

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 Pflücker

Chefredakteure: Dr. Eugen Klover und Prof. Dr. Maximilian Pflücker

121. Jahrgang

1950



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

Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie	373	H. Angewandte Chemie	443
A ₁ Atombausteine. Atome. Moleküle	375	I. Allgemeine chemische Technologie	443
A ₂ Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie	379	II. Feuerschutz. Rettungswesen	445
A ₃ Thermodynamik. Thermochemie	382	III. Elektrotechnik	445
A ₄ Grenzschichtforschung. Kolloidchemie	383	IV. Wasser. Abwasser	447
A ₅ Strukturforschung	386	V. Anorganische Industrie	448
B. Anorganische Chemie	388	VI. Siliciumchemie. Baustoffe	449
C. Mineralogische und geologische Chemie	390	VII. Agrarkulturchemie. Schädlings- bekämpfung	450
D. Organische Chemie	391	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metall- verarbeitung	451
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie	391	IX. Organische Industrie	457
D ₂ Präparative organ. Chemie. Naturstoffe	396	X. Färberei. Organische Farbstoffe	458
Mono- u. Oligosaccharide. Glykoside ..	417	XI. a) Farben. Anstriche. Lacke. Natur- harze	460
Alkalolide	418	b) Polyplaste (Kunstharze. Plast. Massen)	461
Terpene	—	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata ..	462
Natürliche Farbstoffe	—	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik ..	463
Gallensäuren. Sterine	420	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke	—
Hormone. Vitamine	—	XV. Gärungsindustrie	465
Andere Naturstoffe	421	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	465
D ₃ Makromolekulare Chemie	421	XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungs- mittel. Wachse. Bohnermassen usw. ..	467
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin ..	424	XVIII. a) Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum ..	468
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	424	b) Textilfasern	470
E ₂ Enzymologie. Gärung	425	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle	471
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog.	428	XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel ..	—
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	430	XXI. Leder. Gerbstoffe	479
E ₅ Tierchemie und -physiologie	431	XXII. Leim. Klebstoffe usw.	—
E ₆ Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene	435	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate	—
F. Pharmazie. Desinfektion	437	XXIV. Photographie	480
G. Analyse. Laboratorium	439		
a) Elemente und anorganische Verbindungen	440		
b) Organische Verbindungen	441		
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ..	—		
d) Medizinische und toxikologische Analyse	442		

Bibliographie: 375, 379, 382, 383, 385, 388, 390, 391, 424, 425, 428, 430, 431, 435, 437, 439, 443, 445, 447, 448, 451, 456, 467, 479, 484.

Namenregister

- Adams, A. 454.
Adams, B. 418. 410.
Aeschbacher 469.
Agrosskin [479].
Ahler 403.
Aktiebolaget Sepa-
rator 478.
Albinson 443.
Aldous 428.
Alexander, A. E. 383.
Alexander, E. R.
396. 397.
Allen-Williams 377.
American Cyanamid
Co. 461.
Anderson 427.
Ansh 482.
Apanajew 480.
Appleyard 377.
Arend 455.
Arnold 437.
Artus, v. 474.
Ashmore 472.
Aspegren 475.
Atkinson 471.
Axelrod 428.
- Baler 447.
Baker 462.
Balcke [445].
Band 382.
Bannon 386.
Barclay 435.
Barnes 377.
Barr, F. T. 476.
Barr, W. 453.
Barrett 453.
Barth 390.
Bates 440.
Bauch 424.
Baudler 383.
Baumgärtel 435.
Beattie 394.
Beck 401.
Becker, J. 435.
Becker, M. [435].
Becker, W. 474.
Belcher 440.
Bencze 441.
Bender 445.
Bénézet 464.
Benk 464.
Beranger 476.
Bergmann 445.
Bergwein 464.
Bernstein, Herbert I.
406.
Bernstein, H. J. 393.
Bertagna 427.
Berthler 392.
Bertraut 386.
Bignall 436.
Bingold 433.
Bircher 436.
Birtwell 412.
Bishop 432.
Bloch [379].
Bode [443].
Bohdanecský 422.
Bohon [439].
Boord [424].
Bossert [424].
Bouillot [437].
Brackin 472.
Brada 441.
Brandenberger 433.
Brauer 387.
Braun 466.
Brehme [435].
Breitenbach 422.
Brewer 474.
- Brickwedde [383].
Briggs Filtration Co.
450.
Brischko 465.
British Celanese Ltd.
457.
Broekman jr. 410.
Brode [424].
Brooker 481.
Broome 394.
Brouillard 461.
Brugsch 433. 442.
Brunton 377.
Buchanan 384.
Bullens [456].
Burckhardt [435].
Burden 453.
Burgess 450.
Burke 463.
Burlage [439].
Burt [439].
Byron [379].
- Calbert 447.
Carney 399.
Carroll 432.
Carter 422.
Case 405.
Celechovský 441.
Cerletti 436.
Champagnat 463.
Chan 444.
Chao 441.
Charisius 449.
Choetham 472.
Cherbullez 427.
Claus 378.
Clark 377.
Clarkson 480.
Clauss 459.
Clausens 454.
Cohen, D. 381.
Cohen, G. S. 425.
Coleman 413.
Collins 377.
Colomb 460.
Combs 418.
Comp. Française
Thomson-Hous-
ton 450. 458.
Conn 472.
Coogan 386.
Cooper 427.
Coynor 398.
Credner 432.
Cressman 483.
Crofton 436.
Crosfield, J., & Sons,
Ltd. 468.
Crossley 443.
Crowell-Collier Pu-
blishing Co. 456.
Crowther 410.
Cruckshank 395.
Cruse 389. 441.
Cullity 453.
Curd 406. 409. 410.
412. 414. 416.
Czikel [456].
- Dabrowska 427.
Daigle 473.
Dalley 417.
Dantes 471.
Daudel 439.
Davis, A. R. 462.
Davis, N. C. 425.
Delvaule 379.
Denier 444.
Depisch [437].
Devereux 453.
- Diepschlag [456].
Dijkerman 435.
Dinnerstein 475.
Doncaster [430].
Dougherty 404.
Dow 435.
Drescher-Kaden
[391].
Drobny 389.
Duesberg 433.
Duperier 375.
Dyson 448.
- Edwards 394.
Egerton 476.
Eggenbeger 394.
Eichholtz [437].
Eldelman 434.
Elsenhut 470.
Eldridge 423.
Empresa Nacional
Calvo Sotelo 477.
Epebaum 427.
Epstein 466.
Erdos 396.
Erlenmeyer 386.
Euler, v. 424. 430.
Evans 439.
- Fast 454.
Federal-Mogul Corp.
455.
Féher 388.
Felgenbaum 463.
Felley 402.
Feltzin 453.
Ferry 423.
Fow 393.
Fink 403.
Firth 443.
Fisher 462.
Flammersfeld [379].
Flory 421.
Folzenlogen 420.
François 379.
Frank 386.
Frankenburg [375].
Fraser 479.
Freudenberg [431].
Fricke 387.
Friesen [390].
Früh 459.
Fuchs, v. 478.
- Garside [456].
Garton 446.
Gattefossé 404.
General Aniline &
Film Corp. 482. 484.
General Electric Co.,
Ltd. 456.
Gerlicke 462.
Gernelle 452.
Ghosh 377.
Gibson 380.
Gillum 458.
Gokhale 379.
Goldschmidt 377.
Goldsmith, A. N.
[447].
Goldsmith, H. A. 462.
Goldstein 378.
Gordon, A. H. 440.
Gordon, F. J. 434.
Gottlieb 464.
Govindachari 418.
419.
Graffunder 378.
Graham 406.
Graham [385].
Greger 448. 450.
Gregory [430].
- Grignard [424].
Griztzenko 390.
Gross 394.
Grünwald 473.
Grum-Grishmallo
390.
Gulf Oil Corp. 443.
Gutensohn 471.
Gwan 429.
- Haag 387.
Hägg 386.
Hagen 447.
Hahn, A. 424.
Hahn, H. 387.
Hahn, K. [375].
Hahn, L. 430.
Hall 452.
Hamill 373.
Hanna 377. 378.
Hansen 481.
Harmon 428.
Hartford National
Bank & Trust Co.
447.
Harwood 394.
Hase 454.
Hatcher [375].
Hatem 392.
Haul 441.
Hauser 422.
Hawkins 405.
Haworth 407.
Heal 390.
Hedin 449.
Hellmeyer 436.
Hells 465.
Heller 424.
Hendry 409. 412.
Hereford 375.
Herenuel 455.
Herfeld 479. 480.
Herzberg 429.
Heurtey & Cie.
(Soc. à Responsa-
bilité Limitée) 475.
Heymann 384.
Hilal 381.
Hill 459.
Hillman 398.
Hiltner 378.
Hobbs 394.
Hodgkin 395.
Hodgson 458.
Hoffman 384.
Hoffmann-La Ro-
che Inc. 438.
Hoffmeister 449.
Hoggarth 416.
Holtz 432.
Holzer [428].
Hruda 400.
Hsu 370.
Hu 376.
Huang, S.-S. 375.
Huang, W.-Y. 421.
Hubach 465.
Huber, H. 465.
Huber, O. 377.
Huck 389. 475.
Hübner [451].
Hultsch 461.
Humbel 377.
Hummel 449.
Hund [379]. 387.
Hurd 417.
Huss 388.
- Igolén 464.
Ihsen 451.
Iljinskaja 449.
- Imperial Chemical
Industries Ltd.
438. 457.
International Stan-
dard Electric
Corp. 446.
- Jacobsen 423.
Jantsch 389.
Jayme 469.
Jazwinski 452.
Jedlicka 381.
Jellisejew 390.
Jeng-Tsong 439.
Johnson, H. D. 405.
Johnson, O. H. 399.
Jones 434.
Jordan 430.
Jores [435].
Josephy [424].
Josien 374.
Judajew 431.
Juhola 385.
Jung 433.
- Kachmar 447.
Kämmerer 433.
Kaeb 448.
Kahane 440.
Kaplanskaja 434.
Kaplanski 434.
Karlinger 422.
Karrer 398.
Katzin 377.
Kauzmann 430.
Kö 388.
Kelley 383.
Kenny 409.
Kern [443].
Kesper 439.
Kessler, v. 378.
Kiese 433.
Kilper 469.
King 383.
Kirkwood 378.
Kister 394.
Kleinert 469.
Klamm 388. [390].
[443].
Klempt 475.
Klingner 387.
Klipp 475.
Kobylin 427.
Kodak-Pathé 481.
482. 483.
Koelsch [437].
Koepfli 419.
Koeppé 429.
Kohn 440. 441.
Kollath 434.
Kolling 439.
Kolp 420.
Komarowsky [375].
Koningsberger 421.
Kortüm [383].
Koschkin 448.
Kosolapoff 398.
Kostif 406.
Kouzmine 373.
Kraimer 452.
Král 406.
Krause 461.
Krieble 423.
Krim-Ko-Corp. 466.
Kröller 465.
Kung 421.
Kurnakow 387.
Kuron 450.
- Ladour 445.
Lafleche 470.

Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 7/8

15./22. Februar

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Russell R. Williams jr., William H. Hamill und Robert H. Schuler, *Laboratoriumsübungen in der Kernchemie*. Für ein kernchem. Praktikum kommen als Strahlungsquellen natürliche Strahler, Ndd. aus Rn u. Präpp. der Atomenergie-Kommission in Frage. Aus Ra-Be-Gemischen erhaltene Neutronen werden nach Verlangsamung in H-reichen Medien zu Aktivierungen verwandt. Sie werden am besten von Au, In, Re oder J eingefangen. Dieses gibt z. B. ^{125}J (Halbwertszeit 25 Min.). Andere Elemente müssen vor Stoßzahlungen angereichert werden. — Die Wirkungsweise von GEIGER-Zählern, Aktivitäts-Best. u. Korrekturen für Stoßzahlen, ferner die chem. Anreicherung aus festen Bindungen herausgerissener aktivierter Atome (SZILARD-CHALMERS) u. verschied. Arten des Zerfalls werden erklärt. Als Apparate werden Ra-Be-Neutronenquellen, GEIGER-Zähler, Verstärker, Stoßzahluntersetzter, Zählwerke usw. beschrieben u. empfohlen. (J. chem. Educat. 26. 210—15. 218. April. 310—15. Juni 1949. Notre Dame, Ind., Univ.) BLUMRICH. 6

George A. Scherer, *Radioaktivitätsversuche für die allgemeine Chemie*. Es werden geeignete Unterrichtsverss. mit einfachen Vorrichtungen beschrieben, nämlich die Prüfung radioakt. Proben mit einem behelfsmäßigen Elektroskop, Radioskop, Nebelspur-App. u. photograph. Schwärzung, Unterscheidung von α - u. β -(γ -)Strahlung, sowie Trennung u. Nachw. von U u. ^{234}Th (UX₁). (J. chem. Educat. 26. 111—12. Febr. 1949. Richmond, Ind., Earlham Coll.) BLUMRICH. 6

M. A. Lewitskaja, *Besondere Zonen im Periodischen System*. Vermutungen über Zusammenhänge zwischen Kernaufbau u. Energie der K- u. der Valenzelektronen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 61—63. 1/1. 1949. Woronesh, Staatl. Univ.) KIRSCHSTEIN. 12

Fritz Scheele, *Die Einordnung der Lanthaniden und Actiniden in das Periodische System*. Die Wertigkeitsverhältnisse der mit Ac beginnenden 2. Reihe seltener Erden, in Analogie zu den Lanthaniden Actiniden genannt, werden untersucht. Die Actiniden müßten durch Einbau von 14 5f-Elektronen entstehen; durch die geringe Energiedifferenz zwischen den 5f- u. den 6d-Elektronen, die einen leichten Wechsel der Elektronen zwischen beiden Niveaus möglich macht, lassen sich die Abweichungen bei den Wertigkeiten erklären. Die 5f-Schale (bei den Lanthaniden die 4f-Schale) ist bestrebt, einen der 3 Grenzzustände Keno-, Hemi- u. Holotopie (leere, halb gefüllte u. ganz gefüllte Schale) zu verwirklichen. Ein systemat. Vgl. der Wertigkeiten u. Elektronenbesetzungen von Lanthaniden u. Actiniden ist in Form einer Tabelle aufgestellt. Die Einordnung der beiden Reihen seltener Erden in das period. Syst. wird in Analogie zu den 3 Schwermetallreihen vorgeschlagen. (Z. Naturforsch. 4a. 137—39. Mai 1949. Korbach, Flandernweg 8.) E. REUBER. 12

A. R. Olson und T. R. Simonson, *Über den Einfluß des Salzeffektes auf Ionengleichgewichte*. Vff. untersuchten das Gleichgewicht $\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{++} + \text{H}^+$ in verd. HClO_4 -Lsg. (ca. 0,002 mol.), um ihre vor kurzem aufgestellte Behauptung zu stützen, daß die Verschiebung eines Gleichgewichts zwischen Ionen gleichen Vorzeichens nicht von der Ionenstärke des Lsg. abhängt, sondern von der Konz. u. dem Charakter der Ionen entgegengesetzten Vorzeichens. Die großen Unterschiede im Absorptionsspekt. des Fe^{+++} u. des FeOH^{++} ermöglichen unter Verwendung eines Quarzspektrometers die Erkennung sehr kleiner Konzentrationsänderungen. Durch Zusatz gleicher Normalitäten NaClO_4 u. $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ wird das Gleichgewicht um denselben Betrag verschoben, während bei einem Zusatz beider Salze in der Menge, daß die Ionenstärke dieselbe ist, die Verschiebung durch NaClO_4 sehr viel größer ist. Die Konz. an La betrug ca. 0,003 Mol/Liter. In allen Verss. wuchs die Konz. an Fe^{+++} . Falls sich diese Experimente verallgemeinern lassen, wird eine Überprüfung der DEBYE-HÜCKELschen Näherungsrechnung der Ionenaktivitätskoeffizienten unvermeidbar sein. (J. chem. Physics 17. 348. März 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California.) NIEMITZ. 22

Eug. Kouzmine, *Die Anwendung von Erwärmung durch adiabatische Kompression zur Durchführung einiger chemischer Reaktionen, die bei sehr hoher Temperatur vor sich gehen*. Vf. beschreibt die Entw. von Verff. zur Durchführung von bei sehr hohen Temp.

ablaufenden Rkk. unter Anwendung von Erhitzung durch Kompression u. Abschreckung unter Entspannung am Beispiel der Bldg. nitroser Gase durch direkte Rk. der Bestandteile der Luft. Anschließend werden eigene Verss. des Vf. auf diesem Gebiet sowie die dazu verwendeten App. beschrieben. Neben der obengenannten Rk. untersuchte Vf. noch die Dissoziation von NH_3 , die zur Bldg. anderer N-H-Verbb. führt (Ind. chimique 36. 45–49. März 1949.)

GERHARD GÜNTHER. 28

E. A. Moelwyn-Hughes, *Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Kinetik von Reaktionen zwischen Ionen und polaren Molekülen*. Die Kinetik der Substitutionsrk. $\text{CH}_3\text{Br} + \text{J}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{J} + \text{Br}^-$ u. ihrer Umkehrung wird bei 0, 35 u. 55° in Aceton als Lösungsm. untersucht. Die Konz. des anorgan. Jodids wird dabei durch Titration mit KJ_2 in Ggw. von kaltem Chlf. u. starker HCl bestimmt. W. hat einen verzögernden Einfl. auf die Rkk. u. muß sorgfältig ferngehalten werden. Die Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich etwa 1000mal größer als in hydroxyl. Medien (W. u. Methanol, vgl. C. 1938. II. 2250; 1939. I. 3342), wobei der Stofffaktor (die Aktionskonstante) prakt. ungeändert bleibt. Der Einfl. des Lösungsm. auf die Geschwindigkeit dieser Rkk. zwischen Ionen u. polaren Moll. macht sich also fast ausschließlich in der Aktivierungsenergie bemerkbar. Für die oben hingeschriebene Rk. ist $k = 1,15 \cdot 10^{10} e^{-14340/RT}$, für die Rückrk. = $2,33 \cdot 10^{11} e^{-16150/RT}$ Mol⁻¹ Liter-sec⁻¹, wobei der mögliche Fehler der Aktivierungsenergien im 1. Fall ± 1200 , im 2. Fall ± 1500 cal beträgt. — Die Löslichkeit von KBr in trockenem Aceton, die in die Kinetik eingeht u. für die keine verlässlichen Literaturdaten vorlagen, ergibt sich zu $0,219 \cdot e^{+1055/RT}$ mMol/Liter. (Trans. Faraday Soc. 45. 167–72. Febr. 1949. Cambridge, Univ., Dep. of Phys. Chem.)

REITZ. 28

Marie-Louise Josien, *Einwirkung von Jod auf Silbersulfat in schwefelsaurer Lösung*. Die Ansicht von SSAPOSHNIKOW (Химический Журнал, Серия А. Журнал Общей Химии [Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem.] 7. [1937.] 2879) über das Oxydationsvermögen von schwefelsaurer Silbersulfatlsgg., in die ein Körnchen Jod eingebracht ist, kann Vf. nicht bestätigen. Gibt man zum Filtrat einer mit Jod versetzten schwefelsauren Silbersulfatlsgg. KJ, so wird Jod frei, dessen Menge genau der ursprünglich in Rk. getretenen Jod-Menge entspricht. Dies Ergebnis kann für die Existenz von H_2O_2 sprechen, schließt aber auch nicht die Ggw. von Hypojodit bzw. Jodat aus, da diese ähnlich reagieren. Das Oxydationsvermögen solcher Lsgg. ist unterschiedlich, je nachdem das Jodid vor oder nach der Neutralisation des Reaktionsmediums mit NaHCO_3 zugegeben wird. Es nimmt in neutralem Medium rasch ab, während es in saurem konstant bleibt. KMnO_4 wird durch die oben genannten Lsgg. entfärbt, was auch für die Existenz von H_2O_2 sprechen würde; doch ist das Oxydationsvermögen vor u. nach der Behandlung mit KMnO_4 unverändert geblieben. Vf. ist der Ansicht, daß in schwefelsauren Silbersulfatlsgg. das Jod lediglich zu HJO bzw. HJO_2 umgesetzt wird u. kein H_2O_2 entsteht in Analogie zur Rk. von Jod u. Silberacetat in essigsaurer Lsg., da die erhaltenen Versuchsergebnisse wegen der weitgehenden Ähnlichkeit der Oxydationsrkk. von H_2O_2 u. Hypojodit (Jodat) nicht eindeutig sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 1021–23. 21/3. 1949.)

LINK. 28

M.-L. Josien und D. A. Williams, *Kinetische Untersuchung der Wirkung von Jod auf Silbersulfat*. Frühere Unters. (C. 1937. I. 4596) hatten ergeben, daß die Einw. von J_2 auf wss. Lsgg. lösl. Ag-Salze mit einem Säurerest R nach $\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{AgR} \rightarrow \text{AgJ} + \text{JOH} + \text{HR}(1)$ u. $3\text{HJO} + 2\text{-AgR} \rightarrow \text{HJO}_2 + 2\text{AgJ} + 2\text{HR}(2)$ erfolgt. SSAPOSHNIKOW hatte 1937 auf Grund der oxydierenden Eiggg. der bei der Einw. von J_2 auf Ag_2SO_4 erhaltenen Lsg. auf die Ggw. von H_2O_2 geschlossen. Vff. weisen nach, daß H_2O_2 nicht auftritt: wird die Reaktionslsg. zur Zers. des evtl. vorhandenen H_2O_2 mit KMnO_4 bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, dann findet man — nach Red. des überschüssigen KMnO_4 mit A. — die nach Gleichung (2) berechnete HJO_2 -Menge. KMnO_4 wurde also nicht durch Rk. mit H_2O_2 , sondern zur Oxydation von HJO verbraucht. — Vf. untersuchen ferner die Kinetik der Rk. zwischen J_2 u. Ag_2SO_4 mit u. ohne Zusatz von H_2SO_4 . Für genügend saure Lsgg. wird eine Rk. einfacher Ordnung (Nomenklatur von LETORT C. 1937. II. 1127) gefunden, für neutrale Lsgg. ohne Säurezusatz Rk. doppelter Ordnung. — Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Rkk. sind von der gleichen Größenordnung, wie früher für Ag-Acetat u. Essigsäure gefunden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 547–51. Mai/Juni 1949. Nashville, Tenn., Fisk-Univ.)

L. LORENZ. 28

Marie-Louise Josien und D. A. Williams, *Das pH von Silber-Jod-Lösungen. Sein Einfluß auf den Reaktionsmechanismus einfacher und doppelter Ordnung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen elektrometr. den pH -Wert von wss. J_2 -Lsgg. bei steigendem Zusatz von Ag-Salzlösungen. Bei Ag_2SO_4 wie bei Ag-Acetat nimmt das pH bis zur Beendigung der Rk. $\text{J}_2 + \text{AgR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AgJ} + \text{HJO} + \text{HR}$ ab, bei weiterem Zusatz bleibt das pH im Falle des Ag_2SO_4 konstant (wegen der sauren Rk. des Ag_2SO_4); im Falle des neutral reagierenden Ag-Acetats wächst das pH . Während in sauren Reaktionslsgg. das pH zeitlich

konstant bleibt, nimmt es in neutralen mit der Zeit ab; in gepufferten Lsgg. bleibt es wieder konstant. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rk. bei verschied. p_H werden nach der Meth. der beiden Reaktionsordnungen von LETORT berechnet, Die Zers. von H₂O erfolgt demnach in saurer u. neutraler Lsg. nach verschied. Mechanismus. In gepufferten Lsgg. wird die gleiche Ordnung der Rk. als Funktion der Zeit gefunden wie in den nicht gepufferten Lsgg. als Funktion der Anfangsgeschwindigkeiten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 551—54. Mai/Juni 1949. Nashville Tenn., Fisk.-Univ.)

LOTHAR LORENZ. 28

Ss. S. Roginski, I. I. Tretjakow und A. B. Schechter, *Elektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche von arbeitenden Kontakten*. 1. Mitt. Die Anwendung einer Schattenabdruckmethode zur Untersuchung der Veränderung von Kontakten unter dem Einfluß der zu katalysierenden Reaktion. Vff. besprechen die möglichen Mechanismen der Oberflächenveränderung von Katalysatoren bei heterogenen Rkk. u. weisen auf die Bedeutung solcher Veränderungen zur Klärung des Verlaufs der Katalysatorwrkg. u. der Struktur der akt. Oberfläche hin. Als die beste Meth. für diese Unterss. wird eine elektronenmikroskop. Beobachtung von Abdruckfolien der zu untersuchenden Oberfläche empfohlen. Diese werden erhalten, indem Cr unter einem schrägen Winkel im Vakuum zerstäubt wird. (Журнал Физической Химии [J. Physik. Chem.] 23. 50—56. Jan. 1949. Moskau, Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. FÜNER. 31

W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky and E. K. Rideal, *Advances in Catalysis and related Subjects*, Vol. 1. London: H. K. Lewis and Co. 1948. (XIII + 321 S.)

Karl Hahn und Ludwig Müller, *Physik*. Braunschweig, Berlin, Hamburg: Westermann. 1949. (VIII + 250 S. m. 501 Abb.) 8* = Westermanns Studienhefte. DM 7,80.

William H. Hatcher, *An Introduction to Chemical Science*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons. 1949. (449 S.) \$ 4.—

Robert Livingston, *Physico Chemical Experiments*. New York: Macmillan Co. 1948. (XIII + 207 S. m. 72 Fig. u. 13 Taf.) \$ 3,50.

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.

Su-Shu Huang, *Die Variationsmethode für die kontinuierliche Wellenfunktion eines Elektrons im Feld eines neutralen Atoms*. HULTHEN (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 14. [1944.] Nr. 21) formulierte als erster die Variationsmeth. zur Behandlung des kontinuierlichen Spektr. in der Quantentheorie. Vf. verallgemeinerte das HULTHENSche Prinzip für den Fall der Elektronenstreuung durch ein neutrales Atom. (Physic. Rev. [2] 75. 980—81. 15/3. 1949. Williams Bay, Wiss., Univ. of Chicago, Yerkes Observatory.)

GOTTFRIED. 80

W. W. Wada, *Čerenkov(Tscherenkow)-Strahlungseffekt in der Mesonentheorie*. Vf. wendet in der vorliegenden Arbeit die Idee der ČERENKOV(TSCHERENKOW)-Strahlung auf die Gleichungen eines skalaren Mesons an, in der Hoffnung, einige Beispiele mehrfacher Mesonenzeugung auf phänomenolog. Wege zu erklären. Mesonische ČERENKOV(TSCHERENKOW)Strahlung ist dann zu erwarten, wenn die Quelle des Mesonenfeldes, d. h. das Nucleon, sich mit einer Geschwindigkeit bewegt, welche größer ist als die Phasengeschwindigkeit der Fortpflanzung des Mesonenfeldes selbst. Es werden die entsprechenden Feldgleichungen hergeleitet. (Physic. Rev. [2] 75. 981—82. 15/3. 1949. Ann Arbor, Mich., Univ., Rendall Labor. of Phys.)

GOTTFRIED. 83

Frank I. Hereford, *Die Intensität von schweren ionisierenden durchdringenden Teilchen in 4300 m Höhe*. Gemessen wurde die Leistungsfähigkeit eines Niederdruck-GEIGER-MÜLLER-Zählers für die ionisierende kosm. Strahlung, die verschied. Pb-Dicken in 4300 m Höhe durchdringt. Für Dicken über 100 g/cm² Pb sind Elektronen auszuschließen; der beobachtete Überschuß über die für Mesonen erwartete Leistungsfähigkeit kann schweren, ionisierenden Teilchen zugeschrieben werden. Unter der Annahme, daß diese Protonen sind, ergibt sich aus den Beobachtungen, daß die 17 ± 5% der Strahlung, die 167 g/cm² Pb durchdringen, aus Protonen bestehen. (Physic. Rev. [2] 75. 923—28. 15/3. 1949. Swarthmore, Pa., Franklins Inst., Bartol Research Foundation.) GOTTFRIED. 85

A. Duperier, *Breiteneffekt und Druckniveau der Mesonenbildung*. Aus Betrachtungen über die Mesonenintensität in Seehöhe, die je °C um 0,11% zunimmt, u. über die Mesonenbildung am Äquator u. in mittleren Breiten kommt Vf. zu dem Schluß, daß der beobachtete Breiteneffekt durch das erdmagnet. Feld hervorgerufen wird. (Nature [London] 163. 369—70. 5/3. 1949. London, Birkbeck Coll., Dep. of Phys.)

STEIL. 85

A. Papkow, *Varitronen*. Es wird ein Überblick über wenig bekannte russ. Arbeiten (im wesentlichen von ALICHANJAN u. ALICHANOW) über Messungen der magnet. Ablenkung von Höhenstrahlteilchen gegeben, wobei eine neue Gruppe von Elementarteilchen, die wegen ihrer verschied. M. „Varitronen“ genannt wurden, gefunden wurde.

Mit dem Massenspektrometer u. einer Zählrohr-Koinzidenzapp. mit starkem Permanentmagneten, die eingehend beschrieben wird, wurden geladene Teilchen mit den MM. 100, 110, 140, 150, 180, 200, 210, 250, 260, 330, 350, 500, 650, 660, 900, 950, 2200, 3400, 8000 u. 20000 Elektronenmassen nachgewiesen. Im Gegensatz zu negativen Teilchen ergab sich bei positiven ein deutliches Maximum, das sicher von den Protonen herrührte. Der Zerfall schwerer Varitronen (Lebensdauer mindestens 10^{-8} Sek.) in leichte wird als wahrscheinlich angesehen. (Physikal. Bl. 5. 206—10. 1949. Heidelberg, KWI.)

E. REUBER. 85

K. N. Hsu und T. M. Hu, *Streuung von energiereichen Neutronen durch Protonen mit nichtzentraler Wechselwirkung*. CAMAC u. BETHE (C. 1949. II. 1155) haben gezeigt, daß mit einer rein zentralen Wechselwrg. vom kugelförmigen Schwellentyp sowohl die winkelmäßige Verteilung als auch der totale Wirkungsquerschnitt für 80 MeV-Neutronen richtig vorhergesagt werden kann, wenn man den Bereich zu $2,0 \cdot 10^{-13}$ cm annimmt. Nimmt man eine nichtzentrale Wechselwrg. des kugelförmigen Schwellentyps an, dann wird gefunden, daß die beobachtete winkelmäßige Verteilung angenähert reproduziert werden kann, wenn eine reine Austausch-Rk. benutzt wird, u. daß der totale Wirkungsquerschnitt viel größer ist als der empir. Wert. Bei diesen Rechnungen wurde als Bereich $2,8 \cdot 10^{-13}$ cm angenommen. Vff. berichten in der vorliegenden Arbeit über ähnliche Rechnungen für 83 MeV-Neutronen mit Wechselwirkung vom YUKAWA-Schwellentyp u. exponentiellen Schwellentyp. Die Rechnungen ergaben, daß die winkelmäßige Verteilung sich beträchtlich mit der Form der Potentialschwelle ändert. Aus vorläufigen Berichten über gemessene winkelmäßige Verteilung folgt, daß die YUKAWA-Schwelle mit symm. Wechselwrg. besser die empir. Resultate wiedergibt als die beiden anderen Formen der Wechselwirkung. (Physic. Rev. [2] 75. 987—88. 15/3. 1949. London, Univ. College.)

GOTTFRIED. 100

Robert R. Meijer, *Über die Absorption von langsamen Neutronen durch Rhodium*. Mit einem Neutronengeschwindigkeitsspektrometer wurde die Absorption von Neutronen in Rh in Abhängigkeit von ihrer Flugzeit — $4,0$ — $1090 \mu\text{Sek/m}$ — entsprechend einem Energiebereich von $0,0044$ — 330 eV untersucht. Es wurde nur eine Resonanz bei einer Energie von $1,21 \pm 0,02$ eV beobachtet. Es handelt sich nun darum, den Wirkungsquerschnitt aus der gemessenen Durchlässigkeit festzulegen, um die Parameterwerte in der BREIT-WIGNERSchen Einniveauformel zu erhalten. Die Formel lautet: $\sigma_a(E) = [\text{Er}/E]^{1/2} [\sigma_r / (1 + (4/I^2)(E - E_r)^2)]$, wobei $\sigma_a(E)$ den Absorptionsquerschnitt für Neutronen der Energie E , σ_r den Wirkungsquerschnitt bei der Resonanz, E_r die Resonanzenergie u. I die Breite des Resonanzniveaus bedeuten. Für eine Resonanzenergie von $1,21$ eV erhält man für den Wirkungsquerschnitt bei der Resonanz (σ_r) 2750 ± 200 barns u. $0,21 \pm 0,01$ eV für die Niveaubreite I . Der Koeff. des $1/v$ -Terms ist $0,295 \pm 0,005$ barns/ $\mu\text{Sek/m}$ u. der konstante Term 6 ± 2 barns. Als mittlerer Wert für die Stärke der Resonanz ergab sich ein Wert von 117 ± 8 barn \cdot eV². Der Resonanzquerschnitt aus Messungen der Selbstabsorption wurde zu 3120 ± 50 barns gefunden in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Spektromettermessungen. (Physic. Rev. [2] 75. 773—81. 1/3. 1949. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

GOTTFRIED. 100

Anne N. Phillips, Louis Rosen und R. F. Taschek, *Obere Grenzen der Zerfallswirkungsquerschnitte von Wismut, Blei, Quecksilber, Gold, Iridium und Wolfram für 14 MeV-Neutronen*. Mittels einer photograph. Technik wurden die Zerfallswirkungsquerschnitte von Bi, Pb, Hg, Au, Is u. W beim Beschießen mit 14 MeV-Neutronen untersucht. Die Zerfallsspuren in photograph. Emulsionen, die in Kontakt mit einer dünneren Folie des zu untersuchenden Metalls bzw. mit einer dünnen Folie von ²³⁸U waren, wurden miteinander verglichen. Beide Emulsionen wurden gleichzeitig demselben Neutronenfluß ausgesetzt. Die Neutronenquelle war der VAN DE GRAAF-Generator von Los Alamos unter Benutzung der Rk. T(d, n)⁴He. Es entstanden etwa $5 \cdot 10^8$ Neutronen pro Sek.; die gesamte Energiebreite betrug etwa 500 keV bei 14 MeV-Neutronenenergie. In der Emulsion, die mit Pb in Kontakt war, wurden zwei Zerfallsspuren beobachtet; in jeder der Emulsionen, die in Kontakt mit Bi, Hg u. Au waren, wurde je eine Spur festgestellt wurde. Da nach der spektroskop. Analyse die untersuchten Metalle weniger als 0,01% U enthielten, aber noch geringere Mengen U die Spuren hervorrufen könnten, sind die Ergebnisse der Analyse nicht ganz zwingend. Es ist infolgedessen nur möglich, eine obere Grenze für den Zerfallswirkungsquerschnitt anzugeben. Folgende Werte werden angegeben: Bi $\leq 1,4 \cdot 10^{-29}$, ²⁰⁴Pb $\leq 1,3 \cdot 10^{-27}$, ²⁰⁶Pb $\leq 8,2 \cdot 10^{-29}$, ²⁰⁷Pb $8,6 \cdot 10^{-29}$, ²⁰⁸Pb $\leq 3,7 \cdot 10^{-28}$, Hg $\leq 6,7 \cdot 10^{-30}$, Au $\leq 1,2 \cdot 10^{-29}$, Ir $\leq 1,5 \cdot 10^{-29}$ u. W $\leq 1,2 \cdot 10^{-29}$. (Physic. Rev. [2] 75. 919—22. 15/3. 1949. Los Alamos, New Mexico, Los Alamos Scientific Labor.)

