexanonbisulfit (I), Methylcyclohexanonbisulfit u. Additionsprodd. davon, die durch Hydrolyse im Entwickler  $SO_3$ -Ionen abspalten, wirksame Antioxydationsprodd. dar,

wobei noch Alkalisulfite zugesetzt werden können. Man löst z. B. 5 g Hydrochinon, 25 g NaOH, 20 I u. 0,2 g Methylbenzotriazol in 1 Liter W., dies ergibt einen Rapidentwickler, mit dem  $\gamma$ -Werte von 6—10 erreichbar sind. (A. P. 2 458 376 vom 14/3. 1946, ausg. 4/1. 1949.)

KALIX. 8611

**General Aniline & Film Corp., William Henry von Glahn und Lester Nelson Stanley, V. St. A., Diazotypiematerial.** Als Azokomponente wird 2,8-Diozynaphthalin-6-sulfonsäure verwendet. Brauchbare, an sich übliche Diazokomponenten sind solche von p-Aminodiphenylamin, p-Phenylendiamin usw., die als stabilisierte Doppelsalze mit  $ZnCl_2$  u. dgl. benützt werden können. Die Prodd. geben gut lagerungsfähige Papiere, die beim Entwickeln mit Alkali klare blaue Töne liefern. — Beispiele. (F. P. 941 898 vom 17/2. 1947, ausg. 24/1. 1949. A. Prior. 20/3. 1946.)

DONLE. 8615

**General Aniline & Film Corp., New York, N. Y.,** übert. von: Harold C. Harsh, Richard M. Haff und Frank J. Kaszuba, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Umwandlung von Schwarzweiß- oder einfarbigen in mehrfarbige Bilder.* Ein schwarzweißes oder einfarbiges Bild wird in Farben koloriert, die denjenigen komplementär sind, die auf der Kopie erscheinen sollen u. auf ein Mehrschichtpapier mit Halogensilberschichten kopiert, die verschied. sensibilisiert u. mit Farbkupplern versehen sind, die komplementäre Farben zu denen der Sensibilisierungsbereiche geben. Zum Kolorieren werden keine Lsgg., sondern Dispersionen von Farbstoffen verwendet, die z. B. folgende Zus. haben: I—10 g Farbstoff (I), 50—100 cm<sup>3</sup> 25% ig. wss. Lsg. eines hydrophilen Polymers (II), 0,1—1 g Netzmittel u. 0,5—1 g wasserlösl. aliphat. mehrwertige Alkohole mit mindestens 2 C-Atomen (III). Man suspendiert z. B. 3,0 g Anthrachinonblau SE u. 1,5 g Säureviolett B in 100 cm<sup>3</sup> 15% ig. Polyvinylalkohol, 1 g Glycerin u. 1 g Na-Äthyleatsulfonat. 50 weitere Beispiele für I, für II: Tragacanth, Polyvinylacetal u. Cellulose-Na-Glykolat, für III: substituierte Glykole, Arabit, Sorbit, Dulcitol, Erythrit usw. (A. P. 2 458 905 vom 31/8. 1944, ausg. 11/1. 1949.)

KALIX. 8617

**General Aniline & Film Corp., New York, N. Y.,** übert. von: Richard M. Haff, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Umwandlung von Schwarzweiß- oder einfarbigen Photographien in mehrfarbige.* Schwarzweiß oder einfarbig entwickelte Negative werden mit Farben koloriert, die denen komplementär sind, in denen das Positiv erscheinen soll u. das kolorierte Negativ auf ein Mehrschichtmaterial kopiert, das solche Farbkuppler enthält, die Farbstoffe ergeben, die komplementär zu denen des kolorierten Negativs sind. Zum Kolorieren wird eine 15—35% ig. Lsg. des Na-Borophosphatkomplexsalzes verwendet, die 1—10% wasserlösl. organ. Farbstoffe wie Anthrachinonblau SE, Pyrazolorange G, Brillantkongo G oder andre Farbstoffe enthält, deren spektrale Absorption scharf begrenzt ist. (A. P. 2 461 469 vom 31/8. 1944, ausg. 8/2. 1949.)