GOTTFRIED. 103

Kai Siegbahn und Amal Ghosh, *Zerfall von ⁶⁵Ni*. Der Zerfall des ⁶⁵Ni wurde untersucht durch Analyse des β - u. γ -Spektr. sowie durch $\beta\gamma$ - u. $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessungen. Das β -Spektr. ist komplex u. besteht aus drei Komponenten mit den Energien 2,10, 1,01, 0,60 MeV. Das γ -Spektr. wurde durch Unters. des Photoeffekts der γ -Strahlen in Pb erhalten; es besteht aus drei Komponenten mit den Energien 1,49, 1,12 u. 0,37 MeV. Messungen der $\beta\gamma$ -Koinzidenzen ergaben pro β -Teilchen den Wert $(5,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$. Beobachtet wurde außerdem noch ein sehr schwacher $\gamma\gamma$ -Koinzidenzeffekt; sein Wert pro γ -Quant beträgt $(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$. Die niedrige $\beta\gamma$ -Koinzidenzgeschwindigkeit pro β -Teilchen zeigt an, daß nicht allen β -Komponenten eine γ -Umwandlung folgt. Die härteste β -Komponente entspricht einem direkten Übergang zum Grundzustand; die zwei anderen β -Komponenten sind von drei γ -Quanten begleitet. Für $C_{\beta\gamma}/N_{\beta}$ errechnet sich ein Wert von $6,6 \cdot 10^{-4}$ gegenüber dem experimentellen Wert von $5,7 \cdot 10^{-4}$. Alle drei γ -Komponenten folgen den beiden weicheren β -Komponenten, woraus die Gegenwart einer Kaskade u. eines „cross-over“-Übergangs hervorgeht. Die härteste γ -Komponente folgt natürlich der weichsten β -Komponente; die Summe der zwei weicheren γ -Komponenten hat dieselbe Energie wie die der härtesten Komponente. Dies läßt einen Kaskadenübergang dieser zwei Quanten von den schwächsten β -Komponenten vermuten. Das Zerfallschema ist zeichner. wiedergegeben. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A. 36. Nr. 19. 1—11. 9/5. 1949.)
GOTTFRIED. 103

R. M. Steffen, O. Huber und F. Humbel, *Innere Konversion der γ -Strahlung und Röntgenstrahlung beim K-Einfang schwerer Atomkerne*. Die Strahlungen der Au-Isotopen mit den Massenzahlen 194, 195, 196 u. 198, die durch (p, n) Rkk. aus Pt erhalten worden sind, werden mit Hilfe spektrometr. Verf. u. techn. Koinzidenzen untersucht. Dabei ergeben sich vollständige Zerfallsbilder; alle 4 Au-Isotope zerfallen beim K-Einfang; im Fall des ¹⁹⁰Au u. ¹⁹⁸Au ist der Zerfall von β' -Emission begleitet. Die Koeff. α_K u. α_L der inneren Konversion der verschied. γ -Strahlungen werden sorgfältig gemessen; daraus wird die Multipol-Eig. der Umwandlungen abgeleitet. Durch Messung der Ausbeuten an AUGER-Elektronen, die den K-Einfang im Pt begleiten, werden die Koeff. der inneren Konversion für die Röntgenstrahlung bestimmt u. in quantitativer Übereinstimmung mit der von MASSEY u. BURHOP entwickelten Relativitätstheorie gefunden. (Helv. physica Acta 22. 167—224. 20/4. 1949. Zürich, TH.)
WESLY. 103

Q. van Winkle, R. G. Larson und Leonard I. Katzin, *Die Halbwertszeit von ²³¹Pa*. Wegen der bei indirekten Bestimmungen aufgetretenen Unstimmigkeiten zählten Vff. die von zwei Pa₂O₅-Proben (0,72 bzw. 2,86 mg) emittierten α -Strahlen u. kamen so auf eine Halbwertszeit von 34300 ± 300 Jahren. Die Differenz zwischen diesem Wert u. den früheren Ergebnissen anderer Autoren wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2585—86. Juli 1949. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor, Chem. Div.)
KIRSCHSTEIN. 103

D. C. Brunton und G. C. Hanna, *Energien der Zerfallsbruchstücke in ²³⁸U und ²³³U*. Die Zerfallsquelle bestand aus einem dünnen Kolloidiumfilm von $\sim 14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, der $3\text{—}5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ U gelöst enthält. Die Neutronenquelle war die therm. Säule des Chalk River Pile. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. (Physic. Rev. [2] 75. 990—91. 15/3. 1949. Chalk River, Ontario, Nat. Res. Council of Canada, Chalk River Labor.)
GOTTFRIED. 104

Bertrand Goldschmidt, *Die Rolle der Chemie auf dem Gebiet der Atomenergie*. Ausgehend von der Beschreibung der Uranspaltung behandelt Vf. die Aufgaben chem. Art bei der Reindarst. von U, bei der Analyse, beim Betrieb von Piles u. bei der Trennung der Spaltprodukte. Abschließend wird ein Ausblick auf die mögliche Verwertbarkeit der Atomenergie gegeben. (Chim. et Ind. 61. 449—56. Mai 1949. Commissariat de l'Énergie Atomique.)
KIRSCHSTEIN. 104

S. W. Barnes, A. F. Clark, G. B. Collins, C. I. Oxley, R. L. McCreary, J. B. Platt und S. N. VanVoorhees, *Bemerkung über das Rochester-Cyclotron*. Kurze Beschreibung des in der Univ. von Rochester neu aufgestellten Cyclotrons. (Physic. Rev. [2] 75. 983. 15/3. 1949. Rochester. N. Y., Univ., Dep. of Phys.)
GOTTFRIED. 112

D. J. Allen-Williams und R. K. Appleyard, *Einige Berechnungen über die γ -Strahldosis, die durch ein 14 MeV-Betasynchrotron mit einem innen eingebauten Zielobjekt erzeugt wird*. Es werden Beziehungen zwischen der Dosis, die durch einen γ -Strahl aus einem Betasynchrotron in Freiheit gesetzt wird, u. dem mittleren Elektronenstrom, der auf das Zielobjekt auftrifft, abgeleitet. Der Vgl. mit dem Experiment zeigt, daß der mehrfache Durchgang von Elektronen durch das Zielobjekt eine wesentliche Rolle bei der Erzeugung des γ -Strahles spielt. Einige damit verbundene Effekte werden diskutiert. (Proc. Cambridge philos. Soc. 45. 305—10. April 1949. Cambridge, Univ., Dep. of Radiotherapeutics.)
O. ECKERT. 112

W. Graffunder, *Die Entwicklung des linearen Accelerators*. Der Leistungsbedarf eines linearen Hochfrequenz-Elektronenbeschleunigers wird diskutiert; behandelt werden: 1. Elektronenbeschleunigung in Einzelresonatoren mit so geringer Koppelung, daß die Schwingungen darin unabhängig voneinander erfolgen. Der Einzelresonator kann dabei die Form einer zylindr. Dose oder andere dosenähnliche Formen, Kugelform oder Doppelkonusform besitzen. 2. Elektronenbeschleunigung in hintereinander geschalteten kürzeren Stücken von Wellenleitern mit stehenden Wellen. Sämtliche Konstruktionen fordern die gleiche Größenordnung an Hochfrequenzleistung, die für 10^8 eV bei 10^7 — 10^9 Watt liegt. Das gleiche gilt nach Literaturangaben auch für den „belasteten“ Wellenleiter, der zwischen den betrachteten Grenzfällen liegt. Die Vor- u. Nachteile der einzelnen Konstruktionen u. einige weitere mit dem Linearbeschleuniger verknüpfte Probleme werden kurz erörtert. (Helv. physica Acta. 22. 233—60. 30/6. 1949. Fribourg.) REITZ. 112

Hans Goldstein, *Ein einfacher Zählrohrverstärker*. Angabe von Schaltbildern zweier, einander ähnlicher Verstärker, die zur Stoßverbreiterung der Zählrohrimpulse dienen. (Z. angew. Physik 1. 329—30. März 1949. Frankfurt a. M., KWI für Biophysik.) KIRSCHSTEIN. 112

G. C. Hanna, D. H. W. Kirkwood und B. Pontecorvo, *Proportionalzähler mit hoher Vervielfachung zur Energiemessung*. Beschreibung der Zählrohre, ihrer Arbeitsweise u. ihrer Leistungsfähigkeit. (Physic. Rev. [2] 75. 935—86. 15/3. 1949. Chalk River, Ontario, Research Council of Canada, Chalk River Labor.) GOTTFRIED. 112

W. A. Hiltner, *Die Polarisation der Strahlung entfernter Sterne durch den interstellaren Raum*. Die kontinuierliche Strahlung alter Sterne soll nach CHANDRASEKHAR polarisiert sein. Diese Polarisation kann nur an Doppelsternen untersucht werden, wenn einer von diesen jüngeren Alters u. größer ist u. den älteren Stern teilweise verdeckt. Die den älteren Stern umgebende Elektronenwolke soll an der vom Stern ausgehenden kontinuierlichen Strahlung eine Polarisation bis zu 11% hervorrufen. Bei der Beobachtung wird dieser Effekt z. T. von der Strahlung des Begleiters verdeckt, so daß geringere Werte gefunden werden. Aus verschied. Beobachtungen schließt Vf., daß die gemessene Polarisation ihren Ursprung nicht in der Sternatmosphäre, sondern im interstellaren Raum hat. (Nature [London] 163. 283. 19/2. 1949. Yerkes Observ., Univ. of Chicago.) ROEDEB. 113

W. J. Claas, *Die Teilfunktion für die Elemente in der Sonnenatmosphäre*. Vf. behandelt zunächst eingehend den Einfl. von Störungen, die durch Ionen oder durch neutrale Atome vor allem in den äußeren Schichten der Sternatmosphäre mit ihrer relativ geringen Ionisation bewirkt werden können. Der Einfl. der ersteren ist wesentlich stärker als der neutraler H-Atome. Sodann wird für sämtliche Elemente in atomarem u. einfach ionisiertem Zustand die für die Anwendung des BOLTZMANN-SAHASchen Gesetzes benötigte Teilfunktion u für verschied. Temperaturschichten berechnet. Diese wird in 2 Summanden u_0 u. u_1 zerlegt; u_0 erfaßt die dem exponentiellen Verteilungsgesetz folgenden tieferen Elektronenterme, u_1 die wasserstoffähnlichen. Es zeigt sich, daß für die Ionen sämtlicher Elemente infolge ihrer hohen Ionisationspotentiale u_1 vernachlässigbar gering ist, so daß $u = u_0$ wird. Dasselbe ist der Fall bei neutralen Atomen mit Ionisationspotentialen von mehr als 8 V. Dagegen wird für die Atome der leicht ionisierbaren Alkalimetalle u. Ba u_1 von Bedeutung. Beim Vordringen zu tieferen Schichten der Sonnenatmosphäre führt die zunehmende Temp. eine stärkere Anregung der höheren Elektronenterme herbei, u. der gleichfalls ansteigende Elektronendruck löst den entgegengesetzten Effekt aus. Nur bei den Alkalimetallen u. bei Ba spielt der Druckeinfl. die Hauptrolle, u. u_1 steigt nach anfänglichem Abfall wieder an. Da u_0 nur temperaturabhängig ist, gelten die gewonnenen u_0 -Werte gleichzeitig für alle Sternatmosphären, u_1 u. u dagegen wegen der Druckabhängigkeit, welche von Stern zu Stern verschieden ist, nur für die Sonnenatmosphäre. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 518—25. Mai 1949.) WALTER SCHULZE. 113

Victor von Keussler, *Über Wellenlängenänderung in den H I- und He I-ähnlichen Spektren infolge der elektromagnetischen Verschiebung des Grundterms*. Die genaue Ausmessung der Wellenlängen der H- u. He-ähnlichen Spektren der Elemente der 1. Reihe des period. Syst. bis zur 7. Ionisierungsstufe wird durch das Fehlen von Bezugslinien erschwert. Deswegen wurden die Linien der H I-ähnlichen Spektren nach der SOMMERFELD-UNSÖLD-DIRACschen Theorie berechnet u. als Normale zur Ausmessung der anderen Linien benutzt. Einige wenige Linien wurden in höheren Ordnungen gemessen, bezogen auf die C-, N-, O-Normallinien, die interferometr. an Fe-Normallinien angeschlossen wurden. Es ergaben sich Wellenlängenabweichungen zwischen den experimentellen u. theoret. Werten, die von BETHE (C. 1948. II. 463) durch eine elektromagnet. Termverschiebung erklärt wurden. Die nach BETHE berechneten Ver-

schiebungen sind in Übereinstimmung mit den beobachteten Frequenzdifferenzen. (Z. Naturforsch. 4a. 158. Mai 1949. Freiburg i. Br., Fraunhofer Inst.) E. REUBER. 114

Jean Laval, *Selective Reflexion von Röntgenstrahlen an den Fronten der elastischen Wellen und Frequenz der Schwingungen*. 1. Mathemat. Ableitung der selektiven Reflexion von Röntgenstrahlen in Kristallen an den Fronten der elast. Wellen (vgl. auch C. 1944. II. 3; 1943. II. 987). 2. Skizzierung der Streuung der Röntgenstrahlen in Kristallen durch die therm. Bewegung (Beispiel: *Sylvinkristall*). Fällt die Richtung des Streulichtes im reziproken Gitter nahe mit einem Gitterknoten zusammen, so rührt der Hauptanteil der Streustrahlung von den akust. Schwingungen her, deren Struktur Faktoren dann bes. groß sind, so daß Frequenz u. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der akust. Schwingungen auf diese Weise ermittelt werden können. Allg. ist verglichen mit der Messung des RAMAN-Effektes die Genauigkeit bei Messung der Röntgenstrahlenstreuung geringer, da man auf photometr. (Ionisationskammer-) Messungen angewiesen ist. Während jedoch im RAMAN-Effekt nur ein durch die Wellenlänge des Primärlichtes bestimmter Bruchteil der Eigenschwingungen in Erscheinung tritt, kann man hoffen, aus der Röntgenstrahlenstreuung die Frequenzen sämtlicher Schwingungen zu erhalten. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 16—19. Jan./Febr. 1949.) REITZ. 116

Bhaskar Gangadhar Gokhale, *Über die Breite der Röntgenlinien*. Die meisten Messungen der Breite der Röntgenlinien sind mit dem Doppelkristallspektrometer gemacht worden, dessen Auflösungsvermögen dem von photograph. registrierenden Anordnungen theoret. überlegen ist. Trotzdem erhält Vf. in Übereinstimmung mit anderen Autoren mit photograph. Registrierung bessere Resultate. Es wurde ein Spektrograph mit gebogenem Kristall (Glimmer, $r = 1$ m, 3. Ordnung, Dispersion $2,8 \cdot X/mm$) verwendet. Folgende Werte wurden erhalten: $MoK\alpha_1$ ($0,27 \pm 0,01$) X; $MoK\alpha_2$ ($0,30 \pm 0,01$) X. Die mit dem Doppelkristallspektrometer erhaltenen Werte sind 0,29 bzw. 0,32 X. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 228. 169—70. 10/1. 1949.) FAESSLER. 116

Marie-Louise Delwaulle und Félix François, *Zusammenfassende Untersuchung der Ramanspektren der Phosphor-, Phosphoroxy- und Phosphorthiohalogenide*. (Vgl. auch DELWAULLE, C. 1947. 971; DELWAULLE u. FRANÇOIS, C. 1947. 1069; 1949. I. 567 u. frühere Arbeiten.) Zusammenfassende Darst. der früheren Unterss. der RAMAN-Spektren der gemischten Halogenide der genannten Typen. Die den Spektren jeweils gemeinsamen Linien werden aufgesucht u. die Abhängigkeiten der Frequenzen von den Substituenten diskutiert. In den Spektren der Phosphoroxy- u. Phosphorthioverb. existiert je eine leicht verfolgbare Frequenz, die die semipolaren Valenzbindungen $P \rightarrow O$ bzw. $P \rightarrow S$ charakterisiert u. von Frequenzen der P -Halogen-Bindung bei ähnlichen At.-Gewichten des Halogens (F bzw. Cl) deutlich verschieden ist. In den Deformationsschwingungen sowie in bestimmten Valenzschwingungen dagegen spielen O u. S eine analoge Rolle wie F u. Cl. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 87—97. März/April 1949. Lille, Fac. des Sci.) REITZ. 120

A. C. Menzies und J. Skinner, *Die polarisierte Ramanstreuung in den Bromiden von Natrium und Rubidium*. Fortsetzung früherer Unterss. an NaCl, KCl u. KBr (vgl. J. Physique Radium [8] 9. [1943.] 93), bei denen sich gewisse Unterschiede zwischen den Spektren der einzelnen Salze ergeben hatten. Die jetzt untersuchten Salze sind so ausgesucht, daß das Massenverhältnis der beiden Ionen einmal möglichst nahe an 1 liegt, im anderen Falle stark von 1 verschieden ist. Es kann bestätigt werden, daß das Massenverhältnis der Ionen einen großen Einfl. auf das Spekt. 2. Ordnung bei den Alkalihalogeniden besitzt; nur bei von 1 abweichenden Verhältnissen tritt auf dem polarisierten Untergrund zusätzlich ein starkes depolarisiertes Maximum auf. Zur Erklärung kann die BORNSche Gittertheorie herangezogen werden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 60—61. 1 Tafel. März/April 1949.) REITZ. 120

Werner Bloch, *Moderne Physik. Eine Einführung in die Gedanken der Relativitäts- u. Quantentheorie*. Berlin: Dreilinden-Verl. 1949. (224 S. m; 64 Abb. i. Text sowie erklärenden u. geschichtlichen Anhängen.) 8^e DM 10,80.

F. Hund, *Wirkungsquantum und Naturbeschreibung*. Vortr., geh. i. d. Gedenkfeier f. Max Planck am Leibniztag, 1. Juli 1948. Berlin: Akademieg-Verl. 1949. (18 S.) 8^e = Deutsche Akad. d. Wissenschaften zu Berlin. Vorträge u. Schriften. H. 35. DM 2,50.

Josef Matatauch und Arnold Flammerfeld, *Isotopenbericht. Tabellarische Übersicht der Eigenschaften der Atomkerne, soweit bis Ende 1948 bekannt*. Tübingen: Zeitschrift für Naturforschung. 1949. (243 S.) 4^e = Zeitschrift für Naturforschung. Sonderh. DM 30,—.

James R. Newman and S. Miller Byron, *Control of Atomic Energy*. New York and London: McGraw-Hill Book Co. 1949. (434 S.) s 30,—.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

John Lamb und A. Turney, *Die dielektrischen Eigenschaften von Eis bei 1,25 cm Wellenlänge*. Messungen der DE. u. des $\tan \delta$ von Eis bei Temp. von 0° bis -195° u. $\lambda = 1,25$ cm mittels eines zylindr. H_{01} -Hohlraumresonators ergaben: Die DE. hat im

ganzen Temperaturbereich konstant den Wert $\epsilon' = 3,18 \pm 2\%$, in Übereinstimmung mit dem früher (LAMB, C. 1946. I. 299) für $\lambda = 3$ cm gefundenen Wert $\epsilon' = 3,17$, $\text{tg } \delta$ ist etwas kleiner als bei $\lambda = 3$ cm, steigt von -185° bis -20° annähernd linear mit der Temp. an u. nimmt bei Annäherung an den F. immer steiler zu. Vff. schließen aus diesen Ergebnissen, daß der Unterschied zwischen ϵ' u. $n^2 = 1,72$ nicht auf Dipolorientierungspolarisation zurückgeführt werden kann. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 272—73. 1/4. 1949. London, Imperial Coll., Electr. Eng. Department.) W. MAIER. 131

Shepard Roberts, *Dielektrizitätskonstante von Bariumtitanat bei hohen Temperaturen*. Die DE. von BaTiO_3 bei Temp. oberhalb des CURIE-Punktes (120°) wird genau wiedergegeben durch das CURIE-WEISSsche Gesetz $K = C/(T - T_e)$, wobei C u. T_e Parameter bedeuten, die passend gewählt werden müssen, um die experimentellen Daten zu befriedigen; T ist die Temperatur. Von MASON u. MATTHIAS (C. 1949. II. 1269) wurde die Konstante K_0 in die obige Gleichung eingeführt, die die DE. von BaTiO_3 bei extrem hohen oder extrem tiefen Temp. darstellt. Die Gleichung lautet dann $K = K_0 + C/(T - T_e)$. Für K_0 wird ein Wert von 350 angegeben, da die DE. von BaTiO_3 diesen Wert in der Nähe des absol. Nullpunktes erreicht. Vff. bestimmte K bis zu Temp. von 350° mit einer Frequenz von 1 MHz mit dem Zweck, K_0 direkt zu ermitteln. Man kann abschätzen, daß K_0 kleiner als 10 sein muß, ein Wert, welcher im Vgl. zu der bei gewöhnlichen Temp. gemessenen DE. zu vernachlässigen ist. Die erste Gleichung wird demnach vollkommen durch die experimentellen Ergebnisse oberhalb 150° erfüllt. Für Temp. in der Nähe des CURIE-Punktes treten Abweichungen auf, die durch keine der beiden Gleichungen richtig wiedergegeben werden. (Physic. Rev. [2] 75. 989—90. 15/3. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Research Labor.) GOTTFRIED. 131

H. F. Mataré, *Statistische Schwankungen in Halbleitern*. Auf Grund der Analogie zwischen Randschicht u. Diode wird ein Gesetz für die statist. Schwankungen in einem Halbleiter im stat. Fall aufgestellt. (Z. Naturforsch. 4a. 275—83. Juli 1949. Vauresson [Seine et Oise], 8 rue Allouard.) SCHOENECK. 135

A. F. Gibson, *Optische Sensibilisation von Bleisulfidschichten, die in Abwesenheit von Sauerstoff hergestellt wurden*. Wurde die Schicht auf einer Oberfläche der Temp. 100° niedergeschlagen, so war sie im allg. nicht lichtempfindlich; sie war es aber, wenn während des Aufdampfens die Temp. der Oberfläche 90° K betrug u. sichtbares Licht hoher Intensität einstrahlte. Die Photoempfindlichkeit wurde in Einheiten $\Delta R/R$ ($R =$ Zellenwiderstand) bei $\lambda = 1,2 \mu$ gemessen u. mit der Dunkelleitfähigkeit während der Sensibilisierung verglichen. Beide sind Funktionen des Prod. (Intensität des sensibilisierenden Lichts \times Zeit.) u. die Leitfähigkeit kann durch die Gleichung beschrieben werden: $\sigma = \sigma_0 + c \log(I \cdot t + 1)$. Die Zellenempfindlichkeit zeigt bei der Sensibilisierung ein Maximum, das aber nicht mit einem maximalen Widerstand bei unbelichteter Zelle zusammenfällt. Die Zeitkonstante der Zelle (Zeit, in der die Stärke eines Signals auf $1/e$ des ursprünglichen Werts abfällt) geht ungefähr gleichzeitig mit der Empfindlichkeit durch ein Maximum. Die spektrale Empfindlichkeit schreitet bei der Sensibilisierung zu längeren Wellenlängen fort. Das Spektr., in dem die Zelle empfindlich ist, ähnelt sehr dem Photoleitfähigkeitsspektr. des freien Schwefels. (Nature [London] 163. 321—22. 26/2. 1949. Great Malvern, Worcs., Telecommunic. Res. Establ., Phys. Dep.) ROEDER. 135

C. J. Milner und B. N. Watts, *Photoleitfähigkeitszellen aus Bleiselenid*. PbSe-Zellen sind PbS-Zellen u. reinen therm. Infrarotdetektoren im Bereich 3—4 μ überlegen. Vff. beschreiben ein chem. Verf. zur Herst. von PbSe-Zellen, das SOMMER in Deutschland ausgearbeitet hatte. Die Empfindlichkeit dieser PbSe-Zellen bei Kühlung mit fl. Luft ist so groß, daß noch ein Signal von $5 \cdot 10^{-9}$ Watt/ mm^2 registriert werden kann. Das Empfindlichkeitsmaximum liegt bei 3,7 μ , die Halbwertsbreite erstreckt sich von 1—4,6 μ . (Nature [London] 163. 322. 26/2. 1949. Rugby, Brit. Thomson-Houston Co., Res. Labor.) ROEDER. 135

Marguerite Quintin, *Leitfähigkeitsuntersuchung bei der Fällung von Cadmiumsulfat-Lösung*. Bei der Fällung des Cd mit NaOH aus seinen Salzen entsteht weder das Hydroxyd, noch ein bas. Salz, sondern, wie bereits früher gezeigt, (C. 1948. II. 683 u. 1949. I. 662), ein disperses Syst. aus Teilchen der Zus. $[\text{Cd}(\text{OH})_2]_p \text{Cd}_q$, wobei der Faktor $n = (p + q)/2p$ von den experimentellen Bedingungen, bes. von der Reaktionsdauer, abhängig ist. Um diese Ansicht zu prüfen, wurde die Leitfähigkeit während der Fällung gemessen. Es zeigt sich, daß die experimentelle Leitfähigkeitskurve eine andere ist als die theoret., unter der Annahme der Bldg. von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ berechnete Kurve. Das Verhältnis $n = (\text{Cd}^{++})/(\text{OH}^-)$ im Nd. läßt sich mit einiger Genauigkeit aus den Leitfähigkeitsdaten errechnen u. liefert mit $n = 0,615$ bei 0,02n Lsg. u. $n = 0,704$ bei 0,2n Lsg. Werte, die über den ganzen Verlauf der Nd.-Bldg. gut konstant u. von derselben Größenordnung sind, wie sie seinerzeit elektrometr. gefunden wurden. (C. R. behd. Séances Acad. Sci. 228. 1020—21. 21/3. 1949.) NIEMITZ. 135

Karl Steiner, *Eine magnetische Erscheinung beim Eintritt der Supraleitung*. Es wird über Vers. berichtet, bei denen ein Supraleiter sich in einem äußeren Magnetfeld befindet u. gleichzeitig von einem elektr. Strom hinreichender Stärke durchflossen wird. Unter diesen Bedingungen wird nicht nur der MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt beobachtet, sondern (bei etwas höherer Temp.) noch eine magnet. Induktionsänderung von entgegengesetztem (paramagnet.) Vorzeichen, die aber erst von einer bestimmten Mindeststromstärke an auftritt. Letztere hängt vom Material u. von der magnet. Feldstärke ab. Die Erscheinung konnte sowohl in einem longitudinalen, als auch in einem transversal-zirkularen Magnetfeld — auf die Stromrichtung bezogen — nachgewiesen werden. Auf einen möglichen Zusammenhang mit dem Vorhandensein von p-Elektronen in den äußeren Schalen des Atoms wird hingewiesen. (Z. Naturforsch. 4a, 271—75. Juli 1949. Tübingen, Karlsruh. 7.)

SCHOENECK. 136

O. M. M. Hilal und S. Sugden, *Die magnetischen Suszeptibilitäten von seltenen Erden*.

1. Mitt. *Yttrium*. Das Rohmaterial für die Trennung von Y war ein Gadolinit aus Norwegen. Die Trennung geschah durch fraktionierte Kristallisation des Bromats, bis die ersten Fraktionen nur noch schwach Ho, die Endfraktionen nur noch schwach Er enthielten. Da die Bromatmeth. nur sehr langsam Y_2O_3 von den anderen seltenen Erden trennt, wurde die weitere Trennung durch fraktionierte Fällung des Hydroxyds durch Ammoniak im Luftstrom durchgeführt. Die Reinheit der anfallenden Fraktionen wurde laufend durch magnet. Messung geprüft. Die Messungen selbst wurden in 10%ig. HCl durchgeführt. Die magnet. Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6$ für Y^{+++} ergab sich zu $0,21 \pm 0,02$. (J. chem. Soc. [London] 1949. 135—36. Jan. London, Univ. College, Sir William Ramsay and Ralph Forster Laborr.)

GOTTFRIED. 137

S. Sugden und S. R. Tailby, *Die magnetischen Suszeptibilitäten von seltenen Erden*.

2. Mitt. *Samarium*. (1. vgl. vorst. Ref.). Das untersuchte Sm wurde durch fraktionierte Kristallisation des Doppelnitrates mit Mg in Ggw. von Bi-Mg-Nitrat gereinigt. Der Reinigungsprozeß wurde durch magnet. Suszeptibilitätsmessungen verfolgt. Im ganzen wurden 1260 Kristallisationen durchgeführt. Die Messung des reinen Oxyds geschah wieder in HCl-Lsg. bei 20°. Es ergab sich für Sm^{+++} $\chi \cdot 10^6 = 6,72 \pm 0,03$. (J. chem. Soc. [London] 1949. 136—37. Jan.)

GOTTFRIED. 137

S. Sugden und S. R. Tailby, *Die magnetischen Suszeptibilitäten von seltenen Erden*.

3. Mitt. *Gadolinium*. (2. vgl. vorst. Ref.). Die Reinigung geschah auf demselben Wege wie bei Sm (l. c.). Zuvor war versucht worden, die Reinigung durch fraktionierte Kristallisation der Bromate aus W., sowie durch Fraktionierung der Dimethylphosphate durchzuführen. Beide Methoden erwiesen sich aber nicht als aussichtsreich. Gefunden wurde für Gd^{+++} bei 20° $\chi \cdot 10^6 = 168,4 \pm 0,2$. (J. chem. Soc. [London] 1949. 137—38. Jan.)

GOTTFRIED. 137

S. Sugden und S. R. Tailby, *Die magnetischen Suszeptibilitäten von seltenen Erden*.

4. Mitt. *Thulium*. (3. vgl. vorst. Ref.). Tm wurde rein erhalten durch fortgesetzte fraktionierte Kristallisation der Bromate (1200 Kristallisationen) u. anschließende Behandlung mit Natriumamalgam zur Entfernung von Ytterbium. Gefunden wurde für Tm^{+++} bei 20° $\chi \cdot 10^6 = 136,5$. (J. chem. Soc. [London] 1949. 139—40. Jan.)

GOTTFRIED. 137

Thomas De Vries und Donald Cohen, *Standardpotential der Quecksilber-Quecksilber(I)-phosphat-Elektrode*. Während das gelbe Hg_2PO_4 in der Zelle $H_2/H_3PO_4(m)/Hg_2PO_4$, Hg kein konstantes u. reproduzierbares Potential liefert, gibt das weiße Hg_2HPO_4 , das man durch Versetzen einer verd. Lsg. von H_3PO_4 mit $HgNO_3$ erhält, in dieser Zelle ein konstantes u. reproduzierbares Potential, u. zwar im Mittel 0,639 V bei 25°. Die Rk. in der Zelle verläuft nach folgender Gleichung: $H_2 + Hg_2HPO_4 = H^+ + H_2PO_4^- + \frac{1}{2}Hg$. Das Potential für die Elektrode $Hg/Hg_2HPO_4/H_3PO_4$ beträgt demnach bei 25° 0,639 V. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1114—15. März 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Chem. Dep.)

NIEMITZ. 140

Helmut Jedlicka, *Über Legierungselektroden im galvanischen Element*. In einem Zn-Amalgam ist der elektrolyt. Lösungsdruck für $Zn 10^{+22,8}$, für $Hg 10^{-29,1}$, so daß im gesamten Mischungsbereich der Legierung das unedle Metall allein potentialbestimmend ist. Die Normalpotentiale der reinen Metalle sind umso mehr nach positiven Werten verschoben, je größer die Affinität des Legierungsmetalls zum Hg ist. Für das Element Na-Amalgam/NaOH/CuO wird eine Spannung von 1,87 V gemessen. Errechnet werden konnte eine Spannung von 1,92—2,22 V. Auch Aktivstoffe, die keine Metalle sind, führen zu galvan. Elementen, z. B. $Hg(NH_3 + H_2O)/Cu$. Die Spannung entspricht der der Na-Zellen. An Stelle von NH_3 können auch organ. Ammoniumbasen treten. Die Alkyl-Ammoniumverb. geben ein $(CH_3)_N$ -Amalgam mit sehr kleiner Konz. der Base, wodurch ein Vgl. mit dem Na-Amalgam gegeben ist. Diese Erfahrung läßt vermuten, daß auch andere freie Radikale für eine Elementbildg. geeignet sein müßten. (Z. Naturforsch. 4a, 301—02. Juli 1949.)

J. FISCHER. 140

James J. Lingane und Lyndon S. Small, Polarographie der verschiedenen Oxydationsstufen des Wolframs. Das Polarogramm des sechswertigen W in 12n HCl besteht aus 2 Wellen; die erste zeigt, ausgehend vom anod. Lösungspotential des Hg, die Red. zum W(V) an, die zweite mit einem Halbwellenpotential von $-0,56$ V die Red. zum roten dreiwertigen Wolfram. Zur Kontrolle wurde W(VI) elektrolyt. an einer großen Hg-Elektrode bei $-0,40$ V zu W(V) red., dessen Polarogramm mit der zweiten Welle desjenigen des W(VI) ident. ist. Wenn man W(V) bei $-0,67$ V red., erhält man rotes W (III) als Primärprodukt. Bei 4 oder 8 mol. Ausgangslsg. erhält man tiefrotes W(IV) als vorübergehendes Zwischenprod., nicht aber bei 2 mol. Ausgangslsg. Eine Mischung von W(V) u. rotem W(III) ergibt eine kontinuierliche anod.-kathod. polarograph. Welle bei $-0,55$ V, wobei die anod. Oxydation zu W(IV) führt. Das Standardreduktionspotential von W(V)/rotes W(III) beträgt bei $25^\circ -0,555 \pm 5$ V, in 12n HCl. Das rote W(III) wandelt sich spontan in die gelbe Form um, die eine anod. polarograph. Welle bei $-0,53$ V zeigt. In starker konz. Lsg. bildet sich das gewöhnliche grüne W, das keine polarograph. Welle aufweist. Elektrolyt. Oxydation des gelben W(III) bei $-0,40$ V führt zu W(IV), das in rotes W(III) u. in W(V) disproportioniert. Mischungen von W(IV) u. W(V) in verd. Lsg. im Verhältnis 1:1 zeigen einen ziemlich konstanten Oxydationszustand u. eine kathod. Welle bei $-0,56$ V, entsprechend einer Red. zu W(III). Außer den polarograph. Unterss. wurden die Absorptionsspektren der einzelnen Wertigkeitsstufen des W aufgenommen, die zur Bestätigung der Ergebnisse dienten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 973—78. März 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Chem.) NIEMTZ. 140

David Shoenberg, Magnetism. Sigma introduction to science. London: Sigma Bks. 1949. (216 S.) 10 s. 6 d.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

—, *Neue internationale Temperaturskala.* Nach Vorschlägen des NATIONAL BUREAU OF STANDARDS wurden im Oktober 1948 in Paris einige Abänderungen an der seit 1927 gültigen internationalen Temperaturskala angenommen. Das experimentelle Verf. ist in der Hauptsache unverändert geblieben, einige Verbesserungen verleihen der Skala jedoch größere Einheitlichkeit u. Reproduzierbarkeit. Der Ag-Punkt wurde von $960,5$ auf $960,8^\circ$ heraufgesetzt, wodurch sich die numer. Werte zwischen 630 u. 1063° erhöhen, im Maximum um etwa $0,4^\circ$ in der Nähe von 800° . Für die Temperaturmessung durch Strahlung wird nunmehr die PLANCKSche Strahlungsformel zugrunde gelegt; wichtig ist, daß die Konstante c_2 auf $1,438$ cm/grad erhöht worden ist. Andere Abänderungen haben dagegen auf die numer. Werte nur einen geringen oder keinen Einfl., verbessern aber ihre Reproduzierbarkeit. So wird z. B. das Pt-Widerstandsthermometer für den Bereich vom Kp. des O₂ bis 630 statt bisher 660° empfohlen. Vorschriften für höhere Reinheit des Pt werden gemacht u. engere Grenzen für die EMK. der Standard-Thermoelemente am Au-Punkt gezogen. (J. Franklin Inst. 247. 508—09. Mai 1949.) SCHÜTZA. 146

—, *Ein neuer Heliumverflüssiger für die Tieftemperaturforschung.* Zur Intensivierung der Tieftemperaturforschung hat das NATIONAL BUREAU OF STANDARDS in Zusammenarbeit mit dem OFFICE OF NAVAL RESEARCH einen He-Verflüssiger entwickelt, an dem bes. eine Hervorvorr. zur Überführung des fl. He in einen äußeren Behälter bemerkenswert ist. Unterss. ergaben, daß bei Überschreitung der krit. Stromstärke der Widerstand von supraleitenden In-Drähten nicht auf 50% sinkt, sondern auf 77—85%. Außerdem änderte sich der Prozentsatz mit dem reziproken Drahtdurchmesser, was von der Theorie nicht verlangt wird. (J. Franklin Inst. 247. 410—11. Apr. 1949.) SCHÜTZA. 146

Lothar Meyer und William Band, *Der gegenwärtige Stand des Helium II-Problems.* Eine kleine Unregelmäßigkeit in der DE. ließ KEESOM 1927 vermuten, daß eine Zustandsänderung im fl. He möglich wäre. Die Messungen der spezif. Wärme bestätigten diese Vermutung. Der Übergang He I—He II bei $2,189^\circ$ K ist ein Übergang höherer Ordnung. Die innere Reibung von He I fällt unterhalb des λ -Punktes mit der 6. Potenz der Temp. ab, so daß He II bei Annäherung an den absol. Nullpunkt in eine reibungsfreie Fl. übergeht. Ein „Film“ von He II, der etwa 100 Atome dick ist u. sich mit einer Geschwindigkeit bis zu 20—30 cm/sec bewegen kann, zeigt auch bei höheren Temp. keinerlei Anzeichen von Reibung. Die Temperaturdifferenz zweier mit He II gefüllter Gefäße, die durch eine feine Öffnung in Verb. stehen, erzeugt eine merkliche Druckdifferenz (bis zu 10 cm He pro $0,001^\circ$ K). Strömt He II durch eine enge Öffnung aus einem Gefäß aus, so läßt es seinen totalen Wärmeinhalt zurück, umgekehrt absorbiert die durch eine feine Öffnung einströmende Fl. die gleiche Wärmemenge. Die Wärmeleitfähigkeit von He II ist 10^3 mal größer als die von He I. Period. örtliche Wärmezufuhr wird von He II als Welle weitergeleitet (second sound). Die Einzelheiten dieser experimentellen Ergebnisse über

das He II sowie Vers. zu einer theoret. Deutung werden besprochen. Das 2-Flüssigkeiten-Modell ist zur Deutung der meisten spezif. Eigg. von He II am besten geeignet. Die BOSE-EINSTEIN-Statistik, der das Isotop ⁴He gehorcht, liefert ein solches Modell u. macht das Auftreten des suprafl. Zustandes verständlich. Die FERMI-DIRAC-Statistik, der das Isotop ³He gehorcht, liefert die besonderen Eigg. des He II nicht, in Übereinstimmung mit der bisherigen experimentellen Kenntnis. (Naturwiss. 36. 5—16. 1949. ausg. April. Chicago, Univ., Inst. for the Study of Metals.) LINDBERG. 148

C. H. Shomate und K. K. Kelley, *Molwärmen bei tiefen Temperaturen sowie Entropien von Vanadiumcarbid und Vanadiumnitrid*. Die Verb. VC wurde durch Mischen der Komponenten u. 26std. Erhitzen auf 1350° hergestellt. Das entstandene VC enthielt 80,90% V u. 19,04% C. Das durch Synth. aus den Elementen erhaltene VN enthielt 78,24% V, das Röntgendiagramm zeigte nur VN-Linien. Die spezif. Wärme der Verb. wurde von 50,4—298,16° K gemessen. Die Entropie ist bei VC $S_{298,16}^0 = 6,77 \pm 0,03$ u. bei VN $8,91 \pm 0,04$. Unterhalb von 50° K wurde der Verlauf der Molwärmen durch DEBYE-Funktionen dargestellt, u. zwar für VC durch D (476/T) u. für VN durch D(351/T). (J. Amer. chem. Soc. 71. 314—15. Jan. 1949. Berkeley, Calif., Bureau of Mines.) SCHÜTZA. 154

E. G. King, *Wärmeinhalt von Vanadiumcarbid und Vanadiumnitrid bei hohen Temperaturen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Wärmeinhalte von VC u. VN werden im Temperaturbereich von ca. 400—1600° K calorimet. gemessen. Für VC ist: $H_T - H_{298,16} = 9,18T + 1,65 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,95 \cdot 10^6 T^{-1} - 3538$, u. für VN ist: $H_T - H_{298,16} = 10,94T + 1,05 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,21 \cdot 10^6 T^{-1} - 4096$. Diese Gleichungen geben die experimentellen Werte mit einem mittleren Fehler von 0,3% wieder; die Enthalpie- u. Entropiewerte sind im Original bis 1600° K tabelliert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 316—17. Jan. 1949. Berkeley, Calif., Bureau of Mines.) SCHÜTZA. 154

H. G. Wolfhard und W. G. Parker, *Temperaturmessungen an Flammen, die weißglühende Teilchen enthalten*. Die aus Farbmessungen berechneten Temp. an brennenden Metallpulvern liegen stets höher als die Berechnungen aus den bekannten Daten (Schmelzwärme, spezif. Wärmen, Verdünnungswärme, Kp., F., Verbrennungswärme) ergeben. Vff. bestimmten die wahren Temp. a) aus der Umkehr der Linien u. b) aus der absol. Lichtintensität. Hierbei ergaben sich bei Al_2O_3 u. MgO Temp. von etwa 3000°, die den Kp. der Oxyde entsprechen. Der Unterschied (etwa 1000°) zwischen der wahren Temp. u. der aus der Farbe der Flammen bestimmten wird durch die kleinen weißglühenden Teilchen erklärt, die opt. Anomalien verursachen. Auch bei Flammen, die Graphitteilchen enthalten, wie z. B. die HEFNER-Kerze, liegen die Farbtemp. höher als die wahren. Vff. beanstanden einige opt. Temperaturbestimmungsmethoden, weil die Teilchengröße der festen Bestandteile unberücksichtigt bleibt, bes. bei der Meth. von HOTTEL u. BROUGHTON (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 4. [1932.] 166), bei der die Temp. durch Vgl. der Lichtintensität bei zwei Wellenlängen ermittelt wird. (Proc. physic. Soc. Sect. B. 62. 523—29. 1/8. 1949. Farnborough, Royal Aircraft Est.) ROEDER. 157

Gustav Kortüm, *Einführung in die Chemische Thermodynamik*. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. 1949. (XI + 303 S. m. 85 Fig.) 8^o DM 17,80.

H. W. Woolley, R. B. Scott und F. G. Brickwedde, *Compilation of Thermal Properties of Hydrogen in its Various Isotopic and Orthopara Modifications*. (U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards.) 1948. (96 S.) 40 cents.

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

E. I. Valko, *Bewertung der Kolloidchemie im Lichte ihrer letzten Entwicklung*. Die Kolloidchemie sollte als Teil der physikal. Chemie ausführlicher als bisher gelehrt werden, da deren Gesetze, wie gegebene Beispiele beweisen, auf sie anwendbar sind. — Eine Ausdehnung auf Teilchengrößen der Emulsionen würde die bisher geringe techn. Verwertbarkeit der koll. Systeme fördern. (J. chem. Educat. 26. 21—22. Jan. 1949. Boonton, N. J., E. F. Drows & Co.) BLUMRICH. 160

A. E. Alexander, *Emulsionen und Emulgierung*. Im Gegensatz zur klass. Behandlung der Emulsionen führt die Unters. über Eigg. u. Verh. der Grenzfläche zu weitergehenden Erkenntnissen. So ist an der Grenzfläche Luft-W. die Adsorption des Stabilisators oft erheblich langsamer — bis zum 10fachen u. mehr — als nach der Diffusionstheorie zu erwarten ist. Verschied. ältere Theorien sind unhaltbar oder erklären nur teilweise diesen Effekt, der weitgehend auf ster. Behinderung der KW-stoffketten zurückzuführen ist. Diese Behinderung ist infolge der Anziehung des Öls geringer bei der Adsorption aus der wss. Phase an eine Grenzfläche Öl-W., aber eine größere Behinderung bei der Adsorption aus der Ölphase scheint auf eine Assoziation der Emulgatormoll. zurückzuführen zu sein. Über die Desorption liegen noch wenig Unters. vor, auch sie scheint unerwartet langsam zu verlaufen. Bei der Besprechung der Struktur der adsorbierten Filme treten zwei

Hauptgruppen hervor: Stabilisatoren nach Art der in W. lösl. Netzmittel liefern monomol. Schichten, während öllösl. Seifen sichtbare Mehrfachsichten bilden. Die bes. ausgesprochen stabilisierende Wrkg. geeigneter Proteine beruht gleichfalls auf der Bldg. unlösl. Mehrfachsichten. Auch die prakt. u. thermodynam. Stabilität derartiger Systeme wird besprochen. (J. Oil Colour Chemists Assoc. 32. 51—59. Febr. 1949.) HENTSCHEL. 166

Karl Stölzle, *Beitrag über das Verhältnis der beiden Phasen einer Emulsion*. Es wird unter der Annahme der Kugelgestalt der dispergierten Teilchen rechner. nachgewiesen, daß die kontinuierliche Phase mindestens 26% des Gesamtvolumens ausmachen muß, um das Bestehen einer Emulsion zu ermöglichen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 248—49. 25/5. 1949. Augsburg.) OVERBECK. 166

James W. McBain und Oscar A. Hoffman, *Lamellare und andere Micellen und Löslichmachung durch Seifen und Netzmittel*. Es wurden die Röntgenbeugungs-aufnahmen von Lsgg. von 4 techn. Netzmitteln — 3 Arylsulfonaten u. dem Na-Salz der Desoxycholsäure — geprüft, die sich alle aus geometr. Gründen nicht in die lamellaren Micellen nach MCBAIN u. HESS gruppieren können. Trotz ihrer koll. Natur liefern sie keine typ. weiten Interferenzabstände. Für ein nichtwss. Lösungsm. wird das Vorliegen von Micellen nach LAWRENCE oder umgekehrten Zweischichtenlamellen nach MCBAIN wahrscheinlich gemacht. Es wurden auch Lsgg. von Cetylpyridiniumbromid geprüft, die ähnlichen Werte für K-Laurat wurden ergänzt u. für den gesamten Konzentrationsbereich aufgetragen. Ihre Änderung mit der Konz. entspricht der auf die HESSschen Micellen angewandten Theorie der diffusen Doppelschicht. Die Wirkungen der Löslichmachung von Ölen mit verschied. Elektroendichte auf die Intensität der weiten Interferenzstreifen sind für isotrope Lsgg. von Cetylpyridiniumbromid sowie für anisotrope Lsgg. von K-Laurat ermittelt worden. Sie stimmen mit den Ergebnissen von HUGHES, SAWYER u. VINOGRAD überein, die zeigen, daß sich diese weiten Interferenzabstände eher von einer HESSschen Micelle als dem mittleren Abstand zwischen unabhängigen Teilchen herleiten lassen. Schließlich wird gezeigt, daß die Löslichmachung von Dimethylphthalat, die nach einem ganz anderen Mechanismus erfolgt (nämlich Bindung an äußere polare Gruppen verschied. Arten von Micellen) auf einem Abbau der ursprünglich vorhandenen HESSschen Zellen beruht. (J. phys. Colloid Chem. 53. 39—55. Jan. 1949. Stanford, Calif., Univ.) HENTSCHEL. 166

A. S. Buchanan und E. Heymann, *Bestimmung elektrokinetischer Potentiale in konzentrierten Lösungen nach der Strömungsstrommethode*. Vff. diskutieren die Strömungsstrommeth. zur Messung der ζ -Potentiale u. vergleichen sie mit der Strömungsspannungsmethode. Die Strömungsstrommeth. ermöglicht es, das ζ -Potential des $BaSO_4$ in einigen Elektrolytlsgg., wie z. B. $BaCl_2$ u. $SrCl_2$ bis zu der Konz. 0,1n zu messen. Selbst bei dieser vergleichsweise hohen Konz. ist das ζ -Potential gut abschätzbar. Die Ergebnisse sprechen für eine Kompression der Doppelschicht bei hohen Konz., aber nicht in dem nach der Theorie von GOUY vorausgesagten Umfang. (J. Colloid Sci. 4. 157—61. April 1949. Melbourne, Univ., Dep. of Chem.) NIEMITZ. 167

A. S. Buchanan und E. Heymann, *Das elektrokinetische Potential schwerlöslicher Sulfate*. 1. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten in Fortsetzung früherer Arbeiten (C. 1949. II. 393) die elektrokinet. Potentiale von natürlichen, gefällten u. rekrist. Proben von $BaSO_4$, $SrSO_4$ u. $PbSO_4$ in W. u. W.-A.-Gemischen unter Verwendung der Strömungspotentialmethode. Die Potentiale sind positiv u. die der natürlichen Proben mit ihren ebenen Oberflächen kleiner als die der gefällten u. rekrist. Proben mit ihren unebeneren Oberflächen. Mit zunehmender Löslichkeit nehmen die Potentiale ab. Der Temperaturkoeff. des ζ -Potentials des $BaSO_4$ in gesätt. Lsg. ist negativ. Es wird gezeigt, daß dies nicht durch das Ansteigen der bevorzugten Adsorption des Ba mit abnehmender Temp. verursacht wird. Der Einfl. von Elektrolyten auf das Potential schwerlöslicher Sulfate ist in W.-A.-Gemischen größer als in reinem W., u. die Größe des Einfl. nimmt mit zunehmender Löslichkeit der Sulfate ab. Es wird versucht, dafür eine Erklärung zu geben. Das ζ -Potential des natürlichen Gipses in W.-A.-Gemischen wird als negativ gefunden. Der Elektrolyteinfl. ist kleiner als bei den anderen Sulfaten. Gefälltes $CaSO_4$ gibt keine reproduzierbaren Werte für das ζ -Potential. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das ζ -Potential heteropolarer Salze nicht allein durch bevorzugte Ionenadsorption bestimmt ist, sondern daß es ein charakterist. Eig. des Salzes selbst ist. Proben verschied. Ursprungs oder verschied. Darst. derselben Verb. haben ganz verschied. ζ -Potentiale. Ursache dafür sind nicht etwa Verunreinigungen, sondern der verschieden große Grad der Oberflächenstörungen u. Unebenheiten. (J. Colloid Sci. 4. 137—50. April 1949.) NIEMITZ. 167

A. S. Buchanan und E. Heymann, *Elektrokinetisches Potential und reversibles Elektrodential schwerlöslicher Sulfate*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach kurzer Würdigung der diesbzgl. Literatur berichten Vff. über Verss., die seit langem vermutete Beziehung zwischen dem ζ -Potential u. dem reversiblen Elektrodential durch Konstruktion

einer $BaSO_4$ -Elektrode experimentell zu realisieren. Die Verss. führten nicht zu dem erwarteten Erfolg, denn wenn die benutzten Kristallplatten aus $BaSO_4$ zu dick waren, erwiesen sich die EMK.-Messungen als nicht reproduzierbar, während bei dünneren Platten die EMK. der Kette: $Ag/AgCl/0,1nBaCl_2/BaSO_4$ -Platte/Elektrolyt/lsg./Calomel-elektrode bei Ersatz des $BaCl_2$ durch $AgNO_3$ u. wechselnder Konz. der $AgNO_3$ -Elektrolyt-lsg. linear zum Logarithmus der Ag-Ionenaktivität verläuft — ein Zeichen dafür, daß die $BaSO_4$ -Platte wegen feiner Risse (für Ag-Ionen) als permeable Membran wirkt. (J. Colloid Sci. 4. 151—55. April 1949.) NIEMITZ. 167

M. S. Telang, *Über den Mechanismus der Viscosität von Flüssigkeiten*. Für Fl. wird eine neue Viscosität-Temperaturbeziehung abgeleitet u. deren Anwendung untersucht. Die Ableitung — unter Berichtigung der „Aktivierungsenergie“ — beruht auf der Theorie der Viscosität von EYRING u. Mitarbeitern. Es wird gezeigt, daß die „Aktivierungsenergie“ der freien Energie äquivalent ist, die mit der Bldg. einer Oberfläche verbunden ist. Der von den früheren Bearbeitern bei der Best. der „Aktivierungsenergie“ begangene Irrtum wird besprochen. Wegen dieser Änderung erweist sich eine erneute Behandlung des Zusammenhanges zwischen Oberflächenspannung u. Mol.-Vol. als notwendig. Die vorgeschlagene Gleichung für die Viscosität ist frei von irgendwelchen willkürlichen oder empir. Gliedern, u. da sie bes. keine aus Viscositätsmessungen abgeleiteten Größen enthält, ermöglicht sie eine direkte Berechnung der Viscosität. (J. chem. Physics 17. 536—39. Juni 1949. Nagpur, India, Univ., Larminarayan, Inst. of Technol.) SCHOENECK. 172

A. de Waele, *Fließkunde für den Techniker*. An Hand des mechan. Modells (Feder u. Bremspot = dashpot, die elast. bzw. viscose Elemente versinnbildlichen) wird das plast. Verh. der Materie erklärt. — Nach Besprechung der Kornverteilung geht Vf. auf die Begriffe Schwellenwert der Schubspannung = Starrheit, Viscosität = Quotient Schubspannung: Geschwindigkeitsgradient u. Beweglichkeit = Differentialquotient des Geschwindigkeitsgradienten nach der Schubspannung ein. Die letztere entspricht dem reziproken Wert der differentiellen Viscosität. Analog der Grundviscosität (intrinsic viscosity) wird auch ein entsprechender Grenzwert für die Beweglichkeit (intrinsic mobility) definiert. Ihre Beziehung zum Sedimentvol. u. zur Strömungsorientierung wird besprochen u. auf die Bedeutung der Zeit bei Schervorgängen hingewiesen. Die rheolog. Messungen werden als Hilfsmittel der Grenzphasenforschung angesehen, die erst bei hinreichender Sammlung von Experimentaldaten u. ihrer Interpretation allg. Anwendbarkeit in der Technik zulassen. (Paint Technol. 14. 205—14. Mai 1949.) UMSTÄTTER. 173

Keith J. Laidler, *Die kinetischen Gesetze der Adsorption in dem besonderen Fall des oberflächlichen Eindringens*. Die Sorption eines Gases durch einen festen Stoff wird im Falle eines oberflächlichen Eindringens durch 2 Stufen geführt, die langsam sein u. daher einzeln die Geschwindigkeit der Rk. bestimmen können. Diese Stufen sind die aktivierte Adsorption u. die Diffusion in dem festen Körper. Es wird ausführlich eine angenäherte Gleichung für die Geschwindigkeit der Sorption abgeleitet. Daraus ergeben sich die Bedingungen, unter denen jede der beiden Stufen bestimmend ist. Die Theorie wird auf die Sorption des H_2 durch die Metalle u. die Bldg. von Oxydfilmen angewandt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 171—76. März/April 1949. Washington, Kathol. Univ., Chem. Labor.) WESLEY. 176

Edwin O. Wiig und A. J. Juhola, *Die Adsorption des Wasserdampfs an aktiver Kohle*. Nach Besprechung früherer, teilweise widerspruchsvoller Unterss. über die lineare Ausdehnung akt. Kohle bei der Sorption von Wasserdampf u. Beschreibung der für die Verss. benutzten App. berichten Vf. über die Ergebnisse ihrer Adsorptionmessungen. Hiernach erfährt die dem Wasserdampf ausgesetzte, zuvor gründlich getrocknete akt. Kohle anfänglich eine Kontraktion, an die sich bei Erhöhung des Wasserdampfdruckes eine Ausdehnung anschließt. Die in Prozent ausgedrückte lineare Expansion L der Kohle ist eine Funktion des relativen Wasserdampfdruckes p/P_0 u. der adsorbierten Menge W . w u. läßt sich annähernd durch die Gleichung $L = k \cdot w \cdot (\ln p/P_0 - B)$ wiedergeben. B entspricht $\ln p_a/P_0$, wobei p_a der zu $L = 0$ gehörende Dampfdruck u. k eine Konstante ist. Die Gleichung läßt sich auch mit der Theorie der Capillarkondensation einigermaßen theoret. begründen. Die Volumenänderung der Kohle pro cm^3 adsorbierten W . wechselt mit dem relativen Dampfdruck, was qualitativ mit den aus der Theorie der Capillarkondensation hergeleiteten Beziehungen übereinstimmt. Für die D . des an der Kohle sorbierten W . ergibt sich ein etwas kleinerer Wert als 1, was ebenfalls mit dieser kinet. Theorie erklärt wird. (J. Amer. chem. Soc. 71. 561—68. Febr. 1949. Rochester, Univ.) HENTSCHL. 176

A₅. Strukturforschung.

Kathleen Lonsdale, *Bewegungen von Atomen in Kristallen*. Allg. Überblick über die Bewegungen von Atomen u. Moll. in Kristallen, bes. über die therm. Schwingungen u. die Anisotropie der therm. Schwingungen u. ihren Einfl. auf das Röntgendiagramm. Kurze Bemerkungen über die Möglichkeiten, mit Hilfe von Röntgen- u. Neutronenbeugungsvers. die Bewegungen der Kristallbausteine zu erforschen. (Advancement of Sci. 6. 112—14. Juli 1949.)
FAESSLER. 181

Félix Bertraut, *Bedeutung der aus der Breite von Debye-Scherrer-Ringen bestimmten Kristallgröße*. Es wird theoret. gezeigt, daß die aus der integralen Breite B eines DEBYE-SCHERRER-Rings sich ergebende scheinbare lineare Dimension L der Kristallite eine statist. Bedeutung hat. L unterscheidet sich von dem mittleren wahren Durchmesser des beugenden Vol. durch ein Glied, das dem Größenschwankungen entspricht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 187—89. 10/1. 1949.)
FAESSLER. 181

Dan McLachlan jr., *Bestimmung der Phasenbeziehungen der Fourierkoeffizienten aus Röntgeninterferenzdaten*. Bei Strukturbestimmungen mit Hilfe der FOURIER-Analyse liegt die Hauptschwierigkeit in der Best. der Vorzeichen der F-Werte bzw. ihrer Phasen (bei komplexem F), da man nur die Strukturfaktoren $|F|^2$ aus den Messungen erhält. Nach dem PATTERSON-Verf. lassen sich aus diesen schon einige Aussagen über die Struktur machen. Eine Verbesserung stellt das von HARKER u. KASPER (C. 1948. II. 934; 1949. II. 843) angegebene Verf. dar, bei dem einige Vorzeichen angegeben u. Phasenwerte abgeschätzt werden können. Es wird hier ein Verf. diskutiert, das von den anderen Methoden insofern abweicht, als nicht die Potenzen der F-Werte, sondern die ihrer einzelnen Summanden verwendet werden. (J. appl. Physics 20. 295. März 1949. Salt Lake City, Utah, Univ. of Utah, Dep. of Metallurgy.)
E. REUBER. 181

H. Erlenmeyer und Marcel Müller, *Versuche über das Aufwachsen organischer Verbindungen auf Kochsalz. Beiträge zum Problem der Ähnlichkeit in der Chemie*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1948. II. 972.) Von WILLEMS (Naturwiss. 31. [1943.] 301) war gezeigt worden, daß *p*-Aminobenzoessäure orientiert auf (1 0 0) von NaCl aufwächst, u. zwar mit der Nadellängsachse der Kriställchen parallel zu den Flächendiagonalen von (1 0 0) von NaCl. Die gleiche Orientierung fanden Vff. beim Aufsublimieren von *p*-Aminosalicylsäure auf (1 0 0) von NaCl. Aber auch die NH₂-freie Salicylsäure u. Benzoessäure scheiden sich bei derartigen Sublimationsvers. orientiert in Diagonalstellung auf (1 0 0) von NaCl ab. Die Übereinstimmung in der Orientierung dieser vier aromat. Carbonsäuren legt die Vermutung nahe, daß die Carboxylgruppe dieser Verbb. an der Orientierung beteiligt ist. Eine andere Orientierung, u. zwar Nadellängsachse der Kriställchen parallel den Flächenebenen von (1 0 0) von NaCl, zeigten die Kristalle des Sulfanilamids, die sich aus Ae. auf einer frischen (1 0 0)-Spaltfläche des NaCl abscheiden. (Helv. chim. Acta 32. 17—22. 1/2. 1949. Basel, Univ., Anstalt für anorgan. Chem.)
GOTTFRIED. 190

Gunnar Hägg, *Einige Ergebnisse über die Bildung und die Umwandlung lamellarer Gitter*. Unters. mit Röntgenstrahlen über die Bldg. von CdJ₂-Kristallen zeigen, daß die Struktur von der Kristallisationsgeschwindigkeit abhängt. Je langsamer die Kristallisation, umso größer ist die Ordnung in der Struktur. Eine vom fl. Zustand ausgehende Kristallisation führt wegen der größeren Ionenbeweglichkeit bei höheren Temp. stets zu einem Gitter mit einem höheren Ordnungsgrad. Theoret. sind verschied. Arten von lamellaren, nicht geordneten Gittern für die Halogenide des Cd möglich. Im Falle des Bromids u. Jodids erfolgt ein freiwilliges, gegenseitiges Gleiten der Schichten nur, wenn die Temp. hoch genug ist, um eine vollständige Umkristallisation zu verursachen. Unterhalb dieser Temp. ist ein geordnetes, lamellares Gitter niemals für eine geordnetere Struktur verantwortlich. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 23—27. Jan./Febr. 1949. Upsala, Univ., Inst. für Chem.)
WESLY. 190

K. Frank, Th. Müller und K. Raithe, *Bemerkung zur Struktur von Aufdampfschichten*. Die Notiz enthält Angaben über die Abhängigkeit der Klarheit einer PbO-Schicht u. der Größe ihrer Kristalle von der Temp. u. von Beimengungen, wie z. B. Bi₂O₃, S oder PbS. (Optik [Stuttgart] 5. 197—98. Juni 1949.)
KIRSCHSTEIN. 190

J. Bannon und C. K. Coogan, *Dünne aufgedampfte Calciumfluoridfilme*. Die früheren Unters. der Orientierung aufgedampfter Filme (BANNON u. CURNOW, C. 1948. II. 276) werden fortgesetzt mit einer Röntgenkamera, die auch große Beugungswinkel aufzunehmen gestattet, sowie mit einer Elektronenbeugungskamera. Die mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmen gut überein, weichen aber teilweise von den früheren Schlußfolgerungen aus Messungen mit geringen Ablenkungswinkeln ab. Bei einer Temp. der bedampften Glasfläche von 25° sind die (1 1 1)-Ebenen annähernd parallel zur Glasoberfläche orientiert mit Abweichungswinkeln von nicht über 15°. Bei 110° liegen keine An-

zeichen mehr für eine Orientierung der (1 1 1)-Ebenen vor, vielmehr sind nun u. bis zur höchsten untersuchten Temp. von 310° die (1 1 0)-Ebenen annähernd parallel zur Glasunterlage orientiert mit der gleichen Abweichungsgrenze. Der Abweichungswinkel scheint von der jeweiligen Kristallfläche, der Temp. u. der Beschaffenheit der Glasoberfläche nicht abzuhängen. (Nature [London] 163. 62—63. 8/1. 1949. Sidney, Univ., Dep. of Phys.)

REITZ. 195

C. A. Snively und D. A. Vaughan, *Die Dimension der Elementarzelle des flächenzentrierten, kubischen Chromhydrids und Raumgruppen von zwei Chromhydriden*. Der Gitterabstand des flächenzentrierten, kub. Chromhydrids beträgt $a = 3,8605 \pm 0,0005 \text{ \AA}$. Für die beiden Chromhydride wurden 2 Raumgruppen angegeben. Für den Fall $\text{Cr}_2\text{H}-\text{CrH}$ wurde die hexagonale Struktur dichtester Packung ermittelt, bei der maximal auf 1 Cr-Atom 1 H-Atom kommt. Bei höherem H-Geh. krist. das Chromhydrid im kub. flächenzentrierten Gitter, in dem auf 1 Cr-Atom 2 H-Atome kommen. Es wurde bewiesen, daß Cr nicht in zwei allotropen Modifikationen vorkommt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 313—14. Jan. 1949. Columbus, O., Batelle Memorial Inst.)

BRASCHOS. 195

Harry Hahn und Wilhelm Klingler, *Über die Kristallstrukturen von Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3* . Ga_2S_3 krist. in 2 Modifikationen: einer α -Form mit Zinkblendegitter ($a = 5,17 \text{ \AA}$), die bei tiefen Temp. stabil ist, u. einer β -Form (Hochtemperaturmodifikation) mit Wurtzitstruktur ($a = 3,67_8 \text{ \AA}$, $c = 6,01_8 \text{ \AA}$, $c/a = 1,63_8$). Die Umwandlungstemp. liegt zwischen 550 u. 600°. Ga_2Se_3 u. Ga_2Te_3 kristallisieren nur im Zinkblendegitter; Ga_2Se_3 : $a = 5,41_9 \text{ \AA}$; Ga_2Te_3 : $a = 5,87_4 \text{ \AA}$. Es wird eine Übersicht über die bisher bekannten Verbb. mit Wurtzit- u. Zinkblendestruktur gegeben. (Z. anorg. Chem. 259. 135—42. Juli 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst., Abt. für anorgan. Chem.)

WESLY. 195

Georg Brauer und Heinz Haag, *Notiz über die Kristallstruktur von Uranilicid*. U_2Si_2 weist ein kub. Kristallgitter auf; seine Elementarzelle hat auf Grund der Röntgendiagramme eine Kantenlänge von $a = 4,053 \text{ \AA}$ u. nach der pyknometr. Best. der D. einen Masseninhalt von 1,07 U- u. 2,14 Si-Atomen. Unter verschied., als möglich angesehenen Atomverteilungen ist mit den beobachteten Röntgenreflexintensitäten anscheinend nur diejenige verträglich, bei der 1 U-Atom in der Ecke des Elementarwürfels (0 0 0) angeordnet ist u. 2,14 Si-Atome u. 0,07 U-Atome statist. auf die Flächenmitten ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) verteilt sind. (Z. anorg. Chem. 259. 197—200. Juli 1949. Freiburg i. Br., Univ., Chem. Labor., Anorgan. Abt.)