KALIX. 8617

**Technicolor Motion Picture Corp. und John Moore Andreas, V. St. A., Herstellung gelber Disazofarbstoffe für Farbenfilme.** 1 Mol. eines tetrazotierten 4,4'-Diaminostilbens wird mit 2 Moll. eines Acetessigsäureanilids gekuppelt. — Beispiel: 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure  $\rightarrow$  Na-Salz von Acetoacetylsulfanilsäure. Bräunlicher Farbstoff — Die Prodd. eignen sich bes. für das Dreifarbenverfahren. (F. P. 942 266 vom 24/2. 1947, ausg. 3/2. 1949. A. Prior. 23/8. 1946.)

DONLE. 8617

**Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.,** übert. von: Henry C. Staehle, Rochester N. Y., V. St. A., *Lichtbilder auf Platten aus plastischen Massen.* Von einem Negativfilm des abgelichteten Gegenstandes werden im Peroxybad die belichteten Stellen der lichtempfindlichen Schicht entfernt. Dann wird durch Belichtung des verbleibenden Teils der Schicht ein positives Bildrelief hergestellt. Dieses Positiv wird mit der Schichtseite auf eine Platte aus Celluloseacetat oder Methylmethacrylatharz wasserfest aufgeklebt. Der Klebstoff ist z. B. eine die Platte mit dem Reliefräger verbindende Lsg. von 2(%) Nitrocellulose in einer Mischung von 50 Äthylchlorid u. 50  $CH_2Cl_2$ . (A. P. 2 458 439 vom 15/5. 1946, ausg. 4/1. 1949.)

B. SCHMIDT. 8625

—, Kodak Research Laboratories, Abridged Scientific Publications, Vol. XXIX, New York: Eastman Kodak Co. 1948. (421 S.)

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35. Fernsprecher: Potsdam 5979 und 6101; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteur Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam-Babelsberg, Siemensstr. 13, Fernsprecher: Potsdam 6191. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher 42 55 71, Postscheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 145314 und Berlin (West) 7430. Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/5-6 I. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres 14tägig in Doppelnummern später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 62,50, Einzelheft DM 6.—. Doppelheft DM 12.—, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch beliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerlei, Leipzig, M 301. — Lizenz 196.