WESLY. 195

F. Hund und R. Fricke, *Der Kristallbau von $\alpha\text{-BiF}_3$* . Durch Fällung einer 0,5n $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Glycerin-Lsg. mit der äquivalenten Menge einer 0,5n NaF-Lsg. erhält man weißes, feinteiliges $\alpha\text{-BiF}_3$, das bei 900° einen merklichen Dampfdruck besitzt. D. 8,2—8,3; Umwandlungspunkt in $\beta\text{-BiF}_3$ bei 220°. Es krist. kub. mit flußspatähnlicher Struktur u. $a = 5,853 \pm 0,006 \text{ \AA}$ mit 4 Molen BiF_3 in der Elementarzelle. Raumgruppe T_d^1 . Struktur: Je 1 F in (a) u. (b); 3 F in (c); 3 F in (d); 4 F in (e) mit $x = \frac{1}{4}$; 4 Bi in (e) mit $x = 0,737$. (Z. anorg. Chem. 258. 198—204. Mai 1949. Neckarhausen, Labor. für anorg. Chem. der TH Stuttgart.)

ENSSLIN. 195

C.-G. Victorin, *Zweiphasengrenze des Systems Au-Pt*. Vf. hatte früher (vgl. C. 1939. I. 4438) direkt die Zweiphasengrenze im Syst. Au-Pt bei Temp. zwischen 930 u. 1240° bestimmt, u. zwar durch eine genaue Meth., in der der Homogenisierungspunkt als eine Schleife in den Widerstand-Temp.-Kurven erschien. Ebenso wurde die Kinetik der Fällung in diesem Syst. mittels Widerstandsmessungen bis zu ca. 300° untersucht. Zur Ergänzung der bisherigen Unters. bestimmte Vf. mit Hilfe von spezif. Widerstand-Konz.-Diagrammen die Zweiphasengrenze bis herab zu 650°. Bezeichnet man den spezif. Widerstand bei 0 u. t° mit ρ_0 bzw. ρ_t , die entsprechenden Werte für die Längen u. den Querschnitt der Proben mit l_0 u. l_t , q_0 u. q_t , den Wärmeausdehnungskoeff. mit β , dann kann man ρ_t aus der Gleichung $\rho_t = \rho_0 R_t/R_0 (1 + \beta t)$ für das Temperaturgebiet von 650—950° berechnen; ρ_0 , R_t u. R_0 waren bei früheren Messungen ermittelt worden. Aus den erhaltenen Werten kann man die entsprechenden Kurven spezif. Widerstand:Konz. konstruieren u. aus diesen Kurven wiederum die Löslichkeitsgrenzen bei einer gegebenen Temp. herleiten. Die Übereinstimmung zwischen der empir. Zweiphasengrenze u. der berechneten Phasengrenze ist bis zu Pt-Konz. von ca. 90% ziemlich gut. (Ark. Mat., Astronom. Fysik. Ser. B 36. Nr. 9. 1—5. 4/5. 1949.)

GOTTFRIED. 197

N. N. Kurnakow und M. Ja. Tronewa, *Die Untersuchung des Systems Mangan-Nickel*. Die Mn-Ni-Legierungen wurden im Korundtiegel im Elektroofen hergestellt. Therm. Analyse mit einem registrierenden Pyrometer nach KURNAKOW. Man beobachtet auf der Kurve des reinen Mn im Gleichgewichtsdiagramm Haltepunkte bei 1180, 1080 u. 750° entsprechend den allotropen Umwandlungen δ , γ , β u. α . Legierungen mit 1,12, 3,03 u. 3,29% (Atom-%) Ni zeigen die Übergänge $\delta \rightarrow \gamma$ u. $\gamma \rightarrow \beta$; Legierungen mit 3,62 u.

bis 11,8% Ni zeigen nur den Übergang $\gamma \rightarrow \beta$. Im Gebiet der γ -Phase der Legierungen mit 14,9—31,25% Ni beobachtet man keine Haltepunkte. Legierungen mit 45,95 u. 52,24% Ni zeigen 2 Haltepunkte: $\gamma \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma + \epsilon$ u. $\gamma \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \epsilon$. Mit ϵ wird die Phase MnNi bezeichnet. Legierungen mit 53,35 u. 57,3% Ni besitzen je 1 Haltepunkt entsprechend dem Übergang der Phase γ in das 2-Phasengebiet $\epsilon + \gamma$. Bei 62,74% Ni beobachtet man keine Umwandlungen. Graph. u. tabellar. bringen Vff. auch den elektr. Widerstand der verschied. Legierungen bei 25 u. 100°. Auch hier spiegelt sich der Übergang der verschied. Phasen des Mn-Ni-Syst. deutlich wieder, wie auch bei dilatometr. Bestimmungen bei Temp. von 200—400° u. 800—900° u. bei Unters. der Mikrostruktur. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 73—76. 1/9. 1949. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

ULMANN. 197

Ting-Sui Kê, *Ein Korngrenzen-Modell und der Mechanismus viscoser interkristalliner Gleitung*. Aus Verss. über die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung von Metallen (Al, Fe, Cu) schließt Vf., daß die Aktivierungsenergien der interkristallinen Gleitung u. der Selbstdiffusion gleich sind. Wie im Phaseninnern, so sind auch in den Übergangsbereichen an den Korngrenzen Störbereiche in der Atomanordnung vorhanden. Die Diffusion u. Korngrenzengleitung kommt durch Platzwechselfvorgänge in diesen gestörten Atomgruppen zustande. Durch vorangegangene Deformation wird die Korngrenzenviscosität erniedrigt. Bereits sehr kleine Mengen von Verunreinigungen können die interkristalline Gleitung teilweise oder vollständig blockieren. (J. appl. Physics 20. 274—80. März 1949. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals.) HAUL. 200

G. Masing, Ternäre Systeme. Elementare Einführung in die Theorie der Dreistofflegierungen. 2., erw. Aufl. Leipzig: Akadem. Verl.-Ges. 1949. (VIII + 186 S. m. 182 Abb.) 8° DM 12,—.

B. Anorganische Chemie.

F. Féher und **M. Baudler**, *Beiträge zur Chemie des Schwefels*. 8. Mitt. *Über das Wasserstoffpentasulfid H_2S_5 und das Wasserstoffhexasulfid H_2S_6* . (7. vgl. C. 1948. II. 374.) In einem bes. vorsichtig durchgeführten Hochvakuumdestillationsverf. konnten aus den rohen Wasserstoffsulfiden H_2S_5 u. H_2S_6 in ziemlich reinen Fraktionen abgetrennt u. durch ihre RAMAN-Spektren u. chem. Analysen identifiziert werden. Beide Stoffe sind kräftig gelb gefärbte Fl. u. etwas dickflüssiger als Olivenöl. H_2S_6 ist etwas intensiver gefärbt u. zähflüssiger als H_2S_5 . Geruch nach Campher u. Dischwefeldichlorid mit Reizung der Augen- u. Nasenschleimhäute. Lösl. in Bzl. ohne definierten F. unter Erstarrung zu hellgelber glasiger Masse. $D_{15}^{25} = 1,660$ für H_2S_5 u. 1,699 für H_2S_6 . (Z. anorg. Chem. 258. 132—49. Mai 1949. Göttingen, Univ., Anorg. Inst.) ENSSLIN. 238

Wilhelm Klemm und **Enno Huss**, *Fluorokomplexe*. 1. Mitt. *Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Kupferkomplexe*. Vff. weisen darauf hin, daß bei Elementen mit mehreren Wertigkeiten die höchste Sauerstoff u. Fluor gegenüber auftritt; außerdem pflegen höhere Wertigkeiten durch Komplexbldg. stabilisiert zu werden. Ein Überblick darüber wird in einer Tabelle gegeben. Lücken zeigen sich vor allem bei den Oxo- u. Fluorokomplexen des Co, Ni, Cu u. Fe. In vorliegender Arbeit berichten Vff. über vorläufige Ergebnisse bei Fluorokomplexen. Herst.: Das Schwermetallchlorid wurde mit KCl in verschied. Molverhältnissen gemengt u. ca. 3 Stdn. im Fluorstrom erhitzt. Aus Gewichtsänderung, Farbe, Verh. gegen W. u. Röntgendiagramm wurde auf eine Umsetzung geschlossen. — Ni: Das gelbe Gemenge 2 KCl + NiCl₂ ergab beim Erhitzen (275°) im Fluorstrom das leuchtend rote K_2NiF_6 mit 4 wertigem Ni; die Substanz ist kubisch. $a = 8,10_3 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$, Molvol. = 80,75 cm³, $D_{\text{röntg.}}$ 3,10, $D_{\text{pyk.}}$ 3,03; sie reagiert mit W. unter Gasentw. (F₂O?) u. Abscheidung eines schwarzen Niederschlags. Analyse: Nach dem Abrauchen mit konz. H₂SO₄ wurde das Schwermetall in üblicher Weise bestimmt, K nach Fällen des Schwermetalls u. Sulfates mit Ba(OH)₂ als Perchlorat gewogen. Wurde F in üblicher Weise als H₂SiF₆ dest., im Destillat als PbClF fällt u. das Chlorid titriert, so wurden um 2—3% zu niedrige Werte erhalten, was wahrscheinlich auf dem Entweichen von Gasen bei der Zers. beruht. Zur F-Best. wurde deshalb das Präp. im H₂-Strom bei 200° red., wobei 2 F-Atome als HF abgespalten werden, die in NaOH aufgefangen u. als PbClF gefüllt wurden. Im Rückstand wurde F durch Dest., wie angegeben, bestimmt. Cu: Gemische aus 3 KCl + CoCl₂ ergaben beim Fluorieren (250°) das blaßgrüne K_2CuF_6 mit 3 wertigem Cu, $D_{\text{pyk.}}$ 2,92, Molvol._{pyk.} 101 cm³. Mit W. bildet sich unter Gasentw. ein schwerlös., weißer Körper, offenbar CuF₂. Red. mit H₂ bei 300° führt zu einem roten Prod., wahrscheinlich CuF. Analyse entsprechend derjenigen der Ni-Verbindung. — Co: Das Gemisch 3 KCl + CoCl₂ ergab beim Fluorieren (325—425°) das hellblaue K_2CoF_6 mit 4 wertigem Co, $D_{\text{pyk.}}$ 3,11, Molvol. 99 cm³. Die F-Best. nach der oben angegebenen Meth. ergab wechselnde u. zu niedrige Werte, was auf einen stabilen Komplex,

etwa $[\text{CoF}_6]^{3-}$ zurückgeführt wurde, der unter den Bedingungen der H_2SiF_6 -Dest. nur unvollständig zers. wurde. K_3CoF_7 ist kub., $a = 8,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$; gegen H_2 ist es recht stabil; erst nach 6std. Behandlung bei 450° war 1 F-Atom abgespalten. — Beim Fe konnte nur eine Verb. K_3FeF_6 mit 3wertigem Fe gefunden werden, dessen Analyse u. Röntgendiagramm mit denen eines auf nassem Wege hergestellten Präp. übereinstimmen. Das Nichtauftreten eines Komplexes mit 4wertigem Fe bringen Vff. in Zusammenhang mit der Stabilität der Fe^{3+} -Konfiguration mit halbbesetztem d-Elektronenniveau. (Z. anorg. Chem. 258, 221—26. Mai 1949. Kiel, Univ., Inst. für Anorgan. Chem.) W. FABER. 248

Kurt Cruse, Berthold Drobny, Georg Huck und Heinz Möller, Zur Kenntnis des Nitrosylperchlorats. 1. Mitt. *Ein einfaches Darstellungsverfahren.* Es wird ein neues Verf. zur Herst. von NOClO_4 unter Umgehung reiner Überchlorsäure angegeben: Man läßt eine Lsg. von 400 g $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 600 cm³ W. mit 1200 cm³ H_2SO_4 (D. 1,84) ca. 12 Stdn. in einem kalten Raum stehen. Das ausgeschiedene NaHSO_4 wird abfiltriert. Danach wird in diese Lsg. NO (aus $\text{NaNO}_2 + \text{HNO}_3$) eingeleitet. NOClO_4 scheidet sich als fast reiner Bodenkörper ab (65% Ausbeute, bezogen auf $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Das NOClO_4 enthält 0,24% SO_4^{2-} . Das Verf. kann auch auf $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ u. KClO_4 ausgedehnt werden, jedoch mit geringeren Ausbeuten. (Z. anorg. Chem. 259, 154—58. Juli 1949. Aachen, TH, Inst. für theoret. Hüttenkunde u. physikal. Chem.) PLAETSCHKE. 249

Kurt Cruse, Georg Huck und Heinz Möller, Zur Kenntnis des Nitrosylperchlorats. 2. Mitt. *Die thermische Zersetzung des festen Nitrosylperchlorats.* (1. vgl. vorst. Ref.) Nitrosylperchlorat besitzt keinen Schmelzpunkt. Es beginnt bereits unterhalb 100° sich zu zersetzen. Die Unterss. ergaben, daß zunächst eine Zers. zu ClO_2 , N_2O_5 u. O_2 erfolgt. Führt man die therm. Zers. oberhalb 120° durch oder überläßt man die anfänglichen Reaktionsprodd. längere Zeit der gegenseitigen Einw., so entstehen N_2O_4 , Cl_2 u. O_2 als Endprodukte. Quantitativ folgt die Zers. den Gleichungen $4 \text{NOClO}_4 \rightarrow 2 (\text{N}_2\text{O}_5) + 4 (\text{ClO}_2) + \text{O}_2 \rightarrow$

$2 \text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{Cl}_2 + 6 \text{O}_2$. Das Mol. $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{Cl} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ wird an seiner schwächsten Stelle

$\text{Cl}-\text{O}$ in (NO_2) u. (ClO_2) aufgespalten; aus (ClO_2) entsteht ClO_2 , O_2 u. O_3 . O_3 setzt sich mit NO_2 nach $\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow (\text{NO}_3) + \text{O}_2$ u. das so gebildete (NO_3) wieder mit NO_2 zu N_2O_5 um. Damit ist das Auftreten von N_2O_5 u. ClO_2 in der ersten Gleichung erklärt. Unter Heranziehung abgeschätzter Bindungsenergien konnte ferner eine Beschreibung des Reaktionsmechanismus gegeben werden. (Z. anorg. Chem. 259, 159—72. Juli 1949.)

PLAETSCHKE. 249

Kurt Cruse, Georg Huck und Heinz Möller, Zur Kenntnis des Nitrosylperchlorats. 3. Mitt. *Die Bildungswärme von festem Nitrosylperchlorat.* (2. vgl. vorst. Ref.) Aus der Rk. $9 \text{NOClO}_4 + 16 \text{NaOH} = 9 \text{NaClO}_4 + 6 \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + 2 \text{NO} + 8 \text{H}_2\text{O}$ wurde die Bildungswärme des festen Nitrosylperchlorats calorimetr. zu $-39,6 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol}$ bestimmt. (Z. anorg. Chem. 259, 173—82. Juli 1949.) PLAETSCHKE. 249

G. Jantsch und F. Zemek, Über die Darstellung von synthetischem, kristallisiertem Magnesiumcarbonat. Man löst 20 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u. 11 g Harnstoff im Becherglas in 60 cm³ kaltem, dest. W., filtriert, versetzt mit 1,2 cm³ reiner HCl (D. 1,115), stellt das Becherglas in einen mit einem Rost versehenen Autoklaven, füllt diesen zu $\frac{1}{4}$ mit W., verdrängt die Luft mit CO_2 , verschließt den Autoklaven, preßt CO_2 durch das Spannungsventil bis zu einem Druck von 5—6 atü, erhöht den Druck durch Erhitzen auf $118-130^\circ$ auf 27—28 atü, hält diesen Druck 30 Stdn. aufrecht, kühlt in 12 Stdn. ab, wäscht die Kristalle mit kaltem, CO_2 -haltigem W. zur Beseitigung des entstandenen $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, darauf mit dest. W. bis zum Verschwinden der alkal. Rk., beseitigt das anhaftende W. durch Abnutschen mit 90% ig. A., trocknet die Kristalle 4 Stdn. im CO_2 -Strom bei 210° u. erhält klare, durchsichtige, weiße Rhomboeder von MgCO_3 , die im auffallenden Licht stark glänzen. Eine Erhöhung der angegebenen HCl -Konz. führt zu kleineren Kristallen; eine Erniedrigung bewirkt das Entstehen bas. Verbindungen. (Radex-Rdsch. 1949, 110—11. Mai. Graz, TH, Inst. für anorgan.-chem. Technologie u. analyt. Chem.) WESLY. 270

J. Mahé, J. Rollet und A. Willemart, Laboratoriums-Notiz: Herstellung des Lithium-Aluminium-Doppelhydrids. Beschreibung der Herst. von LiAlH_4 nach der Meth. von FINEOLT, SCHLESINGER u. BOND (C. 1948, 1. 793). Zur Herst. der ersten kleinen Mengen LiAlH_4 , die für einen guten Verlauf der Darst. größerer Mengen benötigt werden, setzen Vff. im Reagensglas 1 g feingepulvertes LiH , in 3 cm³ wasserfreien Ae. suspendiert, mit einigen cm³ Ae., in dem 1 g AlCl_3 gelöst ist, um; nach einiger Zeit erfolgt heftige Rk., die sich aber infolge der geringen Mengen rasch beruhigt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 481—83. Mai/Juni 1949. Paris, Ecole Nationale Supérieure de Chimie.) L. LORENZ. 302

Agnès Mathieu-Sicaud, Fällung des Ammoniumparawolframs in wässriger-alkoholischer Lösung. Das Salz liegt in 2 quadrat. Formen vor; sie entsprechen den Formeln: $5 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Plättchen) u. $5 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (Stäbchen). Die

Verb. ist wegen ihrer geringen Löslichkeit (10 g/Liter) zur Fällung mit A. u. CH_3OH in Form feinsten Teilchen geeignet. Um kleinste, aber wohlgeformte Kristalle zu erhalten, gießt man 200 cm^3 einer gesätt. Lsg. des Wolframats in 10 cm^3 A. oder CH_3OH . Die Abhängigkeit der Kristallgröße von der Menge der gesätt. Lsg. u. dem Wassergeh. der Alkohole ist in Schaubildern, die Form u. Größe der erhaltenen Kristalle in Lichtbildern wiedergegeben. Je nach dem Verhältnis von Lsg. u. Fällungsmittel, dem Wassergeh. des Alkohols u. der Art des Zentrifugierens erhält man monodisperse Suspensionen von NH_4 -Parawolframatkristallen zwischen 1000 Å u. 1 μ Größe; je nach der Art des verwendeten Alkohols weisen die Kristalle Plättchen- oder Stäbchenform auf. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 228—30. 18/7. 1949.) WESLY. 338

H. G. Heal und J. G. N. Thomas, *Instabile Ionen des fünfwertigen Urans*. Durch Messungen des Potentials an einer Pt-Elektrode wurde festgestellt, daß in Lsgg. von U^{IV} u. U^{VI} in H_2SO_4 ein instabiles UO_2^+ -Ion gebildet wird, welches sich wieder disproportioniert. Die Bldg. wird durch Belichtung beschleunigt, ebenso durch Red. von U^{VI} , u. erreicht ein Maximum bei der Konz. 10^{-6} Mol. Die Disproportionierung ist in bezug auf UV von zweiter Ordnung u. auf H^+ von erster Ordnung. Die freiwerdende Energie bei der Disproportionierung beträgt 9500 cal. (Trans. Faraday Soc. 45. 11—20. Jan. 1949.) ENSSLIN. 339

Georg Friesen, *Einführung in die anorganische Chemie für Pharmazeuten, Mediziner und Biologen*. 2., verb. Aufl. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage; Berlin: Saenger. 1948. (295 S.) gr. 8° DM 8.—

Wilhelm Klemm, *Anorganische Chemie*. T. 1. 1.—2. Tsd. 1949. (278 S. m. Abb.); T. 2. 1.—3. Tsd. 1948. (179 S. m. Abb.); T. 3. 1.—3. Tsd. 1948. (275 S. m. Abb.); T. 4. 1.—3. Tsd. 1949. (260 S. m. Abb.); T. 5. 1.—3. Tsd. 1948. (315 S. m. Abb.) Wiesbaden: Dieterich. 1948—1949. 8° = Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946. Bd. 23—27. Je DM 10.—

C. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Walling, *Über die Möglichkeit von Allerseinstufungen von rubidiumfreien Mineralien nach einer „inversen Strontiummethode“*. Es wird eine Meth. mitgeteilt, mit der es möglich ist, Altersbestimmungen an Rb-freien Mineralien durchzuführen. Ihre Voraussetzungen werden diskutiert, u. an einer Überschlagsrechnung wird gezeigt, daß die Verschiebungen in der isotopen Zus. des Sr massenspektroskop. nachweisbar sein müßten. Die neue Meth. kann an Genauigkeit die direkte Sr-Meth. nicht erreichen; sie ist aber deswegen von Wichtigkeit, weil mit ihr neue Gruppen von Mineralien in die Altersskala eingestuft werden können. (Z. Naturforsch. 4a. 153. Mai 1949. Taifingen, KWI für Chem.) E. REUBER. 378

Tom F. W. Barth, *Häufigkeitsverteilung der Mineralien in zwei petrographischen Provinzen*. Die Häufigkeitsverteilung der meisten gesteinsbildenden Mineralien in der petrograph. Oslo- u. der intrapazif. Provinz werden bestimmt. In einem gesonderten Abschnitt werden verschied. Betrachtungsweisen vorgeschlagen, um eine durchschnittliche Mineralzus. von magmat. Gesteinen zu erhalten. (J. Geology 57. 55—61. Jan. 1949. Univ. of Chicago.) RÖSING. 378

E. N. Jelissejew, *Die Farbe des Amazonits*. Zwecks Klärung der strittigen Frage nach der Natur der Farbe des *Amazonit* (I) hat Vf. I vom Ural, aus Kasachstan, aus dem Baikal-Gebiet u. aus China genau untersucht. Er zeigt die Absorptionskurven des sichtbaren Teiles ihrer Spektren, bespricht die Färbung des *Mikrokin* (II), den Einfl. einer Erhitzung von I u. II auf ihre Färbung, sowie die bei Bestrahlung eintretende Wiederkehr der ursprünglichen Farbe. Es folgen Angaben über Spektralanalyse u. chem. Zus. des I. Aus seinen Unters. zieht Vf. den Schluß, daß die Färbung des II u. zum Teil vielleicht auch die des I durch Lösungssesquioxid hervorgerufen wird. Die grüne Färbung des I aber wird durch Eisen(II)-oxyd hervorgerufen, das bei der Erhitzung in Eisen(III)-oxyd bei nachfolgender Bestrahlung aber wieder in Eisen(II)-oxyd übergeht. Die Natur der I färbenden Pigmente ist aber noch nicht endgültig geklärt. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineral. Ges.] [2] 78. 26—39. 1949.) LEUTWEIN. 380

G. Ss. Gritzajenko und Ss. W. Grum-Grshimailo, *Über Chrom-Halloysit aus der Aidyrliner Lagerstätte im Südrural*. Vf. berichtet über die Unters. eines hellblauen *Halloysit* (I) von der Aidyrliner Lagerstätte, der, wie die spektralanalyt. Unters. ergab, seine Farbe einem Geh. an Cr(III) verdankt. Dies ist auffallend, weil Cr(III) sonst die Mineralien grün, rot oder violett färbt. Da das untersuchte Mineral aber sonst alle für I typ. Eig. besitzt, so darf es als „Chrom-Halloysit“ bezeichnet u. als eine neue I-Abart betrachtet werden. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineral. Ges.] [2] 78. 61—63. 1949. Inst. für geolog. Wiss. u. Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 380

Henri Vincienne, *Auffindung von mikroskopischem Wolfram in den vererzten Stein- schichten der Loubatière (Montagne Noire). Seine Bedeutung für die Metallogenie von Blei- lagerstätten.* Das W ist an der Wand des Fundortes in den unteren schieferartigen Schichten der Kalkserie in monokristallinen Einschlüssen von einigen Hundertstel bis Tausendstel mm, die nur bei starken Vergrößerungen sichtbar sind, festgestellt u. an Härte, geringem Reflexionsvermögen, graugelber Farbe im natürlichen Licht, Anisotropie u. Polychromismus erkannt worden. Eine Spektralanalyse hat den Befund bestätigt. Die W-Vork. sind in den Kalkschieferschichten vergesellschaftet mit Einschlüssen von Pyrrhotin, Pyrit, Chalcopyrit, Markasit, Zinkblende u. Titanit. In unmittelbarer Nachbarschaft der Schich- ten von W u. von sulfid. Vererzung beobachtet man quarzhaltige Biotitadern u. Lager von Biotit, Muskovit, Amphibol, Titanit u. Turmalin. Die innige Vereinigung der Sulfide mit dem W u. den Mineralien des Metamorphismus scheint zu beweisen, daß diese verschied. Mineralien zur gleichen Paragenese gehören u. mit dem Granitmetamorphismus verknüpft sind. Diese u. andere Beobachtungen führen zu der Anschauung, daß die Lagerstätten der Loubatière zu einem bisher in Frankreich unbekanntem metallogenen Typ gehören. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 2043—45. 27/6. 1949.) WESLY. 383

F. K. Drescher-Kaden, *Die Feldspat-Quarz-Reaktionsgefüge der Granite und Gneise und ihre genetische Bedeutung.* Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, 1948. (XI + 259 S. m. 210 Textabb.) 4^o = Mineralogie u. Petrographie in Einzeldarst. Bd. 1. DM 30,—.

F. de Quervain, *Versuche zur Deutung der Einwirkung leicht löslicher Salze auf Gesteine.* Bern: Kümmerly & Froy in Komm. 1948. (541—554 S.) gr. 8^o = Beiträge zur Geologie d. Schweiz. Geotech. Serie. Kleine Mitteilungen. Nr. 14. str. 2,—.

Karl Hermann Scheumann, *Petrographie.* T. 1. Gesteine. (234 S.) T. 2. Gesteine und Erze. (S. 237—380). Wiesbaden: Dieterich, 1948. 8^o = Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946. Bd. 50/51. Je DM 10,—.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Camille Sandorfy, *Untersuchung der Methyllderivate der linearen, aliphatischen Ketten mit konjugierten Doppelbindungen nach dem Verfahren der Mesomeriemoleküldiagramme.* Nach der Vorstellung über die Hyperkonjugation kann sich eine der C—H-Bindungen der CH₃-Gruppe mit den Bindungen der Moll. durch π -Elektronen konjugieren. Auf diese Weise ergibt sich eine gewisse Anzahl von elektrovalenten Formeln, die neben den homopolaren Formeln zur Mesomerie des Mol. beitragen. Aus den mit Hilfe von Röntgenstrahlen erhaltenen Werten für die interatomare Entfernung zwischendem C-Atom der CH₃-Gruppe u. dem diese Gruppe tragenden C-Atom u. mittels einer Kurve nach PAULING, die eine Beziehung zwischen den interatomaren Entfernungen u. den Bindungszahlen wiedergibt, kann geschlossen werden, daß das Verhältnis zwischen einer einfach erregten, elektrovalenten Formel, wie z. B. I, u. einer einfach erregten homopolaren Formel, wie z. B. II, gleich 11 : 18 ist. Mit Hilfe dieser Beziehung kann man das Gewicht der verschied. Formeln, die sich bei der Darst. der untersuchten Moll. ergeben, berechnen. Diese Berechnungen werden im einzelnen ausgeführt für *Monomethylderiv.* von *Octatetraen*, *Decapentaen*, *Butadien*, *Hexatrien*, für *Dimethylderiv.* des *Butadiens* u. für das *1.5.9-Trimethyldecapentaen*. Dabei zeigt sich: Die Mono-CH₃-Gruppen, die an eine ungerade Nummer tragende C-Atome gebunden sind, erhöhen die Ladung der C-Atome, die eine höhere Nummer haben; die Gruppen, die an eine gerade Nummer tragende C-Atome gebunden sind, erhöhen die Ladung der eine niedrigere Nummer aufweisenden Atome. Das Auftreten von Ladungsüberschüssen gegenüber einer ganzen Klasse von Reagenzien, d. h. eine erhöhte Wirksamkeit der C-Atome, die Elektronen auf Grund der Ggw. der CH₃-Gruppe aufnehmen, die Unterdrückung der Symmetrie u. eine gewisse Polarisation des Mol. sind die wichtigsten Tatsachen, die sich aus den Diagrammen ablesen lassen. Je kürzer ein Mol. ist, desto stärker ist die Ladungserhöhung der von Hyperkonjugierung betroffenen C-Atome. Zwei an gerade oder ungerade C-Atome gebundene CH₃-Gruppen „lenken“ in gleichem Sinne. Eine an ein gerades u. eine andere, an ein ungerades C-Atom gebundene CH₃-Gruppe „lenken“ in entgegengesetztem Sinne. Im Falle einer „geraden“ u. einer „ungeraden“ CH₃-Gruppe erhöht sich die Zahl von einer Ladungserhöhung betroffenen C-Atome. Liegen zwei „gerade“ oder „ungerade“ CH₃-Gruppen vor, so werden gewisse C-Atome hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber elektrophilen Verbb. sehr bevorzugt. Drei CH₃-Gruppen „lenken“ im gleichen Sinne. Die bevorzugten C-Atome befinden sich stets vor oder hinter den C-Atomen, an die die CH₃-Gruppen gebunden sind. Es gibt C-Atome, die 1, 2 oder 3 zusätzliche Ladungen gewinnen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 31—34. Jan./Febr. 1949. Paris, Centre de Chimie Théorique de France.) WESLY. 400

Camille Sandorfy, *Über die Moleküldiagramme einiger Methylkohlenwasserstoffe*. Die in der vorst. Mitt. durchgeführten Berechnungen werden fortgesetzt u. auf *Propen*, *1-Methylbutadien*, *Isopren* u. $C_6H_5CH_3$ angewandt. Dabei wird das Prinzip der Hyperkonjugierung angewandt, nach der die CH_3 -Gruppe sich mit dem Molrest so konjugieren kann, daß sie ein in dem Syst. bewegliches Elektronenpaar liefert. Elektrovaleante Formeln werden nicht berücksichtigt. Es wird angenommen, daß die homopolaren, gewöhnlichen u. hyperkonjugierten Formeln zur Erzielung einer guten Annäherung im Falle der CH_3 -Gruppe ausreichen. Auf die Formeln wird das Verf. der gewöhnlichen Mesomerie angewandt, das verschied. Werte bei den Austauschintegralen zwischen C u. C einerseits u. zwischen C u. H andererseits liefert. Aus den aufgestellten Diagrammen ergibt sich, daß die Konjugierungszahl der CH_3 -Gruppe für das Mono- u. für das Dimethylbutadien überraschenderweise gleich ist. Das kommt daher, daß bei dem angewendeten Verf. die Konjugierungszahl des CH_3 nicht mehr von der Menge der möglichen, hyperkonjugierten Formeln abhängt, wie das bei der Annäherung der Fall ist, die sich auf die durch Verss. bestimmten, interatomaren Entfernungen gründet. Diese Entfernungen werden durch die ausgeführten Berechnungen bestätigt. Die Konjugierungszahl für $C_6H_5CH_3$ ist etwas höher als für die 3 aliph. Verbb., was mit den Erfahrungen in Einklang steht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 34—36. Jan./Febr. 1949.) WESLY. 400

G. Berthier und B. Pullman, *Elektronenstruktur und Dipolmoment des hypothetischen, kreuzkonjugierten Isomeren des Cyclooctatetraens*. Das Cyclooctatetraen kann nach 2 tautomeren Formen reagieren, als *Bicyclo-2:2:0-octa-2.4.7-trien* oder als *1.2;4.5-Dimethylen-cyclohexa-2:5-dien*, die sich von der klass. Form durch die Zahl der im Mol. vorhandenen Doppelbindungen unterscheiden. Theoret. besteht auch die Möglichkeit von 2 kreuzkonjugierten Isomeren, die dieselbe Zahl von Doppelbindungen wie die klass. Form aufweisen, nämlich p-Benzochinodimethan, $CH_2 = \langle \text{Benzolring} \rangle = CH_2$, das bereits dargestellt ist u. Methylencycloheptatrien (I), das noch nicht dargestellt zu sein scheint. Die angenommene Struktur von I führt zu der Überlegung, daß es sich zum Cyclooctatetraen ähnlich verhält wie das Fulven zum Benzol. Die zur Unters. der Elektronenstruktur des Fulvens angewandten Verf. der Resonanz u. der Molekularbahnen werden auch zur Aufklärung der Struktur von I benutzt. Die sich aus den Berechnungen ergebenden möglichen Formeln, die die Verteilung der Ladungen, Bindungen u. freien Valenzen zeigen, werden erörtert. Wie frühere Ergebnisse erwarten lassen, sind die Ladungen nicht gleich. u. das Mol. müßte demnach ein Dipolmoment aufweisen, das in einer der für Fulven berechneten, entgegengesetzten Richtung liegen müßte: das äußere C-Atom ist negativ, wogegen alle C-Atome des Sieberringes positiv geladen sind. — Die gleichen, auf Cycloheptatrien angewandten Berechnungen ergeben ein Dipolmoment in einer zu der am Cyclopentadien beobachteten, entgegengesetzten Richtung. Das Dipolmoment müßte im absol. Wert kleiner als das des Cyclopentadiens sein; wahrscheinlich ist es entgegengesetzt gerichtet. Das völlige Fehlen der Säureeigg. des Cycloheptatriens läßt sich durch den Polaritätswechsel, der dem äußeren H_2 eine negative Ladung verleiht, erklären. — Eine theoret. Unters. des *Azulens* führt zu dem Schluß, daß das Mol. ein starkes Dipolmoment aufweist. Alle C-Atome des Fünfringes sind negativ, die des Sieberringes positiv. Die Berechnungen für Fulven u. für I gestatten, den Ladungsaustausch im Azulen in Wechselbeziehung zu bringen mit einer grundlegenden Neigung der beweglichen Elektronen, Sieberringe zu verlassen u. sich in Fünfringen zu vereinigen. (Trans. Faraday Soc. 45. 484—87. Mai 1949. Paris, Inst. du Radium.) WESLY. 400

Simone Hatem, *Untersuchung der Mischungen Äthanol-Toluidine*. Die DD. (18—35°) Viscositäten, Brechungsindices (20°) u. die magnet. Suszeptibilitäten (17°) der Mischungen von A. mit o- u. m-Toluidin u. der Lsgg. von p-Toluidin in A. (Löslichkeit 52 g in 100 g Lsg.) werden bestimmt. Das Verh. der Mischungen u. Lsgg. ist, abgesehen von der magnet. Suszeptibilität, n., ausgenommen das Brechungsindex—Konz.-Diagramm des p-Toluidins, in dem eine schwache Inflexion besteht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 486—89. Mai/Juni 1949.) L. LORENZ. 400

Simone Hatem, *Physikalisch-chemische Untersuchung einiger Systeme Alkohole-cyclische Amine. Äthanol-Anilin-Mischungen*. Vf. bestimmt bei 18, 20, 25, 30 u. 35° D. Viscosität u. Refraktion u. bei 18° die magnet. Suszeptibilität von Mischungen A.—Anilin. Das Verh. der Mischungen ist n., nur bei der magnet. Suszeptibilität besteht ein Inflexionspunkt bei ca. 50%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 483—86. Mai/Juni 1949.) L. LORENZ. 400

H. Schmid und A. Maschka, *Studien über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Cyclohexanon und Tetrahydrofuran*. Die Bedingungen für den Ablauf der Rkk. von N_2O_4 mit $O_6H_{10}O$ u. C_4H_8O werden so gewählt, daß diese bei Zimmertemp. isotherm ablaufen. $C_6H_{10}O$ setzt sich mit gasförmigem N_2O_4 in einer Lsg. von CCl_4 mit mäßiger Geschwindig-

keit vorwiegend zu Adipinsäure um: $4C_6H_{10}O + 3N_2O_4 = 4COOH - (CH_2)_4 - COOH + 3N_2$. Daneben entsteht noch wenig NO u. N₂O. Die Rk. von fl. N₂O₄ mit reinem oder in Paraffinöl gelöstem C₆H₁₀O verläuft so heftig, daß die Temp. nicht konstant gehalten werden kann. C₆H₉O setzt sich bei Zimmertemp. mit N₂O₄ in einer Lsg. von CCl₄ bis zu 88% zu Bernsteinensäure u. in untergeordnetem Maße zu CO₂ um. Die Umsetzung verläuft langsamer als die C₆H₁₀O-Reaktion. Die entstandene Menge NO beträgt ein Mehrfaches der N₂-Menge. Als Zwischenprod. tritt eine Nitrolsäure auf, die beim Zerfall Bernsteinensäure ergibt. (Mh. Chem. 80. 235—42. April 1949. Wien, TH, Inst. für physikal. Chemie.)

WESLY. 400

G. A. Rasuwajew und Ju. A. Oldekop, *Photoreaktionen der quecksilberorganischen Verbindungen in Lösungen*. Hg-organ. Verbb. (0,03—3,0 g in 5—25 ml Lösungsm.) wurden in 50 cm langen Quarz-Reagenzröhren mit 20 mm Durchmesser mit einer Hg-Quarzlampe (PRK-2) 5 Stdn. bis 2 Monate lang belichtet, per Nd. (ArHgX + Hg) von der Lsg. getrennt; die Lsg. wurde dest. u. im Destillat Bzl., Toluol u. Naphthalin im Destillationsrest ArHgX u. Ar₂H bestimmt. — Ergebnisse: *Diphenyl* (I)- u. *Di-*o*-tolyl-Hg* (II) (in CH₃OH) zerfallen hierbei in Hg, Bzl. oder Toluol u. Formaldehyd; *Dibenzyl-Hg* gibt hierbei *Dibenzyl* u. Hg. In Äthylcellulose sowie Äthylformiat gaben I u. II KW-stoff, Hg u. Aldehyd; in 2.2.4-Trimethylpentan-, Toluol-, Isopropylalkohol- Ae.- u. Acetonlsg. gab I Bzl. u. Hg. *Di- α -naphthyl-Hg* (III) in Isoamylalkohol gab Hg u. Naphthalin. I u. II in CCl₄ gaben ArHg-Chlorid, Cl-KW-stoff u. C₂Cl₆. I, II u. III in Cl-organ., H enthaltenden Lösungsmitteln gaben ArHg-Chlorid u. KW-stoff (dessen H aus dem Lösungsm.). III + CH₃J gab α -Naphthyl-Hg-Jodid, HgJ₂ u. Naphthalin; mit C₂H₅J wird nur HgJ₂ u. Naphthalin erhalten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 64. 77—80. 1/1. 1949. Gorki, Staatl. Univ.)

v. WILPERT. 400

H. J. Bernstein, *Innere Rotation*. 1. Mitt.: *Eine Produktregel für cis- und trans-Isomere*. In Analogie zur Produktregel von TELLER-REDLICH (vgl. REDLICH, C. 1935. II. 1834 u. ANGUS, C. 1936. II. 3406) wird eine Produktregel für das Verhältnis des Produktes der Schwingungsfrequenzen der entsprechenden Symmetrieklassen von 2 Moll. mit cis- u. trans-Konfiguration aufgestellt u. gezeigt, daß die so berechneten Werte mit den beobachteten bei *Dichloräthylen*, *Dibromäthylen* u. *Buten-2* innerhalb 10% übereinstimmen. Vorausgesetzt wird, daß die Kraftkonstanten der Potentialfunktion für Schwingungen in der Molekülebene bei cis- u. trans-Form gleich sind. Anwendung auf *1,2-Dichloräthan* u. *1,2-Dibromäthan* ergibt, daß das stabilere Isomere trans-Form hat (Symmetrie C_{2h}), während das andere Isomere nicht cis-Form (C_{2v}), sondern eine „schiefe“ Form (Symmetrie C₂) zwischen cis u. trans haben muß. (J. chem. Physics 17. 256—57. März 1949. Ottawa, Canada, Nat. Res. Council.)

A. REUTER. 400

H. J. Bernstein, *Innere Rotation*. 2. Mitt.: *Die Energiedifferenz zwischen den Rotationsisomeren von 1,2-Dichloräthan*. (1. vgl. vorst. Ref.) Das ultrarote Absorptionsspektrum von *1,2-Dichloräthan*-Gas von 500—3029 cm⁻¹ wird bei 298,6, 347,7, 368,3, 387,4 u. 424,4° gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Banden 1235 u. 1291 cm⁻¹, die den Isomeren mit C_{2v} bzw. C₂-Symmetrie zugeordnet werden, ermöglichte die Berechnung der Energiedifferenz der beiden Isomeren zu 1100 ± 50 cal/Mol. Die Höhe der Bandenspitzen statt der Bandenflächen als Intensitätsmaß ergibt denselben Wert. Die zu dieser Rechnung benötigte Zuordnung aller Ultrarot- u. RAMAN-Schwingungsfrequenzen wird angegeben u. kurz diskutiert. Bei Zimmertemp. haben 29% der Moll. C₂-Symmetrie, der Rest C_{2v}. (J. chem. Physics 17. 258—61. März 1949.)

A. REUTER. 400

H. J. Bernstein, *Innere Rotation*. 3. Mitt.: *Die Potentialschwelle im 1,2-Dichloräthan*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. berechnet das Potential als Funktion des Drehwinkels um die C—C-Bindung von *1,2-Dichloräthan*. Für die Wechselwirkungsenergie zwischen den Cl- u. H-Atomen wird eine Funktion umgekehrt proportional der 5. Potenz des Kernabstandes angenommen. Dipol-Dipol-, Induktions- u. Dispersionskräfte werden auch berücksichtigt. Er erhält damit eine Potentialkurve mit 3 Minima der Form: $V = 0,733(1 - \cos\psi) + 1,123(1 - \cos 3\psi) + 0,197(1 - \cos\psi)(1 - \cos 3\psi)$ kcal/Mol. Die Potentialschwelle zwischen den 2 Minima wird zu 2,81 kcal/Mol berechnet. Dies stimmt nicht überein mit den Werten, die GORDON u. GIAUQUE (C. 1949. I. 674) für Äthylchlorid berechnen. Letztere werden für zu hoch erklärt. (J. chem. Physics 17. 262—64. März 1949.)

A. REUTER. 400

A. V. Few und J. W. Smith, *Molekulare Polarisation und molekulare Wechselwirkung*. 1. Mitt. *Die scheinbaren Dipolmomente von Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin in Benzol- und 1,4-Dioxan-Lösungen*. Gemessen wurden bei 25° von verd. Lsgg. von Anilin, Methylanilin u. Dimethylanilin in Bzl. u. 1,4-Dioxan die DEE., die Brechungsindices u. die spezif. Voll.; hieraus wurden die scheinbaren Molekularpolarisationen bei unendlicher Verdünnung (P₂₀₀) u. die Mol.-Refr. (R_D) berechnet. Die Messungen bzw. die Rechnungen

ergaben, daß P_{200} von Anilin in 1,4-Dioxanlsg. viel höher ist als in Bzl.; ein ähnlicher Unterschied existiert auch Methylanilin, während bei Dimethylanilin die Differenz sehr klein ist. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß in Anilin- u. Methylanilinsgg. Wasserstoffbindungen zwischen den Aminowasserstoffatomen u. den O-Atomen des 1,4-Dioxanmol. vorhanden sind. Die geringe Differenz zwischen den P_{200} -Werten von Dimethylanilin in den zwei Lösungsmitteln ist aber doch größer, als sie sonst beim Übergang von einem Lösungsm. zum anderen von beinahe gleicher DE. beobachtet wird; dies kann begründet sein durch eine Tendenz zur Wasserstoffbindung zwischen dem aktivierten p-H-Atom der gelösten Substanz u. den O-Atomen des 1,4-Dioxans. Die Werte von $[R_D]$ für Anilin u. Methylanilin sind ebenfalls in 1,4-Dioxan höher als in Bzl. oder in den reinen Flüssigkeiten. Nimmt man für die totale Störungspolarisation einen Wert von 1,05 $[R_D]$, so errechnen sich folgende scheinbare Dipolmomente in Bzl. u. 1,4-Dioxan: Anilin 1,505 u. 1,750, Methylanilin 1,643 u. 1,833 u. Dimethylanilin 1,577 u. 1,633 D. (J. chem. Soc. [London] 1949. 753—60. März. London, Battersea Polytechnic.)

GOTTFRIED. 400

A. W. Ralston, F. K. Broome und H. J. Harwood, *Der Einfluß der N-Methylierung auf die elektrische Leitfähigkeit von Dodecylammoniumchlorid*. Messungen der Äquivalentleitfähigkeit wss. Lsgg. von Dodecyl-, Methyl-dodecyl-, Dimethyl-dodecyl- u. Trimethyl-dodecylammoniumchlorid bei 30° ergaben folgende Werte für Λ_{∞} u. für die krit. Konz. des Übergangs in den koll. Zustand (obige Reihenfolge): 108,5 u. 0,0146, 107,9 u. 0,0146, 109,2 u. 0,0161, 109,8 u. 0,0228. Im koll. Bereich sind die Leitfähigkeiten der beiden ersten Substanzen nahezu gleich, beim Übergang zum Dimethylderiv. tritt eine Erhöhung derselben auf u. beim Übergang zum Trimethylderiv. wird dasselbe in noch stärkerem Maße beobachtet. (J. Amer. chem. Soc. 71. 671—72. Febr. 1949. Chicago, Res. Labor. of Armour and Co.)

W. MAIER. 400

A. W. Ralston, D. N. Eggenbeger und H. J. Harwood, *Die elektrischen Leitfähigkeiten von Tris-(oxyalkyl)-alkylammoniumchloriden*. (Vgl. vorst. Ref.) Messungen der Äquivalentleitfähigkeiten wss. Lsgg. von Trimethyl-dodecyl-, Tris-(2-oxyäthyl)-dodecyl-, Tris-(2,3-dioxypropyl)-dodecyl-, Trimethylhexadecyl- u. Tris-(2,3-dioxypropyl)-hexadecylammoniumchlorid ergaben: Die Ersetzung der Methylgruppen des Trimethyl-dodecylammoniumchlorids durch Oxyäthylgruppen ändert die koll. Eiggg. nicht wesentlich. Die Einführung von 2,3-Dioxypropylgruppen ruft dagegen eine starke Verminderung der Leitfähigkeit u. eine Veränderung des Verlaufs ihrer Konzentrationsabhängigkeit hervor. Analoge Substitution bei Trimethylhexadecylammoniumchlorid bewirkt dagegen keine merkliche Änderung in den kolloid-elektrolyt. Eigenschaften. (J. Amer. chem. Soc. 71. 672—74. Febr. 1949.)

W. MAIER. 400

Arthur A. Maryott, Marcus E. Hobbs und Paul M. Gross, *Elektrische Polarisation von Carbonsäuren*. 3. Mitt. *Eine Untersuchung der Assoziation einiger weiterer Carbonsäuren in Benzollösung*. (2. vgl. C. 1942. I. 737.) Aus den DE-Bestimmungen bei 30° an sehr verd. benzol. Lsgg. von Phenyllessigsäure, β -Phenylpropionsäure, Crotonsäure, Stearinsäure, Zimtsäure sowie o- u. m-Toluylsäure werden die Werte für die Molarpolarisation der monomeren u. dimeren Form ermittelt u. die Gleichgewichtskonstanten zwischen beiden Formen berechnet. Vgl. mit thermodynam. erhaltenen Werten ergaben befriedigende Übereinstimmung. Bei den aliphat. Säuren ergab sich eine gewisse Korrelation zwischen der Struktur der Säuren u. ihrer Assoziations-tendenz, u. zwar wird letztere durch elektronegative Substituenten verringert, durch elektropositive dagegen erhöht. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1671—74. Mai 1949. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.)

WALTER SCHULZE. 400

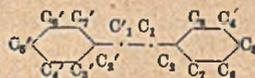
James A. Beattie, David G. Edwards und Stanley Marple jr., *Dampfdruck, Dichte des flüssigen Isobutans und die kritischen Konstanten*. (Vgl. C. 1949. II. 1176.) Der Dampfdruck u. die DD. des fl. Isobutans werden von 30—125° bestimmt. Der Dampfdruck wird durch die Gleichung $\log p \text{ (at)} = 4,31269 - 1126,71/T$ ($T = t^\circ + 273,13$) wiedergegeben. Die krit. Konstanten werden nach der Kompressibilitätsmeth. bestimmt, es werden gefunden: $t_c = 134,98 \pm 0,05^\circ$; $p_c = 36,00 \pm 0,05 \text{ at}$; $v_c = 0,263 \text{ Liter/Mol}$ u. $d_c = 3,80 \text{ Mol/Liter}$ ($= 0,221 \text{ g/cm}^3$). Die Unsicherheit bei krit. Vol. u. D. beträgt 2%. (J. chem. Physics 17. 576—77. Juni 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

O. Redlich und A. T. Kister, *Zur Thermodynamik von Lösungen*. 4. Mitt. *Die Bestimmung von Flüssigkeit-Dampfgleichgewichten durch Messung des Gesamtdruckes*. (2. u. 3. vgl. C. 1949. I. 1402.) Allein aus der Kenntnis des Gesamtdruckes über einer bin. Mischung können die Aktivitätskoeff. der Komponenten berechnet werden. Es ist möglich, auf diese Weise die Trennwrkg. von Säulen mit zahlreichen Böden bequemer zu bestimmen als durch die schwieriger durchzuführende Analyse nahe beieinander sd. KW-stoffgemische. Zur Feststellung des Verh. bin. Gemische hinsichtlich ihrer Abwei-

chung von idealen Lsgg. werden in einem für diesen Zweck entworfenen Gerät die Systeme *Äthylbenzol* (1-*o*-Xylol, 1-*p*-Xylol, 1-*m*-Xylol u. *Isopentan-n*-Pentan untersucht. Die Fehler betragen einige Hundertstel Prozent. (J. Amer. chem. Soc. 71. 505—07. Febr. 1949. Shell Development Co.)

SCHÜTZA. 400

D. W. J. Cruickshank, *Die Genauigkeit von Elektronendichtediagrammen bei der Röntgenanalyse mit besonderer Berücksichtigung von Dibenzyl*. Es werden die Methoden diskutiert zur Korrektur der systemat. Fehler in Elektronendichtediagrammen infolge der Benutzung von endlichen Reihen von Strukturfaktoren. Regellose Fehler werden verursacht durch die experimentellen u. die Abschätzungsfehler sowie durch Fehler bei der Korrektur für endliche Reihen. Es werden Ausdrücke abgeleitet für die Standardabweichungen dieser regellosen Fehler, die eine GAUSSsche Wahrscheinlichkeitsverteilung haben. Die Methoden werden angewandt bei einer Nachrechnung der *Dibenzyl*-Struktur. JEFFREY (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. [1947.] 222) hatte gefunden, daß die Längen der drei acyl. Bindungen beträchtlich kürzer waren als die n. Einfachbindungslänge 1,54 Å. Er hatte gefunden $C_1' - C_1 = 1,48 \text{ Å}$ u. $C_1 - C_2$ bzw. $C_1' - C_2' = 1,50 \text{ Å}$. Vf. bestimmte an Hand des vorliegenden experimentellen Materials u. unter Benutzung der von ihm abgeleiteten Ausdrücke zur Eliminierung der Fehler für endliche Reihen neu u. konnte hierbei die Feststellung von JEFFREY bestätigen, daß die acyl. Bindungen kürzer waren als die n., im Diamant auftretende Länge C—C von 1,54 Å. Es wurden die folgenden Parameter festgelegt: $C_1(x) = 0,0249$, $(y) = 0,0970$, $(z) = 0,0298$; C_2 0,1472, 0,1542, 0,1213; C_3 0,1661, 0,3378, 0,2337; C_4 0,2782, 0,3923, 0,3656; C_5 0,3706, 0,2631, 0,3859; C_6 0,3531, 0,0790, 0,2763; C_7 0,2399, 0,0229, 0,1458. Mit diesen Parametern ergeben sich die folgenden endgültigen intramol. Abstände: $C_1' - C_1$ 1,510 Å, $C_1 - C_2$ 1,523 Å, $C_2 - C_3$ 1,374, $C_3 - C_4$ 1,385, $C_4 - C_5$ 1,376, $C_5 - C_6$ 1,366, $C_6 - C_7$ 1,394, $C_7 - C_2$ 1,374; die mittlere Seitenlänge des arom. Ringes beträgt demnach 1,373 Å. (Acta crystallogr. [London] 2. 65—82. April 1949. Leeds, Univ., Chem. Dep.)



GOTTFRIED. 400

A. McL. Mathieson und J. Monteath Robertson, *Die Struktur gewisser Polysulfide und Sulfonylsulfide*. 3 Mitt. *Die Kristallstrukturen von Bisphenylsulfonylsulfid*. (2. vgl. DAWSON u. ROBERTSON, C. 1949. II. 193.) Gut entwickelte Kristalle von Bisphenylsulfonylsulfid, $C_{12}H_{10}O_4S_2$, wurden aus Eisessig erhalten. Drehkristall-, Schwenk- u. WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben für die monokline Zelle die Dimensionen $a = 15,88 \text{ Å}$, $b = 5,52 \text{ Å}$, $c = 15,88 \text{ Å}$, $\beta = 112,9^\circ$. In der Elementarzelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist $C_{2h}^6 - A2/a$. Zu Vergleichszwecken wurden auch Aufnahmen von *Bis-p-tolylsulfonylsulfid* angefertigt. Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 16,50 \text{ Å}$, $b = 5,85 \text{ Å}$, $c = 18,88 \text{ Å}$, $\beta = 119,9^\circ$. Gegenüber der Phenylverb. ist in der *p*-Tolylverb. die *c*-Achse um 3 Å, der Winkel β um 7° größer. Obwohl die *a*-Achse etwas größer ist, ist d_{100} der *p*-Tolylverb. kleiner als d_{100} der Phenylverbinding. Das Zellvol. hat beträchtlich zugenommen, die *D*. dagegen abgenommen. Die mol. Ausdehnung, die diese Änderungen verursacht, findet hauptsächlich in der Richtung der *c*-Achse statt. Dies wird bestätigt durch die Tatsache, daß die Verteilung der Intensitäten der (*h*00)-Reflexionen bei beiden Verb. nahezu gleich ist. Unter Zugrundelegung dieser Feststellungen wurde ein Modell entworfen u. hierauf eine Reihe von FOURIER-Analysen durchgeführt. Auf diese Weise wurden die folgenden Parameter festgelegt: $S_1(x) = 3,97 \text{ (Å)}$, $(y) = -0,60 \text{ (Å)}$, $(z) = 3,97 \text{ (Å)}$; S_2 2,18, +0,64, 3,46; O_1 1,07, -0,25, 2,60; O_2 2,33, +1,84, 2,78; C_1 2,06, +0,83, 5,16; C_2 1,34, -0,14, 5,64; C_3 1,26, +0,02, 6,98; C_4 1,85, +1,13, 7,82; C_5 2,56, +2,11, 7,35; C_6 2,66, +1,96, 6,00. In dem Gitter geht durch das zentrale S-Atom eine zweizählige Drehachse, die Ebene des Benzolringes ist unter $60,3^\circ$ gegenüber der *b*-Achse geneigt. Innerhalb eines Mol. bestehen die folgenden Abstände: $S_1 - S_2 = 2,07 \pm 0,02 \text{ Å}$, $S_2 - O_1 = 1,41 \pm 0,04 \text{ Å}$, $S_2 - O_2 = 1,41 \pm 0,04 \text{ Å}$ u. $S_2 - C_1 = 1,76 \pm 0,02 \text{ Å}$. Die kürzesten intermol. Abstände liegen zwischen 3,33 Å u. 3,78 Å. (J. chem. Soc. [London] 1949. 724—33. März, Glasgow, Univ.)

GOTTFRIED. 400

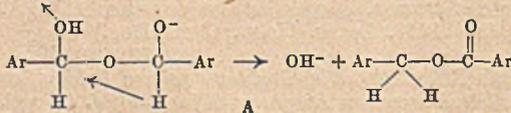
Dorothy Crowfoot Hodgkin, *Röntgenanalyse der Struktur von Penicillin*. Vf. gibt einen histor. Überblick über die Ermittlung der Struktur des Penicillinmol. mit Hilfe der modernen Methoden der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen. Der Fall des Penicillins war ungewöhnlich wegen der Komplexität des Problems u. wegen der Art, wie die Röntgenunters. mit der chem. Erforschung verknüpft wurden. Untersucht wurden das Na-2-Pentenyl-Penicillin sowie das Na-, K- u. Rb-Salz des Benzyl-Penicillins, unter Verwendung der FOURIER-Synth. zur Berechnung der Elektronendichte sowie der von L. BRAGG entwickelten opt. Beugungsmethode. Die Berechnung der Elektronendichte in den drei Dimensionen, die beim Na- u. K-Salz durchgeführt wurde, bestätigte schließlich die β -Lactam-Formel für das Penicillin in einer bestimmten stereochem. Form. (Advancement of Sci. 6. 85—89. Juli 1949.)

FAESSLER. 400

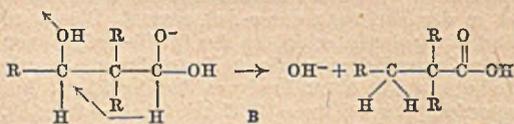
D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

José Erdos, *Bemerkung über die Anwendung der Chlorsulfonsäure als Esterifizierungsmittel*. In Fortsetzung der Arbeiten über die Methylierung der 2-Phenylchinolincarbonsäure-4 („Atophan“) (I), Herst. anderer Ester dieser u. anderer Säuren mittels SO₂HCl (An. Escuela nac. Ci. biol. 4. [1947.] 387), wird vom Standpunkt der SO₂HCl als Esterifizierungsmittel die Meth. der Herst. verschied. Ester von I u. anderen Säuren beschrieben. 15 Ester wurden folgendermaßen hergestellt: In einen Kolben werden Säure u. Alkohol gegeben u. unter Rühren u. Kühlung (unter 30°) 2–2,5 Mol SO₂HCl im Laufe mehrerer Stdn. zusetzt. Man kocht hierauf 2 Stdn. u. dest. den Alkoholüberschuß ab. Die Mischung wird über eine 10–20%ig. NaOH-Eislg. gegossen. Nach Fällung mit HCl oder H₂SO₄ wird aus A. umkristallisiert. Bei aliph. Säuren ist der Bedarf an SO₂HCl sehr gering. — Ergebnisse (die Zahlen in der Reihenfolge sind: auf 1 Mol Säure x = Mol Alkohol, y = Mol SO₂HCl, z = Dauer der Zugabe der SO₂HCl in Stdn., % = Ausbeute): I, x = 25 Methanol, y = 2,1, z = 6, 87,6%; I, 25 A., 2,1, 6, 91,6%; I, 25 Butanol, 2,1, 6, 86,8%; Essigsäure, 3,5 A., 0,02, 1, 82,5%; Propionsäure, 3,5 A., 0,02, 1, 77,7%; Buttersäure, 3,5 A., 0,02, 1, 78,6%; Stearinsäure, 3,5 A., 0,02, 1, 69,3%; Ölsäure 3,5 A., 0,02, 1, 60,9%; Benzoesäure, 3,5 A., 0,02, 1, 31,8%; Milchsäure, 3,5 A., 0,02, 1, 83,9%; Oxalsäure, 7 A., 0,04, 1, 14,9%; Weinsäure, 7 A., 0,04, 1, 82,9%; Camphersäure, synthet., 7 A., 0,04, 1, 61,9%; Essigsäure, 3,5 Isoamylalkohol, 0,02, 1, 78,8%; Phthal-säureanhydrid, 3 A., 0,15, 0,1, 8 Stdn. kochen, 98,0%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 150–51. Jan./Febr. 1949. Mexico, Inst. Polytechnique National.) ROTTER. 450

Elliot R. Alexander, *Untersuchungen über den Mechanismus der Cannizzaro-Reaktion*. 2. Mitt. Oxy- und Aminoaldehydderivate. (1. vgl. ALEXANDER, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 289.) Vf. prüft den von GEISSMAN (Org. Reactions 2. [1944.] 96) für die CANNIZZARO-Rk. vorgeschlagenen Mechanismus A durch Unters. der Rk. bei Oxy- u. Aminoaldehyden. Hier sollte nach Schema B die Abspaltung des Hydroxylions u. Umlagerung des Hydridions innermol. erfolgen können



unter Bldg. einer gesätt., nicht mehr OH-haltigen Säure; bei quaternären Aminoaldehyden sollte diese Folge noch durch die positive Ladung der NR₃⁺-Gruppe erleichtert sein. Vf. fand, daß bei dem *Isobutyraldol* gleichzeitige intermol. CANNIZZARO-Rk. u. innermol. Spaltung des Aldols stattfand, dort wurden das entsprechende Glykol u. *Isobuttersäure* als einzige Reaktionsprod. isoliert. *Aldol* u. *Propionaldol* verhalten bei der Rk., die sonst untersuchten Aldehyde (*Oxytrimethylacetaldehyd*, *Dimethylaminotrimethylacetaldehyd*, *Dimethylaminotrimethylacetaldehydmethyljodid*, *α-Oxy-α-äthylphenylacetaldehyd*, *o-Alkoxyethylbenzaldehyd*, *α-Dimethylaminoisobutyraldehydmethyljodid*) reagieren normal. Vf. schließt daraus, daß der Reaktionsmechanismus B selbst in den am meisten

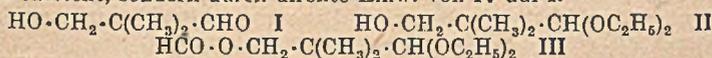


begünstigten Fällen nur eine untergeordnete Rolle bei der CANNIZZARO-Rk. spielen kann. — *α-Bromoisobutyraldehyd*, aus *Isobutyraldehyddiäthylacetal* in CCl₄ mit Br₂ u. CaCO₃ in Kältemischung, Kp. 110–113°, daneben *α-Bromoisobutyraldehyddiäthylacetal*, Kp. 99–100°, das durch 1 Min. Kochen mit konz. HCl in Dioxan-W. hydrolysiert wurde. — *α-Dimethylaminoisobutyraldehyd*, aus der vorst. Verb. mit Dimethylamin unter 10°, Kp. 126–129°; *Methyljodid*, C₇H₁₆ONJ, aus Nitromethan, F. 199–121° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2592–94. Juli 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) KRESSE. 450

N. Lozac'h, *Über die olefinischen γ-Glykole*. Die olefin. γ-Glykole werden dargestellt a) durch Anlagerung von Br₂ an ein konjugiertes Dien in 1.2- oder 1.4-Stellung, Überführen des erhaltenen Gemisches von olefin. Dibromiden in Essigsäureester u. Verseifung zu olefin. γ- (u. α-) Glykolen; b) durch Semihydrierung der Äthin-γ-glykole in alkoh. Lsg. bei ca. 50° in Ggw. von RANEY-Ni. Die olefin. γ-Glykole sind stereoisomer. Durch Verseifung des Butadiendibromids erhält man das *trans-2-Buten-1.4-diol*, Kp.₁₄ 131–132°; *Dibenzozol*, F. 69–70°. — Das aus olefin. *cis-Glykol* gewonnene *cis-1.4-Dibrombuten* isomerisiert sich durch Erwärmen zum *trans-Bromid*, dessen Verseifung zum *trans-2-Buten-1.4-diol* führt. — Die Darst. der Verb. *trans-2-Penten-1.4-diol* (Kp._{11,5} 127°) u. *trans-2-Hexen-1.4-diol* (Kp.₁₁ 141°) ist von PRÉVOST (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. [1944.] 218) beschrieben worden. — Das *trans-3-Hexen-2.5-diol* erhält man durch Verseifung der entsprechenden Bromide; Kp.₁₃ 121°. Die *cis-Verb.*, die durch Hydrierung einer Mischung von rac. u. inakt. Hexindiolen dargestellt wird, ist eine Fl., Kp.₁₄ 116

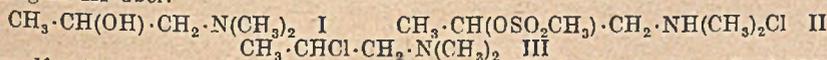
bis 118°. — Das 2,5-Dimethyl-3-hexen-2,5-diol wird durch katalyt. Hydrierung in 2 krist. Formen gewonnen. Die α -Form bildet feine Nadeln, F. 76,7°; die β -Form zeigt prismat. Kristalle, F. 69°. Die Unterschiede der RAMAN-Spektren der beiden Formen liegen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. Es ist unwahrscheinlich, daß so geringe Frequenzabweichungen von einem Unterschied zwischen cis- u. trans-Form herrühren. Die Best. der Gefrierpunktserniedrigung in CH₃COOH zeigt, daß beide Formen monomer sind. Man muß annehmen, daß beide Formen cis-Verb. sind u. die verschied. Kristallformen sek. Wertigkeitsbindungen, wie der Chelatbildg., die das RAMAN-Spektr. nur schwach beeinflussen, zuzuschreiben sind. — Durch Hydrierung des aus der Kondensation von CH₃-CO-C₂H₅ mit C₂H₂ in Ggw. von KOH hervorgehenden Äthinglykols entsteht das viscose 3,6-Dimethyl-4-octen-3,6-diol, Kp.₁₅ 125—127°. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Mischung von rac. cis- u. unteilbarem cis-Glykol. — Durch Hydrierung der Mischung von isomeren Glykolen, die man durch Kondensation von 3-Methyl-1-pentin-3-ol mit Isobutyraldehyd in Ggw. von KOH erhält, gewinnt man 2,6-Dimethyl-4-octen-3,6-diol, Kp.₁₅ 132—134°. Wahrscheinlich liegt eine cis-Struktur vor, der 4 mögliche Isomere, die paarweise enantiomorph sind, entsprechen. — Die olefin. RAMAN-Frequenzen der beschriebenen, durch Hydrierung der Äthin- γ -glykole gewonnenen Glykole liegen zwischen 1656 u. 1659 cm⁻¹; sie stimmen mit den im Schrifttum für andere olefin. cis-Verb. angegebenen Frequenzen gut überein. Dagegen scheint aus den Arbeiten von PRÉVOST geschlossen werden zu dürfen, daß die durch Verseifung von olefin. Dibromiden erhaltenen olefin. γ -Glykole die trans-Struktur aufweisen. — Die Dehydratisierung von trans-Glykol führt ausschließlich zu Crotonaldehyd, wogegen aus cis-Glykol ca. 65% Crotonaldehyd u. 35% 2,5-Dihydrofuran (1,4-Epoxybuten-2) entstehen. Es ist schwer zu sagen, ob der im letzteren Falle entstandene Crotonaldehyd durch unmittelbare Dehydratisierung oder vorausgegangene Isomerisierung des cis-Glykols in die trans-Verb. entsteht. — Aus trans-2-Penten-1,4-diol entsteht durch Dehydratisierung ein Gemisch von viel α -Pentenal u. wenig β -Pentenal. — Aus trans-3-Hexen-2,5-diol bilden sich Hexen-3-on-2 u. Hexen-4-on-2. — Die beiden krist. cis-Formen des 2,5-Dimethyl-3-hexen-2,5-diols gehen durch Dehydratisieren in 2,5-Dimethyl-2,5-epoxyhexen-3 über. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 286—88. März/April 1949. Paris, Ecole Nationale Supérieure, Labor. de Chimie.) WESLEY. 570

Elliot R. Alexander und Elliot N. Marvell, Reaktion von Oxyaldehyden mit Orthoameisensäureäthylester. 1. Mitt. Oxypivalinaldehyd. Beim Vers. zur Herst. von II aus I u. Orthoameisensäureäthylester (IV) konnte aus dem Reaktionsgemisch nur III isoliert werden. Verseifung von III mit KOH in A. gibt K-Formiat u. II. Die Konst. III wird durch das Infrarotabsorptionsspektr. gestützt, das die Anwesenheit einer Carboxylgruppe u. von Ätherbindungen sowie die Abwesenheit von Hydroxylgruppen erkennen läßt. II liefert mit Ameisensäureäthylester oder IV ein sehr komplexes Reaktionsgemisch, aus dem jedoch III nicht isoliert werden konnte. Es wird daher angenommen, daß III nicht sek. aus II entsteht, sondern durch direkte Einw. von IV auf I.