- Singer [250].  
 Skalosubow 326.  
 Skobelzyn 252.  
 Skogsägarnas  
 Oljeaktiebolag  
 367.  
 Skripow 267.  
 Smith, C. E. 358.  
 Smith, G. W. 320.  
 Smith, H. B. 353.  
 Smith jr., W. T. 202.  
 Smith, W. W. 309.  
 Snell 348.  
 Soc. d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Acleries Electriques d'Ugine 330.  
 Soc. D'Etudes Chimiques pour l'Industrie 317.  
 Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 367.  
 Soehring 311.  
 Solomidès 305.  
 Sotowa-Spanowskaja 360.  
 Speakman 352.  
 Spencer 300.  
 Spenke 256.  
 Sperling 256.  
 Ssaprnow 363.  
 Ssetklna 273. 274.  
 Stackelberg, v. 250.
- Stäger 365.  
 Standard Oil Development Co. 366.  
 Steffens 328.  
 Steklowa 308.  
 Stevens 293.  
 Stillbert 360.  
 Stoeck 296.  
 Stöcker 287.  
 Stoeckert 349.  
 Subko 267.  
 Sucher 319.  
 Süe 253. 266.  
 Sufew 308.  
 Sulphite Products Corp. 343.  
 Suntheimer 355.  
 Sussman 311.  
 Svenska Cellulosa Aktiebolaget 334.  
 Svenska Jästfabriks Aktiebolaget 354.  
 Swart 349.
- Täufel 355.  
 Tchoubar 279. 280. 281.  
 Technicolor Motion Picture Corp. 372.  
 Texaco Development Corp. 366.  
 Texas Co. 365. 366.  
 Textillaboratorium G. m. b. H. 361.
- Thomas 250.  
 Thring 363.  
 Timoschenko 261.  
 Tishkoff 302.  
 Titanium Alloy Mfg. Co. 327.  
 Tjurennow [367].  
 Todd 294.  
 Tompa 270.  
 Tompsett 322.  
 Tordal 254.  
 Tournay [368].  
 Touschek 251.  
 Transtel 363.  
 Trawman [328].  
 Trey, Gebr. de, Akt.-Ges. 315.  
 Trömel 262.  
 Trojan Powder Co. 348.  
 Trotter 310.  
 Tschlenow 365.  
 Tulasno 304.  
 Tweel, v. d. 319.  
 Tyrann 274.
- Ungarische Viscosa Akt.-Ges. 361.  
 Union Oil Co. of California 367.  
 United States of America, Secretary of Agriculture 358.
- Universal Oil Products Co. 366.  
 Usines de Melle 342. 328.
- Vaughn 358.  
 Veith 326.  
 Velten 270.  
 Vernon 268.  
 Victor Chemical Works 335.  
 Vogel [355].  
 Voituret 340.
- Wackernagel 314.  
 Wahl 305.  
 Walden, v. 249.  
 Walejow 326.  
 Wander, Dr. A., Akt.-Ges. 316.  
 Warren, S. D., Co. 349.  
 Weber 313.  
 Wechow 363.  
 Wedemeyer 294.  
 Wegner 355.  
 Wehrmann 309.  
 Welchelt [368].  
 Weimann 329.  
 Weissbecker 309.  
 Wellman, S. K., Co. 341.  
 Wenger 320.  
 Westerfeld 303.
- Westinghouse Brake & Signal Co. Ltd. 328.  
 Wezel, van 313.  
 Wheeler 290.  
 Whittaker 253.  
 Wiederholt 339.  
 Wilkinson 253. 254.  
 Wimer 310.  
 Window 331.  
 Winter, F. [352].  
 Winter, H. [349].  
 Wischniewskaja 260.  
 Wittig 270.  
 Wolcott 329.  
 Wollan 260.  
 Wonesch 348.  
 Woody 312.  
 Worley 349.  
 Worthington Pump and Machinery Corp. 329.  
 Wrana [357].  
 Wright 301.  
 Würth 348.  
 Wyatt 331.  
 Wyeth Inc. 310.  
 Zaugg 332.  
 Zegers 302.  
 Ziegelmayr 249.  
 Ziegler 260.  
 Zierz 304.  
 Zieseeke 364.  
 Zynga S. A. 318.

Neuerscheinung

Paul Ramdohr

## Die Erzminerale und ihre Verwachsungen

Das zweiteilig angelegte Werk ist als Lehrbuch und Nachschlagewerk für Studierende und Wissenschaftler, vor allen Dingen den Erzfachmann und Erzmikroskopiker gedacht. Der erste, allgemeine Teil behandelt vorwiegend in Form von Einzeldarstellungen die Erzstrukturen und die mögliche Auswertung von Struktur und Mineralbestand zur genetischen Deutung, der zweite, systematische Teil, die Eigenschaften aller Erzminerale. Großen Wert legte der Verfasser auf die Ausstattung mit instruktiven Abbildungen. Über 350 ausgezeichnete Mikroaufnahmen, die bewußt zum großen Teil Objekte ungewöhnlicher Art darstellen, und zahlreiche Zeichnungen sind dem Text eingefügt.

900 Seiten · 1949 · broschiert DM 88,—, geb. DM 93,—  
 (Bestell- und Verlagsnummer: 5011)

Bestellungen an eine Buchhandlung oder an den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.

NEW YORK - AMSTERDAM

LONDON - BRÜSSEL

## Analytica Chimica Acta

INTERNATIONALE ZEITSCHRIFT FÜR ALLE GEBIETE DER  
ANALYTISCHEN CHEMIE

CHEFREDAKTEUR: PAUL-E. WENGER, *Genf*

REDAKTEURE: F. BURRIEL-MARTI, *Madrid*; G. CHARLOT, *Paris*;  
S. CLAESSON, *Upsala*; CL. DUVAL, *Paris*; F. FEIGL, *Rio de Janeiro*;  
L. V. FLAMACHE, *Brüssel*; R. FLATT, *Lausanne*. J. GILLIS, *Ghent*; T. P. HIL-  
DITCH, *Liverpool*; M. JEAN, *Paris*; E. LECLERC, *Liège*; C. J. VAN NIEU-  
WENBURG, *Delft*; A. OKÁČ, *Brno*; H. A. J. PIETERS, *Geleen*; N. STRAF-  
FORD, *Manchester*; A. TISELIUS, *Upsala*; F. WOKES, *London*; J. H. YOE,  
*Charlottesville*.