3,3-Diäthoxy-2,2-dimethylpropylformiat (III), C₁₀H₂₀O₄, durch Kochen von I mit IV in trockenem A. in Ggw. von NH₄Cl, Kp.₁₃ 93—94°, n_D²⁰ = 1,4200, D.₂₀²⁰ = 0,9633. — Oxypivalinaldehyddiäthylacetat (II), C₈H₂₀O₃, Kp._{1,0} 55°, n_D²⁰ = 1,4259, D.₂₀²⁰ = 0,9335. (J. Amer. chem. Soc. 71. 15—16. Jan. 1949. Urbana, Ill., Univ.) CORTE. 690

N. L. Wendler und M. Tishler, Verschiebungschlorierung von Dimethylaminopropanol-(2). Einw. von Mesylechlorid auf I in einem inerten Lösungsm. bei 0° ergibt II neben dem Hydrochlorid von I. Bei Durchführung der Rk. in Chlf. + Aceton (1:1) entsteht II direkt in reiner Form. Beim Erhitzen von II über den F. geht es glatt durch innere Verschiebung in III über.



Methansulfonsäureester des Dimethylaminopropanol-(2). Hydrochlorid (II), C₆H₁₆O₃NCIS, aus Aceton Mikrorhomben, F. 130—131°; Pikrat, C₁₆H₁₈O₁₀N₄S. aus Essigester + Ae. feine, gelbe Nadeln, F. 90—91°. — Dimethylamino-2-chloropropan (III), durch Erhitzen von II in evakuierter Ampulle im Xyloldampf (4 Stdn.), Lösen des Reaktionsprod. im gleichen Vol. W. u. Behandeln mit überschüssiger 50% ig. KOH; Pikrat, C₁₁H₁₅O₇N₄Cl, aus Essigester + Ae. feine, gelbe Nadeln, F. 101—103°; Ausbeute 70—75%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 374—75. Jan. 1949. Rahway, N. J., Merck u. Co., Inc.) CORTE. 920

P. Karrer, P. Portmann und M. Suter, L-Valinol und L-Tyrosinol. Durch Red. mit Lithiumaluminiumhydrid (I) werden aus l-Valinmethyl-ester (II) l-Valinol u. aus l-Tyrosinmethyl-ester (III) l-Tyrosinol (IV) in guten Ausbeuten hergestellt.

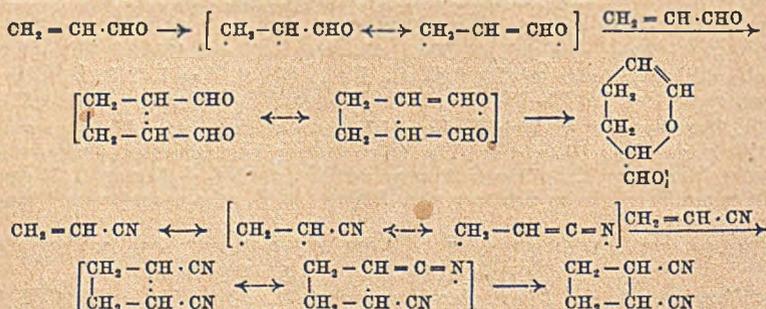
Versuche: Die Red. von II wurde nach P. KÄRBER u. Mitarbeiter (Helv. chim. Acta 31. [1948.] 1617) ausgeführt. *l*-(+)-Valinol: Saures Oxalat, C₇H₁₅O₅N, F. 156—157°; Hydrochlorid, C₇H₁₄ONCl, F. 117—118°; Valinobase, C₇H₁₅ON, Kp.₁₁ 88°. — Die Red. von III wurde in einer SOXHLET-App., die mit 6 g III, 750 cm³ Ae. u. 4 g I beschickt war, durch 50std. Erhitzen durchgeführt; das Reaktionsprod. wurde mit 15 cm³ W. zers., die Ätherschicht abfiltriert, der LiOH-Nd. zweimal mit je 200 cm³ W. extrahiert, das Filtrat im Vakuum eingedampft u. in 50 cm³ Methanol wieder gelöst; dann wurde das meiste LiOH als Li-Oxalat ausgefällt u. abfiltriert; bei weiterer Zugabe von (CO₂H)₂ fällt Tyrosinoloxalat aus, F. 223—224°. Zur Reinigung wurde es in das Hydrochlorid, C₉H₁₄O₂NCl (V) übergeführt u. aus A. unter Zugabe von Ae. umkrist., F. 167—167,5°, [α]_D¹⁷ = -20,5°. — 1 g V wurde in 0,5 cm³ W. gelöst, mit wasserfreier Soda versetzt, bis ein trockenes Pulver entstand, mit Ae. extrahiert u. im Vakuum eingedampft; der ölige Rückstand wurde im Kugelrohr bei 0,05 mm Hg dest.; bei einer Badtemp. von 170—180° ging er als viscoses Öl über; [α]_D¹⁷ = -26,1°; IV-Oxalat, (C₉H₁₃O₂N)₂·C₂H₂O₄, durch Neutralisation von 0,37 g IV in A. mit 0,14 g krist. (CO₂H)₂ hergestellt, F. 224° (Methanol, Zers.), [α]_D¹⁷ = -20°. (Helv. chim. Acta 32. 1156—57. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

ZIMMER. 1230

Gennady M. Kosolapoff, *Eine Synthese symmetrischer Phosphinsäuren*. (Vgl. auch C. 1948. I. 448) Während MICHAELIS u. WEGNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 48. [1915.] 316) aromat. Phosphinsäuren aus Aryl-Mg-Halogeniden u. N-Piperidyldichlorphosphat (I) hergestellt haben, verwendet Vf. an Stelle von I *N,N*-Diäthylamidodichlorphosphat (II). — *Bis-p-tolylphosphinsäure*, aus II u. *p*-Tolyl-MgBr in Ae.; aus verd. A. lange Nadeln, F. 131—132°; Ausbeute 75%. — *Bis-p-anisylphosphinsäure*, analog aus *p*-Bromanisol; kurze Nadeln, F. 179—180°; Ausbeute 79%. — *Bis-o-anisylphosphinsäure*; analog aus *o*-Bromanisol, Nadeln, F. 227—228°; Ausbeute 74%. — *Di-n-Butylphosphinsäure*, analog aus *n*-Butylbromid; Reinigung durch Überführung mit PCl₅ in das Chlorid (Kp.₂₃ 156—157°), aus Hexan lange, seidige Nadeln, F. 70,5—71°; Ausbeute 82%. PLETS (Dissertation, Kazan, USSR 1938), der die Säure durch Hydrolyse von R₂PCl₃ oder R₂POCl erhielt, gibt F. 31—32°. an. Der vom Vf. beobachtete höhere F. ist entweder durch größere Reinheit oder möglicherweise durch eine isomere Form zu erklären. (J. Amer. chem. Soc. 71. 369—70. Jan. 1949. Auburn, Ala., Polytechnic Inst., The Ross Chem. Labor.)

CORTE. 1300

Eugene C. Coyner und William S. Hillman, *Die thermische Dimerisierung von Acrylnitril*. Acrylnitril lieferte bei der therm. Dimerisierung in einer Stahlbombe bei Temp. von 195—304° (Druck 20—130 at) in Ggw. von wenig Hydrochinon nicht das erwartete Dihydropyridinderiv. (in Analogie zum Acrolein u. Methylvinylketon; vgl. ALDEB, OFFERMANN u. RUEDEN, C. 1941. II. 1150 u. 1152), sondern in geringer Ausbeute ein Gemisch von *cis*- u. *trans*-1,2-Dicyanocyclobutan, die bei Hydrolyse *trans*-1,2-Cyclobutandicarbonensäure ergeben. Unterhalb 190° verläuft die Dimerisierung äußerst langsam u. oberhalb 300° tritt Zers. unter Bldg. verkohlter Rückstände ein. Obwohl also Acrylnitril u. Acrolein bzw. Methylvinylketon bei Dimerisation Prodd. von verschied. Typus liefern, nehmen Vf. einen ähnlichen Reaktionsmechanismus an:



Die Rkk. unterscheiden sich demnach nur in der Cyclisierungsphase, bei der Acrolein einen relativ stabilen 6gliedrigen heterocycl. Ring bildet, während beim Acrylnitril in der zur Bldg. eines 6gliedrigen Ringes erforderlichen Konfiguration die Abstände zwischen den die einsamen Elektronen tragenden Atomen zur Ausbildg. einer Bindung zu groß sind, so daß sich die Bindung zwischen den beiden α-C-Atomen ausbildet.

Versuche: Fraktionierung des 1,2-Dicyanocyclobutans bei 3—4 mm ergab 3 Fraktionen (1. 103—115°, F. <0; 2. 120—125°, F. 27°; 3. 140—145°, F. 62°), von denen die 1 u. 3. wahrscheinlich die relativ reinen *cis*- u. *trans*-Formen darstellen, während die

2. ein Gemisch beider ist. — *dl-trans-1.2-Cyclobutandicarbonsäure*, $C_4H_6O_4$, aus den 3 Fraktionen durch Kochen mit alkoh. KOH oder 10% ig. HCl, aus konz. HCl, F. 129 bis 130°; *Dihydrazid*, $C_6H_{12}O_2N_4$, F. 219–220°. Opt. Spaltung über das Chinarsalz ergab die *l*- (aus Bzl., F. 114–117°; $[\alpha]_D^{28} = -150^\circ$ in W.) u. die *d*-Säure (in weniger reinem Zustand). (J. Amer. chem. Soc. 71. 324–26. Jan. 1949. Knoxville, Tenn., Univ.) CORTE. 1900

O. H. Johnson und W. H. Nebergall, *Darstellung und Eigenschaften einiger substituierter Germane. Tricyclohexyl-GeBr* (I) reagiert mit GRIGNARD-Lsgg. nach folgendem Schema: $(C_6H_{11})_3GeBr + R MgBr \rightarrow (C_6H_{11})_3GeR + MgBr_2$. Eine frühere Unters. (JOHNSON u. NEBERGALL, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1706) zeigte jedoch, daß für die Fälle $R = iso-C_3H_7$, C_6H_5 u. C_6H_{11} eine Rk. nicht stattgefunden hatte. Vff. versuchen jetzt diese Umsetzungen mit den entsprechenden Li-Verbb. zu erzwingen. Während im Fall $R = C_6H_5$ der Umsatz gelang, waren in den anderen Fällen die Verss. wiederum negativ. Auch der Umsatz von $GeCl_4$ mit überschüssigem Cyclohexyl-Li blieb auf der Stufe des *Tricyclohexyl-GeCl* (II) stehen u. *Tetraäthoxy-Ge* lieferte mit überschüssigem Cyclohexyl-MgBr I. Ster. Hinderung ist daher wahrscheinlich. Beim Umsatz von II bzw. *Triphenyl-GeBr* mit $LiAlH_4$ (III) in Ae. wird das Halogen durch H ersetzt unter Bldg. von Verbb. des Typs R_3GeH . Während in der Kohlenstoffreihe Alkohole nicht angegriffen werden (NYSTROM u. BROWN, C. 1948. I. 1098), geht beim *Tricyclohexylgermaniumhydroxyd* (IV) die Red. leicht weiter bis zum $(C_6H_{11})_3GeH$ (V). Aus *Ditriphenylgermaniumoxyd* (X), $[(C_6H_5)_3Ge]_2O$, entsteht mit III $(C_6H_5)_3GeH$ (VI). Die Germaniumwasserstoffbindung ist leicht angreifbar. Aus V bildet sich schon bei kurzem Stehen an der Luft IV zurück. VI ist stabiler u. wird erst bei längerem Verweilen an der Luft wieder oxydiert. Halogene reagieren mit V augenblicklich unter Bldg. der entsprechenden Halogenide. IV bildet mit Acetylchlorid II, mit Essigsäureanhydrid *Tricyclohexylgermaniumacetat*, $(C_6H_{11})_3GeOCOCH_3$.

Versuche: *Tricyclohexylgermaniumchlorid* (II), $C_{18}H_{33}ClGe$, aus Cyclohexyl-Li u. $GeCl_4$ in niedrigsd. PAe., Kristalle aus PAe., F. 101° (Ausbeute 70%). — *Tetraäthoxygermanium* (VII), $C_8H_{20}O_4Ge$, aus Na-Alkoholat u. $GeCl_4$ in A., Reinigung durch Vakuumdest. (nähere Angaben fehlen). — *Tricyclohexylgermaniumbromid* (I), $C_{18}H_{33}BrGe$. Die äther. Lsgg. von VII u. $C_6H_{11}MgBr$ werden zusammengebracht, dann der Ae. durch Toluol ersetzt u. erhitzt. Aus absol. A., F. 109° (50%). Weitere Darst. s. unten. — *Phenyltricyclohexylgermanium*, $C_{24}H_{38}Ge$, aus I u. C_6H_5Li . Nach Ersatz des Ae. durch Cyclohexan wird erhitzt. Kristalle aus PAe., F. 210–211° (75%). — *Tricyclohexylgermaniumhydroxyd* (IV), $C_{18}H_{34}OGe$, aus II u. 5% ig. alkoh. KOH, aus niedrigsd. PAe., F. 175 bis 176° (100%). — *Tricyclohexylgerman* (V), $C_{18}H_{34}Ge$, aus II u. III in Ae., krist. unter Eiskühlung, F. 24–25° (87%). Auch erhältlich aus IV u. III (100%). — *Tetraphenylgermanium* (VIII), $C_{24}H_{20}Ge$, aus C_6H_5-Li u. $GeCl_4$, aus Toluol, F. 230–231° (90%). — *Triphenylgermaniumbromid* (IX), $C_{18}H_{15}BrGe$, aus VIII u. Br in CCl_4 , aus niedrigsd. PAe., F. 136°. — *Ditriphenylgermaniumoxyd* (X), $C_{36}H_{30}OGe_2$, aus IX u. 5% ig. alkoh. KOH, F. 182°. — Red. von X mit III lieferte *Triphenylgerman* (VI), $C_{18}H_{16}Ge$, F. 27°. VI wurde auch aus IX u. III erhalten. — *Tricyclohexylgermaniumbromid*, aus V u. Br in Äthylbromid, aus PAe., F. 108° (100%). — *Tricyclohexylgermaniumjodid*, $C_{18}H_{33}JGe$, aus V u. J in CCl_4 , aus Methanol, F. 99°. — *Tricyclohexylgermaniumacetat*, $C_{20}H_{36}O_2Ge$, aus IV u. Essigsäureanhydrid, F. 82–83°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1720–22. Mai 1949. Minnesota, Univ., School of Chem.) GRALHEER. 2100

Albert Pohland, Frederick J. Marshall und Thomas P. Carney, *Optisch aktive, dem Methadon verwandte Verbindungen*. Die doppelte analget. Wirksamkeit des *l*-6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanons (*l*-Methadons) gegenüber der *dl*-Form führte zur Darst. u. pharmakol. Prüfung opt. Isomere, dem Methadon verwandter Verbindungen. Ausgangsprod. war das *dl*-4-Dimethylamino-2.2-diphenylvaleronitril (I), das über die sauren weinsauren Salze mit über 70% ig. Ausbeute in die *d*- u. *l*-Form gespalten wurde. Das *d*- u. *l*-Nitril wurden mit Äthyl-MgBr in die entsprechenden Ketone übergeführt; die beobachteten Drehwerte des *d*- u. *l*-Methadons waren $[\alpha]_D^{25} = +126$ bzw. -127° . Bei der katalyt. Red. von *d*- u. *l*-Methadon entstanden nur 2 der 4 möglichen Isomeren, die α -Isomeren, wobei sich der Drehwert umkehrt. So ergab *d*-Methadonhydrochlorid α -*l*-6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanolhydrochlorid, *l*-Methadonhydrochlorid α -*d*-6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanolhydrochlorid, die durch Acetylierung in die entsprechenden 5-Acetoxyderiv. übergeführt wurden. Durch Hydrolyse des *dl*-, *d*- u. *l*-Nitrils mit 70% ig. H_2SO_4 entstanden die entsprechenden Valeriansäuren.

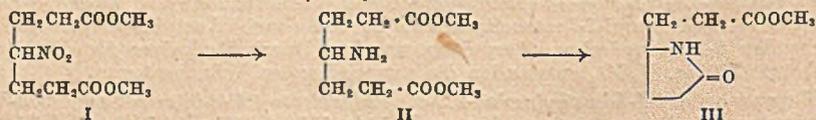
Versuche: *l*-4-Dimethylamino-2.2-diphenylvaleronitril-*d*-bitartrat, aus I u. *d*-Weinsäure in warmem Aceton, aus wss. Aceton, F. 114–117°, $[\alpha]_D^{23} = +14^\circ$. — *l*-4-Dimethylamino-2.2-diphenylvaleronitril, aus dem *d*-Bitartratsalz mit verd. NaOH, aus wss. A., F. 99–101°, $[\alpha]_D^{23} = -50^\circ$; Ausbeute 72%. — *d*-4-Dimethylamino-2.2-diphenylvalero-

nitril, aus der eingedampften aceton. Mutterlauge des l-Nitril-d-bitartrats u. verd. NaOH, aus wss. A., F. 97—100°, $[\alpha]_D^{25} = +47^\circ$; Ausbeute 72%. — *l-6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanonydrochlorid* (l-Methadon), $C_{21}H_{27}ON \cdot HCl$, aus dem entsprechenden l-Nitril u. Äthyl-MgBr nach THORPE, WALTON u. OFNER (C. 1948. II. 229), F. 239 bis 241° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = -127^\circ$; Ausbeute 71%. In gleicher Weise *d-6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanonydrochlorid* (d-Methadon), F. 239—241° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +126^\circ$; Ausbeute 75%. — α -*dl-6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanonydrochlorid*, $C_{21}H_{29}ON \cdot HCl$, durch Hydrieren des dl-Methadonhydrochlorids in wss. Lsg. in Ggw. von Platinoxyd bei 1 At., aus A.-Ae., F. 192—193°; Ausbeute 86%. In gleicher Weise α -*d-6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanonydrochlorid*, aus l-Methadon, F. 169—171°, $[\alpha]_D^{25} = +34^\circ$; Ausbeute 93%. α -*l-6-Dimethylamino-4.4-diphenyl-3-heptanonydrochlorid*, $C_{21}H_{29}ON \cdot HCl$, aus d-Methadon, F. 169—171°, $[\alpha]_D^{25} = -34^\circ$; Ausbeute 90%. — α -*dl-5-Acetoxy-2-dimethylamino-4.4-diphenylheptanhydrochlorid*, $C_{23}H_{31}O_2N \cdot HCl$, aus dem entsprechenden dl-Carbinolhydrochlorid u. Essigsäureanhydrid in Pyridin bei 50°. Mit Ae. gefällt, aus A.-Ae., F. 211—213°; Ausbeute 80%. — In gleicher Weise α -*d-5-Acetoxy-2-dimethylamino-4.4-diphenylheptanhydrochlorid*, F. 200—203°, $[\alpha]_D^{25} = +57^\circ$; Ausbeute 84%, u. α -*l-5-Acetoxy-2-dimethylamino-4.4-diphenylheptanhydrochlorid*, F. 201—202,5°, $[\alpha]_D^{25} = -59^\circ$; Ausbeute 89%. — *dl-4-Dimethylamino-2.2-diphenylvaleriansäureäthylester*, $C_{21}H_{27}O_2N$, aus I u. 70% ig. H_2SO_4 bei 150° während 18 Stdn. mit anschließendem Eintropfen von A. bei 120° während 10 Stunden. Alkal. Extraktion mit Ae., $Kp_{0,7} 158-168^\circ$. *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{27}O_2N \cdot HCl$, aus dem Ester in Ae., aus A.-Ae., F. 178,5—180° (Zers.); Ausbeute 32%. — In gleicher Weise *d-4-Dimethylamino-2.2-diphenylvaleriansäureäthylesterhydrochlorid*, F. 171—173° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +39^\circ$, u. *l-4-Dimethylamino-2.2-diphenylvaleriansäureäthylesterhydrochlorid*, F. 172—173° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = -38^\circ$. — Tabelle der analget. Werte. (J. Amer. chem. Soc. 71. 460—62. Febr. 1949. Indianapolis, Ind.) PÖHLS 2260

H. R. Snyder, Clay Weaver und Clifford D. Marshall, *Die Darstellung von 3.3'-Dibromdiphenyl und dessen Umwandlung in Organometallverbindungen*. 3.3'-Dibromdiphenyl (I) wird aus o-Nitrobrombenzol über 2.2'-Dibromhydrazobenzol u. 3.3'-Dibrombenzidin hergestellt. I reagiert mit Mg nur in Ggw. von Äthyl-MgBr u. bildet je nach den Molverhältnissen mono- oder difunktionelle Metallderiv., aus denen durch Carbonisieren 3'-Brom-3-diphenylcarbonsäure bzw. 3.3'-Diphenyldicarbonsäure (II) erhalten werden. I reagiert nicht mit metall. Li, wohl aber mit n-Butyl-Li unter Bldg. des difunktionellen Metallderiv., das ebenfalls zu II carbonisiert wird.

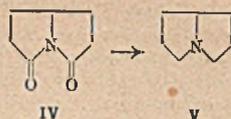
Versuch (Ausbeuten in Klammern): 2.2'-Dibromhydrazobenzol, $C_{12}H_{10}N_2Br_2$, aus o-Nitrobrombenzol mit Zn-Staub in 50% ig. wss. NaOH-Lsg. bei 60—80° bis zur Entfärbung, Kristalle aus PAe., F. 97—98° (57%). — 3.3'-Dibrombenzidin (III), $C_{12}H_{10}N_2Br_2$, aus vorst. in Ae. durch 1 std. Schütteln mit konz. HCl oder aus N.N'-Diacetylbenzidin mit Brom in $FeBr_3$ -haltigem W. durch 15std. Rühren u. anschließendes 3 tages Stehenlassen, nach Hydrolyse mit 43% ig. H_2SO_4 Kristalle aus A., F. 127—129° (75%). — 3.3'-4.4'-Tetra-bromdiphenyl, aus vorst. nach VAN ROOSMALEN (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53. [1934.] 371), Kristalle aus Bzl., F. 166,5—168,5°. — 3.3'-Dibromdiphenyl (I), aus diazotiertem III mit 30% ig. H_3PO_2 in 30 Stdn. bei 10°, dann 20 Stdn. bei 20°, Kristalle aus A., F. 52—52,5°, $Kp_{0,2} 130-140^\circ$ (71—81%). — 3.3'-Diphenyldicarbonsäure (II), aus I durch Carbonisieren der mit Mg in Ggw. von C_2H_5MgBr bzw. mit C_4H_9Li erhaltenen Mg- bzw. Li-organ. Verb., Kristalle aus Dioxan, F. 330—332° (40 bzw. 39%); *Dimethylester*, F. 97,5 bis 99°. — 3'-Brom-3-diphenylcarbonsäure, $C_{12}H_9O_2Br$, aus I durch Carbonisieren der mit 1 Mol Mg erhaltenen metallorgan. Verb., nach Abtrennen von nebenher entstandenem II durch fraktionierte Fällung der bicarbonatalkal. Lsg. mit HCl, Kristalle aus Bzl., F. 190 bis 191°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 289—91. Jan. 1949. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) K. FABER. 2300

Nelson J. Leonard, Lilian Ruth Hruda und Frank W. Long, *Die Synthese von Pyrrolizidinen*. Ausgehend vom γ -Nitropimelinsäuredimethylester (I) oder dessen γ -Alkylderiv. gelingt es, durch eine katalyt. 2-Stufenhydrierung, anfangs mit Platinoxyd bei niedriger, anschließend mit Kupferchromit bei hoher Temp. u. hohem Druck, ohne die Zwischenprodd. II—IV zu isolieren, *Pyrrolizidin* (V) bzw. dessen 8-Alkylderiv. mit 60% ig. Ausbeute darzustellen. I bzw. die γ -Alkylderiv. werden nach der Meth. von BRUSON



(A. P. 2 342 119) durch Kondensation von Acrylsäureäthylester mit Nitromethan. Nitroäthan oder 1-Nitropropan in Ggw. von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd dar-

gestellt. γ -Methyl- γ -nitropimelinsäurediäthylester kann auch direkt bei hohem Druck u. 275° in Ggw. von Kupferchromit mit 57% ig. Ausbeute zum γ -Methylpyrrolizidin hydriert werden. Die Pyrrolizidine werden durch ihre Pikrate u. Pikronolate identifiziert. Bei einem Vers., durch unterbrochene katalyt. Hydrierung bei niedrigem Druck in Ggw. von Platinoxyd, das Zwischenprod. II abzufangen, wurde erwartungsgemäß das entsprechende γ -Lactam, das 5- β -Carbomethoxyäthylpyrrolidon-2 (III) erhalten. Bei einem Hydrierungsvers. mit III bei 300 at u. 250° in Ggw. von Kupferchromit als Katalysator wurde keine Wasserstoffaufnahme beobachtet u. als Folge der erhöhten Temp. das Zwischenprod. IV, das 3,5-Diketopyrrolizidin, als neutrale Verb. isoliert.



Versuche: γ -Nitropimelinsäureester: γ -Nitropimelinsäuredimethylester, γ -Methyl- γ -nitropimelinsäurediäthylester u. γ -Äthyl- γ -nitropimelinsäurediäthylester wurden nach BRUSON durch Kondensation entsprechender Acrylsäureester mit prim. Nitroalkanen gewonnen. — 5- β -Carbomethoxyäthylpyrrolidon-2 (III), C₈H₁₃O₃N, durch Hydrierung von I in Methanol in Ggw. von Platinoxyd bei 2–3 at u. 25°, Kp._{0,5} 150–160°; aus Methanol Prismen, F. 52–53°. — 3,5-Diketopyrrolizidin (IV), C₇H₉O₂N, aus III in Methanol in Ggw. von Kupferchromit bei 250° u. 300 at Wasserstoff (in einem einzigen Vers. wurde keine Wasserstoffaufnahme beobachtet), Kp._{0,5} 192°; aus A. verlängerte Prismen, F. 176 bis 177°. — Pyrrolizidin (V), durch Hydrierung von I in Methanol zunächst in Ggw. von Platinoxyd bei 2–3 at u. 25°, anschließend in Ggw. von Kupferchromit bei 250° u. 340–410 at, Kp.₇₄₀ 142–145°; Ausbeute 60%; Pikrat, C₁₃H₁₆O₇N₄, aus A. gelbe verlängerte Prismen, F. 245° (Zers.). — In gleicher Weise: 8-Methylpyrrolizidin, C₈H₁₁N, Kp.₇₄₀ 148–155°, n_D²⁰ = 1,4610; Ausbeute 61%; oder durch Hydrierung von γ -Methyl- γ -nitropimelinsäurediäthylester mit RANEY-Ni in 95% ig. A. während 1½ Stdn. u. nach Entfernung des Ni in Ggw. von Kupferchromit bei 275° u. 250–350 at während 9½ Stdn.; Ausbeute 57%; Pikrat, C₁₄H₁₈O₇N₄, aus A. gelbe Platten, F. 281° (Zers.); Pikronolat, C₁₈H₂₂O₆N₅, aus A. orangegefärbte Nadeln, F. 193° (Zers.). — γ -Äthylpyrrolizidin, C₉H₁₇N, Kp.₇₄₀ 170–172°, n_D²⁰ = 1,4670; Ausbeute 51%; Pikrat, C₁₅H₂₀O₇N₄, aus A. gelbe Platten, F. 238° (Zers.); Pikronolat, C₁₈H₂₂O₅N₅, aus A. orangegefärbte Nadeln, F. 222° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 69. 690–92. März 1947. Urbana, Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.)

PÖHLS. 3091

Nelson J. Leonard und Karl M. Beck, Die Synthese von Pyrrolizidinen. 2. Mitt. Die Basizität von 8-Alkylpyrrolizidinen. (1. vgl. vorst. Ref.) 8-Propyl- u. -Isopropylpyrrolizidin (III, IV) wurden durch cyclisierende Hydrierung von γ -Propyl- bzw. γ -Isopropyl- γ -nitropimelinsäuredimethylester (I, II) in Dioxan mit einem Kupferchromitkatalysator erhalten. Bei der cyclisierenden Hydrierung von γ -Nitrocapronsäureäthylester (V) in A. bildet sich unter N-Alkylierung durch das Lösungsm. 1,2-Diäthylpyrrolidin (VI). Die zur Synth. benötigten höheren Nitroester entstehen durch Kondensation von Nitroparaffinen mit Acrylsäureester. Vgl. der relativen Basenstärke verschied. Alkylpyrrolizidine zeigen, daß die Basizität mit zunehmender Länge der Alkylgruppe abnimmt.

III R = n-C₂H₅IV R = iso-C₂H₅

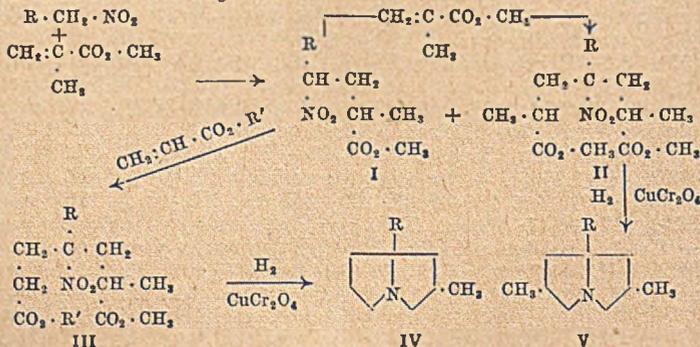
Versuche (Ausbeuten in Klammern): γ -Nitroönanthensäuremethylester, C₈H₁₅O₄N, aus 1-Nitrobutan u. Acrylsäuremethylester (VII) in Ggw. von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd nach BRUSON (A. P. 2342119 u. A. P. 2390918) neben nachst., Fl., Kp.₂ 102°, n_D²⁰ = 1,4388 (51%). — γ -n-Propyl- γ -nitropimelinsäuredimethylester (I), C₁₂H₂₁O₄N, neben vorst., gelbgrünes Öl, Kp.₁ 157°, n_D²⁰ = 1,4612, D.₄²⁰ = 1,133 (36%). — γ -Nitroisooanthensäuremethylester, C₈H₁₅O₄N, wie oben aus 1-Nitro-2-methylpropan u. VII, neben nachst., Fl., Kp.₂ 102°, n_D²⁰ = 1,4397, D.₄²⁰ = 1,115 (59,3%). — γ -Isopropyl- γ -nitropimelinsäuredimethylester (II), C₁₂H₂₁O₄N, neben vorst., grünes Öl, Kp.₂ 168°, D.₄²⁰ = 1,138 (9,5%); entsteht auch durch Kondensation von vorst. mit VII in Butanol-Diäthylamin (41%). — 1,2-Diäthylpyrrolidin (VI), C₆H₁₁N, aus γ -Nitrocapronsäureäthylester (V) (Kp.₁ 93°, n_D²⁰ = 1,4358) in A. mit Kupferchromit/H₂ bei 250°, 300–350 at_ü, Öl, Kp._{7,50} 140–141°, n_D²⁰ = 1,4372, D.₄²⁰ = 0,8098, pK_H 10,02 (44–50%); Pikrat, C₁₄H₂₀O₇N₄, gelbe Nadeln aus A., F. 120–121°. BF₃-Additionsprod., Fl., Kp._{7,55} 253°. Neben VI entsteht eine Fl. unbekannter Konst., Kp._{7,50} 230–233°, n_D²⁰ = 1,4535, D.₄²⁰ = 0,9804 (gef. C 62,63%, H 11,25%). — 8-n-Propylpyrrolizidin (III), C₁₀H₁₉N, aus I in Dioxan mit Kupferchromit/H₂ bei 250–260°, 200–350 at_ü, Fl., Kp._{7,45} 192°, n_D²⁰ = 1,4632, D.₄²⁰ = 0,8918, pK_H 10,61; Pikrat, C₁₆H₂₂O₇N₄, glänzende gelbe Nadeln aus A., F. 156 bis 157°. — 8-n-Isopropylpyrrolizidin (IV), C₁₀H₁₉N, aus II wie vorst., Fl., Kp._{7,45} 191°, n_D²⁰ = 1,4692, D.₄²⁰ = 0,8899, pK_H 10,70 (64,4%); Pikrat, C₁₆H₂₂O₇N₄, glänzende gelbe Nadeln aus A., F. 228–229° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2504–07. Juli 1948.)

[K. FABER. 3091

Nelson J. Leonard und Donald L. Felley, *Die Synthese von Pyrrolizidinen*. 3. Mitt. *Kondensation von Nitromethan mit Crotonsäureäthylester und nachfolgende Bildung von 1-Methylpyrrolizidin (Heliotridan, Pseudoheliotridan)*. (2. vgl. vorst. Ref.) Für die Darst. von 1-Methylpyrrolizidin (III), dem in seiner opt.-akt. Form *l*-Heliotridan genannten Spaltungsprod. zahlreicher Alkaloide, beschreiben Vff. eine brauchbare Meth., die es gestattet, III in 26% ig. Ausbeute zu gewinnen. Es wurde gefunden, daß die Addition von Nitromethan an Crotonsäureäthylester bei Ggw. von Diäthylamin den gewünschten γ -Nitro- β -methylbuttersäureäthylester (I) in 15% ig. Ausbeute entstehen läßt; bei Verwendung von Diisopropylamin als Katalysator ließ sich die Ausbeute auf 25% u. mit Trimethylbenzylammoniumbutylat auf 55% steigern. Die Kondensation von I mit Acrylsäureäthylester zu γ -Nitro- β -methylpimelinsäureäthylester (II) ließ sich mit Trimethylbenzylammoniumhydroxyd in 63% ig. Ausbeute durchführen (vgl. BRUSON, vorst. Ref.). Durch reduktive Cyclisierung von II erhält man III in 75% ig. Ausbeute. Die physikal. Eigg. von I u. seinen Derivv. lassen erkennen, daß es hauptsächlich aus dem von MENSCHIKOFF (C. 1939. I. 2780) u. PRELOG u. ZALAN (C. 1945. II. 248) beschriebenen „*dl*-Heliotridan“ besteht.

Versuche: γ -Nitro- β -methylbuttersäureäthylester (I), C₇H₁₃O₄N, bei der Umsetzung von Crotonsäureäthylester mit Nitromethan in Ggw. von butylalkohol. Trimethylbenzylammoniumbutylat bei 75–80°, Öl, Kp., 84–86°, D₂₀⁴ = 1,097, n_D²⁰ = 1,4350; Ausbeute 55%. — γ -Nitro- β -methylpimelinsäureäthylester (II), C₁₂H₂₁O₆N, bei der Umsetzung von I mit Acrylsäureäthylester in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd in W. u. Erhitzen des Reaktionsgemisches nach Abklingen der exotherm. Rk. auf 50–55°, Kp., 143–144°, D₂₀⁴ = 1,109, n_D²⁰ = 1,4488; Ausbeute 63%. — 1-Methylpyrrolizidin (III), bei der Hydrierung von II bei Ggw. von CuCr₂O₄ in Dioxan bei 265° unter 200–250 at Druck, Kp., 161–162°, Kp., 55–57°; Ausbeute 75%; Pikrat, C₁₄H₁₈O₇N₄, gelbe Nadeln aus Methanol, sintert bei 163° u. schm. bei 167–169° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1758–59. Mai 1949.) HILLGER. 3091

Nelson J. Leonard und Gradus L. Shoemaker, *Die Synthese von Pyrrolizidinen*. 4. Mitt. *Kondensation von Nitroparaffinen mit Methacrylsäuremethylester und nachfolgende Bildung von 2-, 6- und 8-alkylsubstituierten Pyrrolizidinen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Da die von MENSCHIKOFF (C. 1936. II. 1551) u. CLEMO u. MELROSE (C. 1943. I. 1157) beschriebene Synth. des für Vergleichszwecke mit dem Alkaloidspaltungsprod. *l*-Heliotridan benötigten 2-Methylpyrrolizidins (IV; R = H) nur geringe Ausbeuten ergab, erschien es wünschenswert, 2-Alkyl-, 2,6-Dialkyl-, 2,8-Dialkyl- u. 2,6,8-Trialkylpyrrolizidine (IV u. V) nach geeigneteren Methoden darzustellen. Der erste Schritt der neuen Synth. bestand in der Kondensation von Methacrylsäuremethylester mit Nitroparaffinen, wobei die Mono- u. Diester I u. II entstehen. Ester vom Typ I bilden sich leicht bei Ggw. von Diäthylamin, während die Kondensation zu Estern vom Typ II am besten in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumbutylat erfolgt. Die unsymm. γ -Nitropimeliner (III) bilden sich am besten durch Kondensation von γ -Nitro- α -methylestern (I) mit Acrylsäureestern in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd oder -butylat. Durch reduktive Cyclisierung der Ester vom Typ II u. III mit CuCr₂O₄ in Dioxan bei hohen Tempp. gelang die Darst. der bicycl. Basen in befriedigender Weise. In jedem Falle war mehr als eine rac.-Form zu erwarten, aber augenscheinlich herrscht ein Racemat vor, da die festen Prodd. gleichbleibend in guter Ausbeute erhalten wurden u. dieselben scharfe FF. besitzen. Der F. des Pikrats des 2-Methylpyrrolizidins (182,5–183,5°) entspricht dem von MENSCHIKOFF (l. c.) (182–184°) gefundenen, aber nicht dem, den von CLEMO u. MELROSE (l. c.) (169 bis 170°) für dieselbe Verb. angeben.

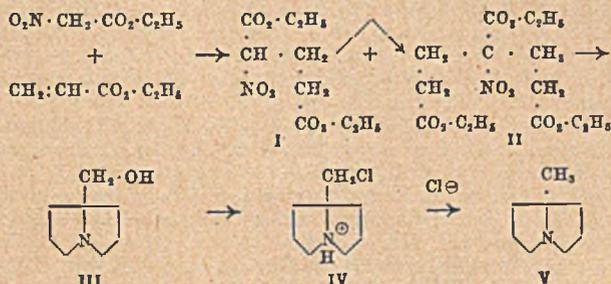


Versuche: γ -Nitro- α -methylbuttersäuremethylester, C₆H₁₁O₄N, bei 14-tägigem Aufbewahren einer Mischung von 0,5 Mol Methacrylsäuremethylester u. 1,5 Mol 1-Nitromethan bei Ggw. von 0,2 Mol Diäthylamin bei 25°, Kp.₃ 82–83°, D.₄²⁰ = 1,132, n_D²⁰ = 1,4379; Ausbeute 21%. — γ -Nitro- α -methylvaleriansäuremethylester, C₇H₁₃O₄N, Kp.₂ 88 bis 89°, D.₄²⁰ = 1,099, n_D²⁰ = 1,4348; Ausbeute 39%. — γ -Nitro- α -methylcapronsäuremethylester, C₈H₁₅O₄N, Kp.₃ 92–93°, D.₄²⁰ = 1,072, n_D²⁰ = 1,4358; Ausbeute 45%. — γ -Nitro- α - γ -dimethylvaleriansäuremethylester, C₈H₁₅O₄N, aus Methacrylsäuremethylester u. 2-Nitropropan in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd bei 78°, Kp.₂ 73–75°, D.₄²⁰ = 1,077, n_D²⁰ = 1,4380; Ausbeute 33%. — γ -Nitro- α - α -dimethylpimelinsäuredimethylester, C₁₁H₁₉O₆N, bei 72std. Rühren eines Gemisches von 0,5 Mol γ -Nitro- α -methylbuttersäuremethylester u. 1,5 Mol Methacrylsäuremethylester in Ggw. von butylalkohol. Trimethylbenzylammoniumbutylat-Lsg. bei 75–80°, Kp.₃ 134–136°, D.₄²⁰ = 1,130, n_D²⁰ = 1,4480; Ausbeute 61%. — γ -Nitro- α - γ - α' -trimethylpimelinsäuredimethylester, C₁₂H₂₁O₆N, Kp.₂ 123–125°, D.₄²⁰ = 1,140, n_D²⁰ = 1,4620; Ausbeute 62%. — γ -Nitro- α - α' -dimethyl- γ -äthylpimelinsäuredimethylester, C₁₃H₂₃O₆N, Kp.₂ 142–145°, D.₄²⁰ = 1,112, n_D²⁰ = 1,4565; Ausbeute 88%. — γ -Nitro- α -methyl- γ -äthylpimelinsäuredimethylester, C₁₂H₂₁O₆N, durch tropfenweise Zugabe von 0,33 Mol Acrylsäuremethylester zu einer Mischung von 0,11 Mol γ -Nitro- α -methylcapronsäuremethylester u. wss. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd in Dioxan u. (nach Abklingen der exotherm. Rk.) Erhitzen des Gemisches auf 75° (36 Stdn.), Kp.₂ 157–161°, Kp.₁ 138–140°, D.₄²⁰ = 1,144, n_D²⁰ = 1,4592; Ausbeute 74,5%. — γ -Nitro- α -methylpimelinsäuremethylester, C₁₁H₁₉O₆N, aus γ -Nitro- α -methylbuttersäuremethylester u. Acrylsäureäthylester in Ggw. von „Triton B“ bei 36° (24 Stdn.), Kp.₂ 143–145°, D.₄²⁰ = 1,129, n_D²⁰ = 1,4480; Ausbeute 55%. — γ -Nitro- α - γ -dimethylpimelinsäuremethylester, C₁₂H₂₁O₆N, aus γ -Nitro- α -methylvaleriansäuremethylester u. Acrylsäureäthylester in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumbutylat bei 60° (12 Stdn.), Kp.₂ 152–153°, D.₄²⁰ = 1,123, n_D²⁰ = 1,4534; Ausbeute 69%. — Die nachstehend beschriebenen Pyrrolizidine wurden erhalten durch Red. der entsprechenden Ester mit H₂ bei Ggw. von CuCr₂O₄ in Dioxan bei 260° unter 300–350 at Druck: 2-Methylpyrrolizidin, C₅H₁₀N, Kp.₂₀ 58–60°, D.₄²⁰ = 0,897, n_D²⁰ = 1,4602; Ausbeute 61,5%; Pikrat, Kristalle aus A., F. 183–184° (Alle FF. kor.); Pikrolonat, Kristalle aus Methanol, F. 153°. — 2,6-Dimethylpyrrolizidin, C₇H₁₂N, Kp.₄₄ 83–85°, D.₄²⁰ = 0,868, n_D²⁰ = 1,4559; Ausbeute 61,0%; Pikrat, Kristalle aus A., F. 124,6–125°; Pikrolonat, Kristalle aus A., F. 167–168°. — 2,8-Dimethylpyrrolizidin, C₇H₁₂N, Kp.₄₂ 76–77°, D.₄²⁰ = 0,878, n_D²⁰ = 1,4542; Ausbeute 73,0%; Pikrat, Kristalle aus A., F. 193–194,5°; Pikrolonat, Kristalle aus Methanol, F. 155–156°. — 2,6,8-Trimethylpyrrolizidin, C₁₀H₁₅N, Kp.₄₀ 86–88°, D.₄²⁰ = 0,867, n_D²⁰ = 1,4502; Ausbeute 71,0%; Pikrat, Kristalle aus Methanol, F. 165,5–167°; Pikrolonat, Kristalle aus Methanol, F. 177–178°. — 2-Methyl-8-äthylpyrrolizidin, C₁₀H₁₈N, Kp.₃₈ 90–93°, D.₄²⁰ = 0,887, n_D²⁰ = 1,4612; Ausbeute 51,6%; Pikrat, Kristalle aus A., F. 154,5–155,5°; Pikrolonat, Kristalle aus Methanol, F. 171,5–172°. — 2,6-Dimethyl-8-äthylpyrrolizidin, C₁₁H₂₁N, Kp.₄₃ 106–108°, D.₄²⁰ = 0,877, n_D²⁰ = 1,4579; Ausbeute 80,5%; Pikrat, Kristalle aus Methanol, F. 136–137°. Pikrolonat, Kristalle aus Methanol, F. 184–185,5°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1760–62. Mai 1949.)

HILLGER. 3091

Nelson J. Leonard und Gradus L. Shoemaker, Die Synthese von Pyrrolizidinen. 5. Mitt. 8-Oxymethylpyrrolizidin und 8-Chlormethylpyrrolizidin. (4. vgl. vorst. Ref.) Die allg. Meth. für die Darst. von Pyrrolizidinen (s. 1. u. 2. Mitt.) ließ sich auch für die Synth.

von 8-Oxymethylpyrrolizidin (III) verwenden. Durch MICHAEL-Kondensation von Nitroessigsäureäthylester mit Acrylsäureäthylester in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd entsteht α -Nitroglutarsäurediäthylester (I) u. γ -Nitro- γ -carbäthoxypimelinsäurediäthylester (II). I läßt sich durch abermalige Kondensation mit Acrylester in



II überführen. Durch katalyt. Hydrierung von II bei hohen Temp. u. Drucken erfolgt Cyclisierung zu III, einem Stellungsisomeren des Isoretonecanols. Das Hydrochlorid von III liefert mit SOCl₂ 8-Chlormethylpyrrolizidinhydrochlorid (IV), dessen Struktur durch Überführung in das bekannte 8-Methylpyrrolizidin (V) bewiesen werden konnte. Wie zu erwarten, läßt sich die freie Base von IV nicht in der bei β -Chloraminen beob-

achteten Weise (FUSON u. ZIRKLE, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 2760) umwandeln, da die Bldg. der als Zwischenprod. anzunehmenden Äthylenimmonium- oder Carboniumsalze unmögliche Verzerrungen des Pyrrolizidin-Kernes erfordert hätte.

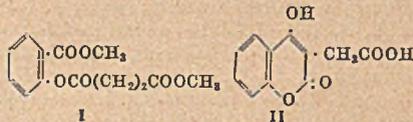
Versuche: α -Nitroglutarsäurediäthylester, (I) C₉H₁₅O₆N, durch langsame Zugabe von 0,2 Mol Acrylsäurediäthylester zu einer mit 40% ig. wss. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd versetzten Lsg. von 0,1 Mol Nitroessigsäurediäthylester (Kp.₁₀ 82—85°, n_D²⁰ = 1,4230) in Dioxan bei 60—65° (24 Std.) neben γ -Nitro- γ -carbäthoxy-pimelinsäurediäthylester (s. u.), Kp.₁ 109—112°, D.₄²⁰ = 1,1670, n_D²⁰ = 1,4417; Ausbeute 55%. — γ -Nitro- γ -carbäthoxy-pimelinsäurediäthylester (II), C₁₄H₂₃O₈N, als Nebenprod. bei vorst. Rk. oder ohne I bei Verwendung einer größeren Menge von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd oder aus I u. Acrylester in Ggw. von „Triton B“, Kp.₂ 181—183°, D.₄²⁰ = 1,1572, n_D²⁰ = 1,4525; Ausbeute 22% bzw. 68%. — 8-Oxymethylpyrrolizidin (III), C₈H₁₅ON, bei der Hydrierung von II bei Ggw. von CuCr₂O₄ in Dioxan bei 260° unter 300—350 at Druck, Kp._{2,8} 70—71°, D.₄²⁰ = 1,0150, n_D²⁰ = 1,4882; Ausbeute 72%; Hydrochlorid, C₈H₁₅ON·HCl, Prismen aus Essigester + Chlf., F. 282—283°; Pikrat, C₁₄H₁₈O₈N₄, gelbe Nadeln, F. 292—293° (Zers.). — 8-Chlormethylpyrrolizidinhydrochlorid (IV), C₈H₁₄NCl·HCl, aus vorst. Hydrochlorid u. SOCl₂ in Chlf. anfangs bei 25°, später beim Erhitzen zum Sieden, Blättchen aus Aceton + A., F. 210—212°; Pikrat, C₁₄H₁₇O₇N₄Cl, gelbe Plättchen oder Nadeln aus A., F. 227—228° (Zers.). — 8-Methylpyrrolizidin (V), bei der Hydrierung von IV bei Ggw. von Pd-C u. Na in Eisessig bei 25° unter 3 at Druck, Pikrat, C₁₄H₁₈O₇N₄, gelbe Nadeln aus A., F. (nach vorhergehender Dunkel färbung) 277—280°; Pikrolonat, Nadeln aus Methanol, F. 197—198°. — Tris-(β -carboxyäthyl)-nitromethan, C₁₀H₁₅O₈N, beim Kochen von Tris-[β -cyanäthyl]-nitromethan mit konz. HCl, Kristalle aus W., F. 182—184°; Ausbeute 70,5%. Liefert beim Kochen mit p-Toluolsulfonsäure in Methanol + Bzl. ein hellbraunes Öl (vermutlich nicht reines Tris-[β -carboxomethoxyäthyl]-nitromethan), das beim Behandeln mit Diazomethan in Ae. bei 25° ein nicht zum Kristallisieren zu bringendes Öl (86%) gibt; aus letzterem ließ sich bei der Hydrierung in Dioxan bei Ggw. von CuCr₂O₄ bei 260° unter 350 at Druck nicht das gewünschte 8-(γ -Oxypropyl)-pyrrolizidin gewinnen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1762—64. Mai 1949.) HILLGER. 3091

Richard G. Woodbridge III und Gregg Dougherty, Eine neue Sulfidationsreaktion und ihre Verwendung für die Darstellung einiger 4-substituierter 2-Aminothiazole. Bei der Darst. von 2-Amino-4-methylthiazol aus Aceton, J u. Thioharnstoff nach DODSON u. KING (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2242) wurde beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit wss. NaOH in geringer Menge das bereits von GIBBS u. ROBINSON (J. Chem. Soc. [London] 1945. 925) beschriebene Bis-[2-amino-4-methylthiazolyl-(5)]-sulfid erhalten. Durch Herabsetzen der 12—18std. Reaktionszeit auf 1 Stde. ließ sich die Ausbeute an Bisulfid beträchtlich steigern. Bei der Umsetzung der Lsg. der organ. Verb. in W. oder verd. A. mit Thioharnstoff u. viel Halogen u. Versetzen des Reaktionsgemisches mit NaOH verläuft die Rk. fast augenblicklich. Die dargestellten Thiazolysulfide kristallisieren im allg. gut; notfalls wurden sie mit Hilfe ihrer Acetate charakterisiert. Ferner werden 3 neue in 4-Stellung substituierte 2-Aminothiazole beschrieben.

Versuche: Bis-[2-amino-4-methylthiazolyl-(5)]-sulfid, C₈H₁₀N₄S₃, durch portionsweise Zugabe von J, Br₂ oder Cl₂ zu einem warmen Gemisch von 2-Amino-4-methylthiazol u. Thioharnstoff in W. u. nachfolgendem Versetzen mit festem NaOH, Kristalle aus verd. A., F. 190,8—191,2° (alle FF. korr.); Ausbeute 70,9%. — Bis-[2-Acetamino-4-phenylthiazolyl-(5)]-sulfid, C₂₂H₁₈O₂N₄S₃, aus 2-Amino-4-phenylthiazol analog vorst. Verb. u. nachfolgendem Kochen des teerigen Reaktionsprod. mit Acetanhydrid, goldgelbe Kristalle aus Acetanhydrid, F. 243—244° (Zers.). — 2-Amino-4-(α -carbäthoxyäthyl)-thiazol (I), C₈H₁₂O₂N₂S, beim Schütteln von γ -Brommethylacetessigsäurester mit Thioharnstoff in W., Kristalle aus A., F. 108,5—110,6°; Ausbeute 30,3%. — Bis-[2-amino-4-(α -carbäthoxyäthyl)-thiazolyl-(5)]-sulfid, C₁₆H₂₂O₄N₄S₃, aus vorst. Verb. beim gelinden Erwärmen mit Thioharnstoff u. J in W. u. nachfolgendem Versetzen mit NaOH, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 221—222°; Ausbeute 30,0%. — 2-Acetamino-4-äthylthiazol, C₇H₁₀ON₂S, durch Hydrolyse von I, Erhitzen der entstandenen Carbonsäure mit überschüssiger HCl u. Eindampfen zur Trockne bei 150—160°; aus dem Hydrochlorid wird die Base mit wss. NH₃ in Freiheit gesetzt u. das dunkle, ölige 2-Amino-4-äthylthiazol (II) mit Acetanhydrid gekocht, Nadeln aus verd. NH₄OH, F. 116,9—118,9°. — Bis-[2-amino-4-äthylthiazolyl-(5)]-sulfid, C₁₀H₁₄N₄S₃, aus II analog wie die Methylverb., bräunliches Kristallpulver aus verd. A., F. 178,3—179,8°; Ausbeute 32,3%. — 2-Amino-4-(α -carbäthoxypropyl)-thiazol, C₉H₁₄O₂N₂S, Kristalle aus A., F. 103,4—104,4°; Ausbeute 19,6%. — Bis-[2-amino-4-(α -carbäthoxypropyl)-thiazolyl-(5)]-sulfid, C₁₈H₂₆O₄N₄S₃, bräunliches mikrokristallines Pulver, F. 226,5—228°; Ausbeute gering. — 2-Acetamino-4-propylthiazol, C₈H₁₂ON₂S, Kristalle aus NH₃-haltigem W., F. 101,2—101,3°. — Bis-[2-acetamino-

4-propylthiazolyl-(5)-sulfid, C₁₀H₂₂O₂N₄S₃, bräunliche Nadeln aus Acetanhydrid, F. 271,5 bis 272,5° (Zers.); Ausbeute 57,1%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1744—45. Mai 1949. Princeton, N. J., Frick Chem. Labor.) HILLGER. 3142

A. Müller und J. Schneyder, 4-Oxycumarin-3-essigsäure. Durch Kondensation von Methylsalicylat mit Bernstein säuremonomethylesterchlorid entsteht I u. aus diesem durch intramol. Ringschluß das Na-Salz der bisher noch nicht bekannten 4-Oxycumarin-3-essigsäure (II), Kristalle aus Eisessig, Aceton oder sd. W., Zers. bei etwa 228°. Hieraus mit Diazomethan 4-Methoxycumarin-3-essigsäuremethylester. Durch Erhitzen der Säure im Vakuum bildet sich das entsprechende Lacton. Das in W. lösl. Na-Salz von II wird bei der Titration mit 0,1n NaOH gegen Phenolphthalein erfaßt. Das Ag-Salz fällt aus der konz. Lsg. des Na-Salzes auf Zusatz von AgNO₃-Lsg. aus. (Mh. Chem. 80. 232—34. April 1949. Wien, Univ., 1. chem. Labor.) WESLY. 3201



Arthur Roe und G. F. Hawkins, Darstellung heterocyclischer Fluorverbindungen nach Schiemann. 2. Mitt. Die Monofluorchinoline. (1. vgl. C. 1949. I. 386.) Im Gegensatz zu den 3-Pyridindiazoniumfluorboraten (vgl. 1. Mitt., 1. c.), die sich bei Zimmertemp. zersetzen, ist das 3-Chinolindiazoniumfluorborat stabil; es zersetzt sich erst bei 95°. 5-, 6-, 7- u. 8-Chinolindiazoniumfluorborate, bei denen die Diazoniumgruppe am Benzolkern sitzt, verhalten sich in ihrer Stabilität wie die arom. Diazoniumfluorborate. Die Fluorchinoline sind farblose Fll.; mit Ausnahme des 2-Fluorchinolins, das auch kein Pikrat bildet, lösen sie sich in verd. HCl. 3- u. 6-Fluorchinoline bilden feste Hydrate. 4-Fluorchinolin konnte nicht rein dargestellt werden. Es verwandelt sich schnell unter Bldg. einer hellbraun gefärbten, festen Substanz, wahrscheinlich unreines N-(4'-Chinolyl)-4-fluorchinoliniumfluorid, das leicht in N-(4'-Chinolyl)-4-chinolon überzugehen scheint. Diese Umwandlung ist der des 4-Fluorpyridins völlig analog.

Versuche: 2-Fluorchinolin, C₉H₉NF, durch Diazotieren von 2-Aminochinolin in 40% ig. Fluorborsäure mit Na-Nitrit in wenig W. bei Zimmertemperatur. Das Diazoniumfluorborat zersetzt sich bei der Bildung. Aetherextraktion des alkal. Reaktionsgemischs. Kp.₃₀ 133°, n_D²⁵ = 1,5827; Ausbeute 28%. — 3-Fluorchinolin, analog vorst. Verbindung. Das abgeschiedene Diazoniumfluorborat wird mit kalter Fluorborsäure, A. u. Ae. gewaschen. Zers. des Diazoniumsalzes durch Erwärmen in Toluol. Extraktion mit HCl u. anschließend alkal. Wasserdampfdestillation. Bldg. eines festen Hydrats. Extraktion des wss. Destillats mit Ae. nach Na₂SO₄-Zusatz. Kp.₁₅ 102°, n_D²⁵ = 1,5902, D.²⁵ = 1,194; Ausbeute 74%; Pikrat, F. 183—185°; 3-Diazoniumfluorborat, F. 95° (Zers.); Ausbeute 80%. — In gleicher Weise: 5-Fluorchinolin, Kp.₃₀ 123°, n_D²⁵ = 1,5916, D.²⁵ = 1,197; Ausbeute 59%; Pikrat, F. 199—200°. 5-Diazoniumfluorborat, ziegelrot, F. 95° (Zers.); Ausbeute 94%. — 6-Fluorchinolin, Kp.₃₀ 124°, n_D²⁵ = 1,5908, D.²⁵ = 1,200; Ausbeute 57%; Pikrat, F. 218—219°. 6-Diazoniumfluorborat, durch Fällung der Diazolsg. des 6-Aminochinolins in Fluorborsäure mit 50% A.-Ac.; Ausbeute 95,5%. — 7-Fluorchinolin, Kp.₃₀ 129°, n_D²⁵ = 1,5845; Ausbeute 27%; Pikrat, 227—229°. 7-Diazoniumfluorborat, F. 123° (Zers.); Ausbeute 100%. — 8-Fluorchinolin, Kp.₃₀ 148°, n_D²⁵ = 1,6028, D.²⁵ = 1,215; Ausbeute 25%. (Hier wurde das Diazoniumsalz ohne Lösungsm. zerlegt); Pikrat, F. 170—172°; 8-Diazoniumfluorborat; Ausbeute 74%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1785—86. Mai 1949. Chapel Hill, N. C.) PÖHLS. 3221

Francis H. Case, Substituierte 1.10-Phenanthroline. 3. Mitt. Polymethylphenanthroline, die mit 3.4-Dimethyl-1.10-phenanthrolinen verwandt sind. (2. vgl. C. 1949. II. 764.) Da 1-Oxy-2-methylbutanon-(3), CH₃-CO-CH(CH₃)-CH₂OH, sich für die Darst. von 3.4-Dimethylchinolin nach SKRAUP brauchbar erwies (PRILL u. WALTER, A. P. 1 806 563; MANSKE, MARION u. LEGER, Canad. J. Res., Sect. B 20. [1942.] 133), wurde versucht, Polymethyl-1.10-phenanthroline mit Hilfe desselben Ketoalkohols darzustellen, um dadurch Verb. zu gewinnen, von denen anzunehmen war, daß sie in Form ihrer Ferrokomplexe ein niedriges Oxydationspotential besitzen würden. Bei der Umsetzung von 3.4-Dimethylchinolin mit 1-Oxy-2-methylbutanon-(3) nach SKRAUP entsteht 8-Nitro-3.4-dimethylchinolin u. aus der entsprechenden Aminoverb. läßt sich mit Glycerin 3.4-Dimethyl-1.10-phenanthrolin synthetisieren. In analoger Weise erhält man mit 1-Oxy-2-methylbutanon-(3) 3.4.7.8-Tetramethyl-1.10-phenanthrolin, mit Methylacroleindiacetat 3.4.8-Trimethyl-1.10-phenanthrolin u. mit Methylvinylketon 3.4.7-Trimethyl-1.10-phenanthrolin. Aus 2-Nitro-4-methylanilin u. 1-Oxy-2-methylbutanon-(3) entsteht 8-Nitro-3.4.6-trimethylchinolin. 8-Amino-3.4.6-trimethylchinolin gibt mit Glycerin 3.4.6-Trimethyl-1.10-phenanthrolin, mit Methylacroleindiacetat 3.4.6.8-Tetramethyl-1.10-phenanthrolin u. mit Methylvinylketon 3.4.6.7-Tetramethyl-1.10-phenanthrolin. Alle beschriebenen Phenanthro-

line geben eine positive Ferroin-Rk.; Vers., 1-Oxy-2-methylbutanon-(3) mit 2-Nitro-5-methylanilin, mit 2-Nitro-4,5-dimethylanilin u. mit 8-Amino-3,4,6-trimethylchinolin zur Umsetzung zu bringen, waren ohne Erfolg.

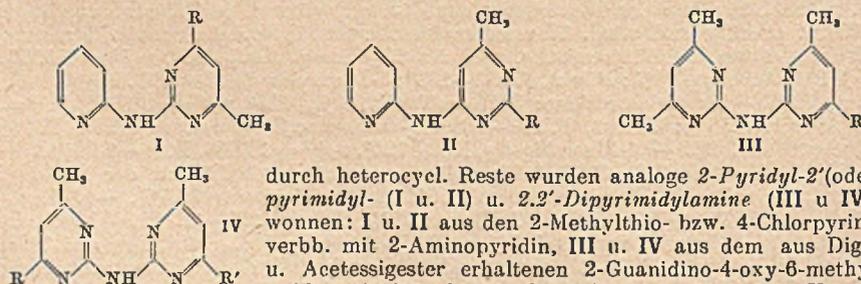
Versuche: 8-Nitro-3,4-dimethylchinolin, C₁₁H₁₀O₂N₂, durch Zugabe von 1-Oxy-2-methylbutanon-(3) (MORGAN, Chem. and Ind. 57. [1938.] 885) zu einem auf 100° erhitzten Gemisch von o-Nitranilin, As₂O₃ u. H₂SO₄ u. weiterem Erhitzen auf 100°, Kristalle aus Bzl., F. 152—155°. — 8-Amino-3,4-dimethylchinolin, C₁₁H₁₂N₂, aus vorst. Verb. bei der Red. mit SnCl₂·2 H₂O in sd. A., Kristalle aus PAe., F. 98—99°. — 8-Nitro-3,4,6-trimethylchinolin, C₁₂H₁₂O₂N₂, analog vorst. Nitroverb., Kristalle aus Bzl., F. 198—199°; Ausbeute 17%. — 8-Amino-3,4,6-trimethylchinolin, C₁₂H₁₄N₂, aus vorst. Verb. bei der Red. mit SnCl₂·2 H₂O in A., Kristalle aus A., F. 126—127°. — Die nachst. beschriebenen Polymethyl-1,10-phenanthroline wurden dargestellt durch Erhitzen der entsprechenden Alkohole oder Ketone mit 8-Aminodimethyl- oder -trimethylchinolin + As₂O₃, H₂SO₄ u. W. auf 100—140°, Kristalle aus Bzl. 3,4-Dimethyl-1,10-phenanthrolin, F. 234—235°; Ausbeute 22,3%. — 3,4,8-Trimethyl-1,10-phenanthrolin, F. 211—212°; Ausbeute 9,1%. — 3,4,7-Trimethyl-1,10-phenanthrolin, F. 221—222°; Ausbeute 30,9%. — 3,4,6-Trimethyl-1,10-phenanthrolin, F. 217—218°; Ausbeute 18,6%. — 3,4,6,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin, F. 189—190°; Ausbeute 8,8%. — 3,4,6,7-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin, F. 229—230°; Ausbeute 4,9%. — 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin, F. 275—276°; Ausbeute 20,2%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1828—29. Mai 1949. Temple Univ., Dep. of Chem.)

HILLGER. 3221

J. V. Kostfř und V. Král, Neue Synthese des 4-Methyl-2,6-dithiouracils. Die genannte Verb. läßt sich durch Kondensation von Thioacetylthioessigester (I) mit Thioharnstoff (II) herstellen. Man gießt eine Lsg. von 1,1 g II in 2 g I zu einer Auflsg. von 0,56 g Na in absol. Äthylalkohol. Nach 30 Min. Erwärmen u. Abdest. des A. im Vakuum löst man den braunen Rückstand in 20 cm³ W., säuert mit verd. HCl an, wobei H₂S entweicht, filtriert, wäscht den Nd. mit A. u. wiederholt dieses Verf. zweimal. Gelbes Pulver, lösl. in Alkalien, unlösl. in Säuren u. organ. Lösungsmitteln, Zers. über 260°. (Chem. Listy Vědu Prámysl 43. 37. 10/2. 1949. Prag, SPOFA, Ver. pharm. Betriebe.)

STEINER. 3252

F. H. S. Curd, W. Graham und F. L. Rose, Synthetische Antimalariamittel. 26. Mitt. Pyridyl- und Pyrimidylaminopyrimidine. (25. vgl. C. 1950. I. 190.) Zwecks Ersatz des Phenylrestes in 2-Anilino-4-alkylamino-6-methylpyrimidin (Aryl-2-pyrimidylaminen)



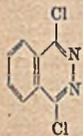
durch heterocycl. Reste wurden analoge 2-Pyridyl-2' (oder 4')-pyrimidyl- (I u. II) u. 2,2'-Dipyrimidylamine (III u. IV) gewonnen: I u. II aus den 2-Methylthio- bzw. 4-Chlorpyrimidinverb. mit 2-Aminopyridin, III u. IV aus dem aus Diganid u. Acetessigester erhaltenen 2-Guanidino-4-oxy-6-methylpyrimidin mit Acetylaceton bzw. Acetessigester unter Umsetzung der Chlorverb. mit Aminen. Die Kondensation von 4-Chlor-2-alkyl-(bzw. aryl-)amino-6-methylpyrimidinen mit 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin mißlang. Die Verb. sind gegen Malaria inaktiv.