Erscheint sechsmal jährlich

Bezugspreis: US-Dollar 12.— pro Jahr

---

## Biochimica et Biophysica Acta

INTERNATIONALE ZEITSCHRIFT FÜR BIOCHEMIE UND BIOPHYSIK

REDAKTIONSKOMMISSION:

W. T. ASTBURY, *Leeds*; J. BRACHET, *Brüssel*; A. BRAUNSTEIN, *Moskau*;  
C. F. CORI, *St. Louis*; CL. FROMAGEOT, *Paris*; K. LINDERSTRØM-LANG,  
*Kopenhagen*; H. G. K. WESTENBRINK, *Utrecht*; R. W. G. WYCKOFF, *Bethesda*.

Erscheint zwanglos in Bänden von etwa 650 Seiten

Bezugspreis: US-Dollar 12.— pro Band

Ausführliche Prospekte über beide Zeitschriften erhältlich bei:

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.

118 a Spuistraat, Amsterdam, Holland

# **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-Entsälzung verwenden wir **Wofatit** das den höchsten Ansprüchen genügende Kunsthärzerzeugnis

*Pfeiffer's*

## **HOCHVACUUM- TECHNIK**

ARTHUR PFEIFFER · (16) WETZLAR, 160

Als Fortsetzung der Zeitschrift ARCHIV FÜR METALLKUNDE  
erscheint ab 1. Januar 1950 monatlich:

## **WERKSTOFFE UND KORROSION**

Herausgegeben von Dr. ERICH RABALD, Mannheim, und Oberingenieur WALTHER KÖHLER, Berlin

Umfang jeden Heftes mindestens 48 Seiten DIN A 4.

Preis: viertelj. DM 14,- (zzgl. Porto) Einzelheft DM 5,-

Das „Archiv für Metallkunde“ erschien ab 1946 als Fortsetzung der Zeitschrift „Korrosion und Metallschutz“ (21 Jahrgänge von 1925 bis 1945). Nunmehr soll die Zeitschrift den früheren Aufgabenkreis unter Einbeziehung auch der Nichtmetalle wieder übernehmen. Mit „Werkstoffe und Korrosion“ erhält der Praktiker einen Überblick über das gesamte Gebiet der rationalen Werkstoffanwendung und Korrosionsverhütung.

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM / BERGSTRASSE

## **LIZENZEN**

für chem.-technische Präparate und  
Rohstoffe bietet an:

### **Forschungs-Institut**

gegr. 1923 **Berlin W9** Postfach 75

Für Anzeigen im

### **Chemischen Zentralblatt**

ist die

### **neue Anzeigenpreisliste**

(Januar 1950) erschienen.

*Wir bitten um Anfordernngen!*

**Akademie-Verlag**  
Berlin NW 7

**Verlag Chemie**  
Weinheim/Bergstraße



Höchsten Anforderungen  
an Reinheit und Zuverlässigkeit entsprechen unsere

**Chemikalien**  
**Feinchemikalien**  
**Laborchemikalien**  
**Reagenzien**

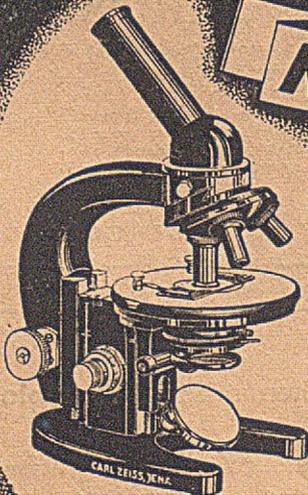
*Emark*

CHEMISCHE FABRIK • DARMSTADT



III

**ZEISS**  
**MIKROSKOPE**



*in bekannter  
Friedensausführung  
wieder  
kurzfristig  
lieferbar!*



OPTIK **CARL ZEISS JENA** V E B

Die Aufgabe von Anzeigen kann sowohl beim Akademie-Verlag, Berlin, als auch beim Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße, erfolgen.