Versuche: I-Verb., 4-Deriv. des 2-(2'-Pyridylamino)-6-methylpyrimidins: I, R = Oxy, C₁₀H₁₀ON₄, aus 2-Methylthio-4-oxy-6-methylpyrimidin durch 100std. Erhitzen mit 2-Aminopyridin (V) bei 150—160°, feine Nadeln aus CH₃OH + Bzl., F. 172—173°, nach Umkristallisation aus W. 205—207°, aus Bzl. wieder 172—173°. — I, R = Chlor, C₁₀H₉N₄Cl, aus vorst. durch 4std. Erhitzen mit POCl₃ bei 115—120°, prismat. Rhomben aus Bzl., F. 199—201°. — I, R = β-Diäthylaminoäthylaminoäthydrochlorid, C₁₆H₂₄N₆·2 HCl·2½ H₂O, aus vorst. durch 10std. Verrühren mit dem Diamin bei 130°, hygroskop. Mikronadeln aus Ae. + A., F. 150°, nach Abkühlen 239—241°. — I, R = p-Nitranilino, Dihydrochlorid, C₁₈H₁₄O₂N₆·2 HCl·½ H₂O, aus I (R = Cl), p-Nitranilin u. verd. HCl durch 2std. Kochen, gelbe Nadeln aus 2-Äthoxyäthanol, F. >320°. — I, R = p-Chloranilino, Dihydrochlorid, C₁₈H₁₄N₆Cl₂·2 HCl, analog vorst. Nadeln aus verd. HCl, F. 268—270°. — II-Verb.: R = p-Chloranilino, C₁₆H₁₄N₅Cl, aus 4-Chlor-2-p-chloranilino-6-methylpyrimidin durch 10std. Verrühren mit V bei 125—135°, Fallen aus konz. HCl mit W. u. Extraktion mit heißem A.; Dihydrochlorid, C₁₆H₁₄N₅Cl₂·2 HCl, Nadeln aus verd. HCl, F. 284—287°; Base, Mikrokristalle aus Bzl., F. 143°. — II, R = β-Diäthylaminoäthylamino,

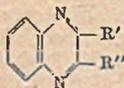
Dihydrobromid, $C_{16}H_{23}N_6 \cdot 2 HBr \cdot 3\frac{1}{2} H_2O$, aus 4-Chlorverb., V u. verd. HCl durch 4std. Kochen, hydroskop. Nadeln aus A. + Ae., F. 150°. — III-Verbb., 6'-Deriv. des 4,4'-Trimethyl-2,2'-dipyrimidylamins: 2-Guanidino-4-oxy-6-methylpyrimidin (VI), $C_6H_5ON_5$, aus Diguanylsulfat in A. + 11 n NaOH durch 48std. Behandeln mit Acetessigsäureäthylester bei 18° u. Extraktion mit heißem A. u. kaltem W.; F. 302—304°. — III, R = Oxy, $C_{11}H_{13}ON_5$, aus VI, Acetylaceton u. CH_3CO_2H durch 8std. Kochen u. Fällen aus W. mit NH_3 , Prismen aus Butanol, F. 266—267°. — III, R = Cl, $C_{11}H_{12}N_5Cl$, aus vorst. durch $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen mit $POCl_3$ bei 100° u. Fällen in Eis + verd. NH_3 , Prismen aus Aceton, F. 172 bis 173°. — III, R = β -Diäthylaminoäthylamino, Dihydrojodid, $C_{17}H_{27}N_7 \cdot 2 H \cdot H_2O$, aus vorst. durch $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen wie bei I, gelbe Prismen aus A., F. 247—250°. — III, R = Dimethylamino, Hydrobromid, $C_{13}H_{18}N_6 \cdot HBr \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$, aus III (R = Cl), 25% ig. wss. $(CH_3)_2NH$ in 2-Äthoxyäthanol durch 18std. Erhitzen im Druckgefäß bei 100°, Verdünnung mit W., Ansäuern u. Fällen aus W. mit KBr, Nadeln aus A., F. 288—290°. — IV-Verbb.: R=R' = Oxy, $C_{10}H_{11}O_2N_5 \cdot H_2O$, aus VI, Acetessigester u. CH_3ONa durch 16std. Erhitzen, Fällen aus W. mit CH_3CO_2H , dann aus verd. NH_3 mit CH_3CO_2H , F. >330° (Zers., unrein). — IV, R=R' = Cl, $C_{10}H_9N_5Cl_2$, aus vorst. durch 2std. Erhitzen mit $POCl_3$ bei 100° u. Fällen in Eis + verd. NaOH, gelbe Prismen aus Toluol, F. 178—179°. — IV, R=R' = Dimethylamino, $C_{14}H_{21}N_7 \cdot \frac{1}{4} C_7H_8$, aus vorst. analog III, Nadeln aus Toluol, F. 155—156°; hält bei $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen bei 100° im Vakuum Toluol fest. — IV, R=R' = Isopropylamino, $C_{14}H_{25}N_7$, analog; Prismen aus Toluol, F. 226—227°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 594.—97. Mai. Glasgow, Univ., Chem. Dep. and Manchester-Blackley, Imperial Chemical Industries Ltd., Res. Laborr.)

HANNS SCHMIDT. 3252

Robert D. Haworth und Stanley Robinson, *Synthetische Antimalariamittel*. 27. Mitt. *Einige Phthalazin-, Chinoxalin- und Isochinolinderivate*. (26. vgl. vorst. Ref.) Durch teilweises oder völliges Ersetzen der Halogenatome in 1,4-Dichlorphthalazin (I) u. 2,3-Dichlorchinoxalin (II) durch bas. Reste entstehen Verb., die teilweise gegen Malaria wirksam sind. Beim Erhitzen von 2-Chlor-3-(β -diäthylamino)-äthylaminochinoxalin (VII) auf 190 bis 200° entsteht unter Abspaltung von Äthylchlorid 1-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4,9,10-tetraazaanthracen (IX), aus 2-Chlor-3-(γ -diäthylamino)-propylaminochinoxalin (VIII), ebenso 1'-Äthyl-1',5'-diaz-2,3-pentamethylenchinoxalin (X), das einen neuen Typ heterocycl. Verb. darstellt. 2,3,6-Trichlorchinoxalin (XII) reagiert ähnlich wie I mit Ammoniak u. Aminen. Aus 1,3-Dichlorisochinolin (XV) werden durch Rk. mit Aminen einige neue Deriv. gewonnen. Von den gegen die Blutform des P. gallinaceum in Küken geprüften Verb. hatte 2,6-Dichlor-3-(β -diäthylamino)-äthylaminochinoxalin (XIV) die beste Wirkung.

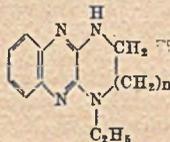


I



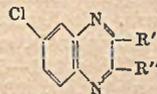
II

R' = R'' = Cl $\cdot C_2H_5$
VII R' = NH $\cdot CH_2CH_2 \cdot N$ $\cdot C_2H_5$
R'' = Cl $\cdot C_2H_5$



IX

n = 1
X n = 2



XII

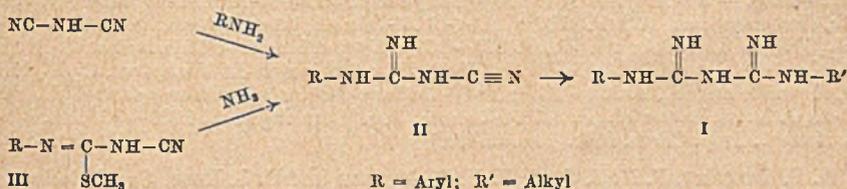
R' = R'' = Cl $\cdot C_2H_5$
XIII R' = NH $\cdot CH_2CH_2 \cdot N$ $\cdot C_2H_5$
R'' = Cl

Versuche (Ausbeuten in Klammern; Ak. = Aktivität gegen die Blutform von P. gallinaceum in Küken bei der angegebenen Dosis in mg/kg): 1,4-Dichlorphthalazin (I), aus Phthalaz-1,4-dion u. Phosphorpentachlorid bei 150° nach DREW u. HOLT (J. chem. Soc. [London] 1937. 16), lange Nadeln aus Aceton, F. 161—162° (55%); gibt mit warmer 2n HCl sehr leicht 1-Chlor-4-oxyphtalazin. — 1-Chlor-4-anilinophthalazin (III), $C_{14}H_{10}N_3Cl$, aus I u. Anilin in A., 30 Min., 80°, Nadeln aus Aceton, F. 200° (70%). — III-Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}N_3Cl \cdot HCl$, Nadeln aus Eisessig, F. 270°. — 1-Chlor-4-(p-chloranilino)-phthalazin (IV), $C_{14}H_9N_3Cl_2$, aus I u. p-Chloranilin wie oben, Nadeln aus Aceton, F. 241°; Chlorhydrat, $C_{14}H_9N_3Cl_2 \cdot HCl$, Nadeln aus Eisessig, F. 256°. — 1,4-Dianilinophthalazin, $C_{20}H_{14}N_4$, aus I oder III u. Anilin, 30 Min., 180°, gelbe rechtwinklige Platten aus Aceton, F. 223°. — 4-Anilino-1-(β -diäthylamino)-äthylaminophthalazin, $C_{27}H_{25}N_4$, aus III u. β -Diäthylaminoäthylamin (V), 3 Stdn., 150—160°, aus Petroleum (Kp. 90—120°) cremefarbene Prismat. Nadeln, F. 148—149°; Pikrat, aus A., F. 197—199°. — 4-Anilino-1-(γ -diäthylamino)-propylaminophthalazin, $C_{21}H_{27}N_5$, aus I u. γ -Diäthylaminopropylamin (VI), 7 Stdn., 150—160°, Plättchen aus Petroleum + Aceton, F. 174° (50%). — 4-(p-Chloranilino)-1-(β -diäthylamino)-äthylaminophthalazin, $C_{26}H_{24}N_4Cl$, aus IV u. V, 3 Stdn., 150°, gelbliche Prismat. Nadeln aus Petroleum (90—120°), F. 145° (40% Ak. + 160 mg). — 4-(p-Chloranilino)-1-(γ -diäthylamino)-propylaminophthalazin, $C_{20}H_{26}N_5Cl$, aus IV u. VI, 36 Stdn., 100°, Nadeln aus Aceton + Ligroin, F. 181—182° (45%). — 4-(p-Chloranilino)-1-(δ -di-

äthylamino- α -methyl-n-butylaminophthalazin, aus IV u. δ -*Diäthylamino- α -methyl-n-butylamin*, 3 Stdn., 140°, Öl, Kp._{0,002} 215–230°; *Dipikrat*, C₂₃H₃₀N₃Cl·2 C₆H₅O₂N₃, Nadeln aus Eisessig, F. 203–204°. — 2,3-*Dichlorchinoxalin* (II), nach HINSBERG u. POLLAK (Ber. dtsh. chem. Ges. 29. [1896.] 784) aus 2,3-*Dioxychinoxalin* u. Phosphorpentachlorid, F. 148° (70%). — 2,3-*Dianilinochinoxalin*, C₂₀H₁₀N₄, aus II u. Anilin, 10 Min., 180°, aus Petroleum (90–120°) gelbe Prismen, F. 138–139°; *Molekülverb. mit Essigsäure*, C₂₀H₁₈N₄·C₂H₄O₂, lange gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 123°; *Chlorhydrat*, C₂₀H₁₆N₄·HCl, feine Nadeln aus A., F. 248–250°. — 2-*Chlor-3-(p-chloranilino)-chinoxalin*, C₁₄H₉N₃Cl₂, aus II u. p-Chloranilin in verd. HCl, 24 Stdn., 100°, lange gelbe Nadeln aus A., F. 133–134°. — 2,3-*Di-(p-chloranilino)-chinoxalin*, C₂₀H₁₄N₄Cl₂, aus II u. p-Chloranilin, Nadeln aus Methanol + Aceton, F. 232°. — 2-*Chlor-3-(β -diäthylamino)-äthylaminochinoxalin* (VII), aus II u. V, 90 Min. bei –15°, 4 Stdn. 15°, schwachgelbes Öl, Kp._{0,01} 160–170°; *Pikrat*, C₁₄H₁₅N₄Cl·C₆H₅O₇N₃, gelbe Prismen aus Propylalkohol, F. 153–154°. — 2-*Chlor-3-(γ -diäthylamino)-propylaminochinoxalin* (VIII), aus II u. VI wie vorst., Öl, Kp._{0,015} 180 bis 182° (Ak. +, 80 mg); *Pikrat*, C₁₆H₂₁N₄Cl·C₆H₅O₇N₃, dicke gelbe Prismen aus A., F. 159°; *Dihydrobromid*, C₁₅H₂₁N₄Cl·2 HBr, gelbe Prismen aus A., F. 163°. — 1-*Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.4.9.10-tetraazaanthracen* (IX), C₁₇H₁₄N₄, aus VII durch Erhitzen auf 190°, 30 Min., Prismen aus Methanol, F. 155–156° (90%); *Dichlorhydrat*, C₁₂H₁₄N₄·2 HCl, F. 206° (Zers.). — 1-*Äthyl-1.5'-diaz-2.3-pentamethylchinoxalin* (X), C₁₃H₁₆N₄, aus VIII wie oben, schwach gelbe Prismen aus Petroleum (90–120°), F. 147°. — 3-*Chlor-2-aminochinoxalin* (XI), C₈H₆N₃Cl, aus II mit alkoh. Ammoniak, 20 Stdn., 80°, Nadeln aus A. + W., F. 139°; *Chlorhydrat*, C₈H₆N₃Cl·HCl, F. über 400°. — 2-*Amino-3-(p-chloranilino)-chinoxalin*, C₁₄H₁₁N₄Cl, aus XI u. p-Chloranilin, 5 Min., 190°, gelbe Prismen aus Aceton + Ligroin, F. 193–194° (Ak. –, 360 mg). — 2-*Amino-3-(β -diäthylamino)-äthylaminochinoxalin*, C₁₄H₂₁N₅, aus XI u. V, 3 Stdn., 100°, Nadeln aus Petroleum (90–120°), F. 114–115°. — 2-*Amino-3-(γ -diäthylamino)-propylaminochinoxalin*, C₁₅H₂₃N₅, aus XI u. VI, aus Ae. + Ligroin lange rechtwinklige Prismen, F. 141–142° (Ak. –, 20 mg). — 2-(*p-Chloranilino*)-3-(β -diäthylamino)-äthylaminochinoxalin, C₂₀H₂₄N₆Cl·H₂O, aus VII u. p-Chloranilin in verd. HCl, 3 Stdn. Rückfluß, nach Dest. (Kp._{0,01} 220°) Prismen aus A. + W., F. 90–92° (Ak. –, 80 mg). — 2-(*p-Chloranilino*)-3-(γ -diäthylamino)-propylaminochinoxalin, C₂₁H₂₆N₆Cl, aus VIII wie vorst., dicke Prismen aus Ligroin, F. 94–95° (Ak. –, 160 u. 80 mg). — 2,3,6-*Trichlorchinoxalin* (XII), aus *p-Chloracetamid* über *p-Chlor-o-nitranilin* (orangefarbene Nadeln aus Bzl. + Ligroin, F. 115°), *p-Chlor-o-phenylendiamin* u. 6-*Chlor-2,3-dioxychinoxalin* (F. 380°), Kristalle aus A., F. 143–144°. — 6-*Chlor-2,3-di-(p-chloranilino)-chinoxalin*, C₂₀H₁₃N₄Cl₃, aus XII u. überschüssigem p-Chloranilin, 140°, gelbe Nadeln aus Bzl. + Ligroin, nach Trocknen bei 120° F. 180–181° (70%); *Molekülverb. mit Aceton*, C₂₀H₁₃N₄Cl₃·C₃H₆O, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 84 u. 132 bis 133°; *Molekülverb. mit 1/2 Mol Bzl.*, C₂₀H₁₃N₄Cl₃·1/2 C₆H₆, gelbe Nadeln aus Bzl. + Ligroin, F. 135 u. 181–182°. — 2,6-*Dichlor-3-aminochinoxalin* (XIII), C₈H₅N₃Cl₂, aus XII mit ammoniakal. A., 20 Stdn. Rückfluß, Nadeln aus A. oder Bzl., F. 221°. — 6-*Chlor-3-amino-2-(p-chloranilino)-chinoxalin*, C₁₄H₁₀N₄Cl₂, aus XIII u. p-Chloranilin bei 160°, gelbe prismat. Nadeln aus Aceton + Petroleum (90–120°), F. 239° (Zers.). — 6-*Chlor-3-amino-2-(β -diäthylamino)-äthylaminochinoxalin*, C₁₄H₂₀N₅Cl, aus XIII u. V, 100°, rechtwinklige Prismen aus Ligroin + Ae., F. 124,5–125,5° (Ak. –, 80 mg). — 2,6-*Dichlor-3-(β -diäthylamino)-äthylaminochinoxalin* (XIV), C₁₄H₁₈N₄Cl₂, aus XII u. V bei 0°, dicke Prismen aus Methanol, F. 83–84° (Ak. + +, 20 mg, +, 10 mg); *Chlorhydrat*, aus A. + Ae. Nadeln, F. 246°. — Bei 120° entsteht unreines 6-*Chlor-2,3-di-(β -diäthylaminoäthylamino)-chinoxalin*, C₂₀H₃₃N₆Cl, Prismen aus Ligroin, F. 95–97°. — 6-*Chlor-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.4.9.10-tetraazaanthracen*, C₁₂H₁₃N₄Cl, aus XIV durch Erhitzen auf 200°, 10 Min., dicke Prismen aus A., F. 187–188°. — 6-*Chlor-2-(p-chloranilino)-3-(β -diäthylamino)-äthylaminochinoxalin*, C₂₀H₂₃N₅Cl₂·H₂O, aus XIV u. p-Chloranilin in HCl, nach Dest. (Kp._{0,005} 200–230°) Nadeln aus Aceton + Ligroin, F. 82–83° (Ak. –, 80 mg). — 1,3-*Di-(p-chloranilino)-isochinolin*, C₂₁H₁₅N₄Cl₂, aus 1,3-*Dichlorisochinolin* (XV) u. p-Chloranilin in Eisessig, 3 Stdn., Rückfluß, gelbe Kristalle aus Aceton + Ligroin, F. 233°. — 3-*Chlor-1-(p-chloranilino)-isochinolin*, C₁₅H₁₀N₂Cl₂, aus der Mutterlauge von vorst., prismat. Nadeln aus Ligroin, F. 140°. — 3-*Chlor-1-(β -diäthylamino)-äthylaminisochinolin*, C₁₅H₁₉N₃Cl, aus XV u. V, 3 Stdn., 100°, Öl; *Pikrat*, gelbe Prismen aus Propylalkohol, F. 152 bis 153°. — 1-*Chlorisochinolin*, nach FISHER u. HAMER (J. chem. Soc. [London] 1934. 1909), Platten aus Ligroin, F. 36–37°. — 1,4-*Dichlorisochinolin*, C₆H₅NCl₂, aus den ungelösten Rückständen beim Schütteln von vorst. mit 2 n HCl, F. 89°. — 1-(*p-Chloranilino*)-isochinolin, C₁₅H₁₁N₂Cl, aus vorvorst. u. p-Chloranilin, 5 Min., 120°, Kristalle aus Aceton + Ligroin (90–120°), F. 140°; *Chlorhydrat*, C₁₅H₁₁N₂Cl·HCl, dicke Prismen aus schwach saurem A., F. 228–230°. — 1-(β -*Diäthylamino*)-äthylaminisochinolin, aus 1-*Chlorisochinolin* u. V, 7 Stdn., 100°, Öl, Kp._{0,01} 170–180° (Ak. –, 160 mg); *Pikrat*,

$C_{15}H_{21}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 139—141°; *Dichlorhydrat*, $C_{15}H_{21}N_3 \cdot 2 HCl$, Nadeln aus Methanol + Ae., F. 225°; *Molekülverb. mit Aceton*, $C_{15}H_{21}N_3 \cdot 2 HCl \cdot C_3H_6O$, dargestellt in Acetonlsg., Nadeln aus Methanol + Ae., F. 220°, erweicht ab 80°. — *3-Chlorisocholinol*, aus XV mit Jodwasserstoffsäure u. rotem Phosphor in Eisessig, 6 Stdn. Rückfluß, nach Lösen in 2n HCl u. Wiederausfällen, F. 46,5—47,5°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 777—82. Juni. Sheffield, Univ.) K. FABER. 3252

F. H. S. Curd, J. A. Hendry, T. S. Kenny, A. G. Murray und F. L. Rose, *Synthetische Antimalariamittel*. 28. Mitt. Ein weiterer Weg zu *N*¹-Aryl-*N*⁵-alkyldiguanden. (27. vgl. vorst. Ref.) *N*¹-Aryl-*N*⁵-alkyldiguande (I), die früher (J. chem. Soc. [London] 1946. 729) auf einem anderen Wege dargestellt worden waren, werden aus *1-Alkyldicyandiamiden* (II) durch Umsetzen mit einem Arylaminochlorhydrat erhalten. Die *1-Alkyldicyandiamide* können aus Dicyanimid mit 1 Mol Alkylamin oder aus *N*-Alkyl-*N*'-cyan-*S*-methylisothioharnstoff (III), die ihrerseits aus Alkylsenfölen durch Umsetzen mit Na-Cyanamid zu *N*-Alkyl-*N*'-cyanthioharnstoffen u. Methylierung zu den *S*-Methylderivv. zugänglich sind, durch Umsetzen mit NH_3 erhalten werden.



Versuche: *Alkyldicyandiamide* (II): a. aus Alkylaminchlorhydrat u. Na-Dicyanimid in Butanol, 3 Stdn. Rückfluß, b. aus *N*-Cyan-*N*'-alkyl-*S*-methylisothioharnstoffen (s. unten) mit gesätt. alkoh. NH_3 bei 120° in 6 Stunden. *Methyl-*, $C_3H_6N_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, Prismen aus Dioxan, F. 83°, nach Trocknen im Vakuum $C_3H_6N_4$, F. 93—94°; *Athyl-*, $C_4H_8N_4 \cdot \frac{1}{2} C_4H_8O_2$, aus Dioxan, F. 108—109°, nach Trocknen im Vakuum Prismen aus Äthylacetat + Bzn., F. 71—72°; *n-Propyl-*, $C_5H_{10}N_4$, Prismen aus Dioxan, dann aus W., F. 92—93°; *Isopropyl-* (IV), $C_6H_{10}N_4 \cdot \frac{1}{2} C_4H_8O_2$, Kristalle aus Dioxan, F. 111—113°, nach Trocknen im Vakuum $C_5H_{10}N_4$, F. 101°; *Isobutyl-*, $C_6H_{12}N_4$, Prismen aus W., F. 112°; *Cyclohexyl-*, $C_8H_{14}N_4$, Prismen aus W., F. 166°; *n-Amyl-*, $C_7H_{14}N_4$, Prismen aus Chlorbenzol, dann W., F. 113—115°; *n-Butyl-*, $C_6H_{12}N_4$, Prismen aus W., F. 76—78°; *N,N-Dimethyl-*, $C_4H_8N_4$, Prismen aus W., F. 176—177°; *N,N-Diäthyl-*, $C_6H_{12}N_4$, Nadeln aus Toluol, F. 150—151°; *N-Methyl-N-isopropyl-* (V), $C_6H_{12}N_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, Kristalle aus W., F. 64 bis 65°; *Cyclopentamethylen-*, $C_7H_{12}N_4$, Prismen aus W., F. 153—155°. — *N-Cyan-N'-alkyl-S-methylisothioharnstoffe* (III): Darst. aus Methylsenfölen u. Na-Cyanamid in A., 18 Stdn. bei 20° rühren, dann Zugabe von Alkyljodid, nach $\frac{1}{2}$ Stde. bei 20° weitere $\frac{1}{2}$ Stde. Rückfluß. *N'-Methyl-*, $C_4H_7N_3S$, Kristalle aus A., F. 196° (Zers.); *N'-Äthyl-*, $C_5H_9N_3S$, F. 161—163°; *N'-n-Propyl-*, $C_6H_{11}N_3S$, F. 113°; *N'-Isopropyl-*, $C_6H_{11}N_3S$, F. 117—119°; *N'-n-Butyl-*, $C_7H_{13}N_3S$, F. 120°; *N'-Isobutyl-*, $C_7H_{13}N_3S$, F. 119—120°. — *Aryldicyandiamide* (II): *p-Chlorphenyl-*, aus Ca-Cyanamid u. CNCl durch 12std. Stehenlassen, dann nach Zugabe von *p*-Chloranilin in 3,5n HCl 24 Stdn. bei 20° rühren, Kristalle aus A., F. u. Misch-F. 204—205°. Bessere Ausbeuten (80%) bei Darst. aus *p*-Chloranilinchlorhydrat u. Na-Dicyanimid bei 60—70° in 6 Stdn. oder bei 85—90° in 2 Stdn.; *p-Jodphenyl-*, $C_6H_7N_4J$, aus *p*-Jodanilinchlorhydrat u. Na-Dicyanimid, in Dioxan-W., 8 Stdn. bei 50—55°, Kristalle aus wss. A., F. 222°; *Phenyl-*, F. 198—199°; *p-Methoxyphenyl-*, F. 192°; *α-Naphthyl-*, $C_{10}H_{10}N_4$, Kristalle aus A., F. 160—161°; *N,N-Diphenyl-*, $C_{14}H_{12}N_4$, Prismen aus A., F. 204—205°; *o-Tolyl-*, $C_9H_{10}N_4$, Rhomben aus A., F. 131—132°; *β-Naphthyl-*, $C_{12}H_{10}N_4$, F. 248—249°; *N¹-Phenyl-N¹-methyl-*, $C_9H_{10}N_4$, Kristalle aus Toluol, F. 135—136°. — *N¹-Aryl-N⁵-isopropylidiguandichlorhydrate* (I): *N¹-p-Chlorphenyl-* („Paludrin“), aus *p*-Chloranilinchlorhydrat u. IV in W., 4 Stdn. Rückfluß, Kristalle aus W., F. 243—244°; *freie Base*, $C_{11}H_{10}N_5Cl \cdot H_2O$, Nadeln aus wss. A., F. 94—95°. Nach dem Trocknen im Vakuum F. u. Misch-F. 129°; *N¹-p-Fluorphenyl-*, $C_{11}H_{10}N_5 \cdot HCl$, aus *p*-Fluoranilin u. IV in Glykolmonoäthyläther, 5 Min. Rückfluß, oder aus *p*-Fluorphenyldicyandiamid ($C_8H_7N_4F$, Prismen aus W., F. 204—205°) u. Isopropylaminchlorhydrat in Nitrobenzol bei 130—135° in 16 Stdn., Platten, aus W., F. u. Misch-F. 250—251°. Die folgenden Verb. werden analog durch Erhitzen in W. dargestellt: *N¹-p-Jodphenyl-*, $C_{11}H_{10}N_5 \cdot HCl$, Nadeln aus W., F. 237—238°; *N¹-p-Nitrophenyl-*, $C_{11}H_{10}O_2N_6$, gelbe prismat. Nadeln aus W., F. 254° (Zers.); *N¹-p-Cyanphenyl-*, $C_{12}H_{10}N_6 \cdot HCl$, Prismen aus W., F. 239—241°; *N¹-p-Tolyl-*, $C_{12}H_{10}N_5 \cdot HCl$, Prismen aus W., F. 240°; *N¹-p-Diphenyl-*, $C_{17}H_{12}N_5 \cdot HCl$, Nadeln aus wss. A., F. 253—254°; *N¹-p-Bromphenyl-*, $C_{11}H_{10}N_5 \cdot Br \cdot HCl$, Prismen aus W., F. 246°; *N¹-p-Äthoxyphenyl-*, $C_{13}H_{21}ON_5 \cdot HCl$, Nadeln aus W.,



F. 240°; *N*¹-*p*-Methylthiophenyl-, C₁₂H₁₀N₅S·HCl, Nadeln aus W., F. 242—244°; *N*¹-Phenyl-, C₁₁H₁₇N₅·HCl, Platten aus W., F. 235—236°; *N*¹-*o*-Chlorphenyl-, C₁₁H₁₆N₅Cl·HCl, Prismen aus W., F. 234—235°; *N*¹-*m*-Chlorphenyl-, C₁₁H₁₆N₅Cl·HCl, Prismen aus W., F. 232°. Die nachst. Verbb. wurden in Glykolmonoäthyläther dargestellt: *N*¹-*o*-Tolyl-, C₁₂H₁₀N₅·HCl, Nadeln aus W., F. 237°; *N*¹-*m*-Tolyl-, C₁₂H₁₀N₅·HCl, Prismen aus W., F. 216—217°; *N*¹-*m*-Cyanphenyl-, C₁₂H₁₆N₆·HCl, Prismen aus W., F. 220—221°; *N*¹-*m*-Carboxyphenyl-, C₁₂H₁₁O₂N₅·HCl, Prismen aus W., F. 202—204°. — *N*¹-Aryl-*N*⁵-methyl-*N*⁵-isopropylidiguandidchlorhydrate: Darst. aus V u. substituierten Anilinchlorhydraten wie oben in W.: *N*¹-*o*-Chlorphenyl-, C₁₂H₁₈N₅Cl·HCl, Prismen aus W., F. 227°; *N*¹-*m*-Chlorphenyl-, C₁₂H₁₈N₅Cl·HCl, Nadeln aus W., F. 234°; *N*¹-*p*-Nitrophenyl-, C₁₂H₁₈O₂N₆·HCl, gelbe Nadeln aus W., F. 249°; *N*¹-*p*-Cyanphenyl-, C₁₃H₁₈N₆·HCl, Nadeln aus W., F. 252—253°. Folgende Verbb. wurden in Glykolmonoäthyläther dargestellt: *N*¹-*p*-Jodphenyl-, C₁₂H₁₈N₅J·HCl, Nadeln aus W., F. 236—237°. — *N*¹-*m*-Chlorphenyl-*N*⁵-*N*⁵-diäthylidguanid, Prismen aus W., F. 226—227°; Jodhydrat, C₁₂H₁₈N₅Cl·HJ, F. 218—219°. — *N*¹-*p*-Tolyl-*N*⁵-äthylidiguandidchlorhydrat, C₁₁H₁₇N₅·HCl, Kristalle aus A., F. 222—223°. — *N*¹-Aryl-*N*⁵-isopropylidguanide: *N*¹-(6-Brom-2-naphthyl)-, C₁₅H₁₃N₅Br, Prismen aus A., F. 183°; *N*¹-4-(3'-5'-Dimethylphenoxy)-phenyl-, Chlorhydrat, C₁₉H₂₅ON₅·HCl, Nadeln aus W., F. 236—238°; *N*¹-(6-Chinolyl)-, Chlorhydrat, C₁₄H₁₃N₅·HCl, Kristalle aus W., F. 241—242°; *N*¹-(8-Chlor-6-chinolyl)-, Chlorhydrat, C₁₄H₁₇N₅Cl·HCl, Kristalle aus W., F. 264—265°; *N*¹-(6-Methoxy-8-chinolyl)-, Chlorhydrat, C₁₅H₂₀ON₅·HCl·H₂O, Kristalle aus W., F. 237°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1630—36. Okt. Blackley, Manch., Imp. Chem. Ind., Res. Labor.) K. FABER. 3252

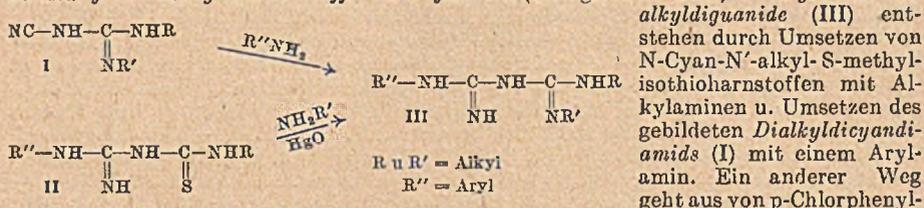
A. F. Crowther, F. H. S. Curd, D. N. Richardson und F. L. Rose, *Synthetische Antimalariamittel*. 29. Mitt. Die Darstellung einiger *N*¹-Aryl-*N*²-alkyl-*N*⁵-alkyl- und -diäthylidiguamide. (28. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. der *N*¹-Aryl-*N*²-alkyl-*N*⁵-alkyl- u. -diäthylidiguamide gelingt auf zwei verschied. Wegen: A. Die Na-Salze von *N*-Cyan-*N*'-arylythioharnstoffen, die aus Arylsenfölen u. Na-Cyanamid leicht erhältlich sind (vgl. vorst. Ref.), werden mit CH₃J in die *S*-Methyl-*N*-cyan-*N*'-arylythioharnstoffe umgewandelt u. diese mit einem Alkylamin zu den substituierten Arylalkylidicyandiamiden umgesetzt. Beim Verschmelzen oder Erhitzen dieser Verbb. in Nitrobenzol bei 130—135° mit einem Alkyl- oder Dialkylaminchlorhydrat entstehen die gesuchten substituierten Diguamide. B. Arylsenföle werden mit Alkylguanidinen zu Guanylthioharnstoffen umgesetzt, die beim Verühren mit einem Alkylamin in Ggw. von HgO in die Diguamide übergehen. Der Austausch des Schwefels gegen die Alkyliminogruppe kann auch auf dem Wege über die Isothioharnstoffe erfolgen. Die auf ihre Wrkg. gegen *P. gallinaceum* in Küken geprüften Guanylthioharnstoffe waren sämtlich wirkungslos. Die Ergebnisse der Prüfung der substituierten Diguamide sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Versuche: *N*-Cyan-*N*'-aryl-*S*-methylisothioharnstoffe: *N*'-*p*-Chlorphenyl- (I), C₉H₈N₃ClS, aus *N*-Cyan-*N*'-*p*-chlorphenylthioharnstoff (als Na-Salz C₉H₈N₃ClSNa, dargestellt aus *p*-Chlorphenylsenfölen u. Na-Cyanamid in A.) mit Methyljodid in A., Kristalle aus Chlorbenzol, F. 190—192°; *N*'-*p*-Bromphenyl-, C₉H₈N₃BrS, Prismen aus Chlorbenzol, F. 192—193° (Zers.); *N*'-*p*-Jodphenyl-, C₉H₈N₃JS, aus *p*-Jodphenylsenfölen (C₇H₄NJS, F. 76—77°), Prismen aus Chlorbenzol, F. 200—202° (Zers.). — *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*²-alkylidicyandiamide: *N*²-Methyl- (II), C₉H₉N₄Cl, aus I mit wss. oder alkoh. Methylaminlg. in 4 Stdn. bei 50°, Prismen aus W., F. 169—171°; *N*²-Äthyl-C₁₀H₁₁N₄Cl, Prismen aus W., dann Bzl., F. 141—143°. — *N*¹-*p*-Bromphenyl-*N*²-methylidicyandiamid, C₉H₉N₄Br, Prismen aus Chlorbenzol, F. 164—166°. — *N*¹-*p*-Jodphenyl-*N*²-methylidicyandiamid, C₉H₉N₄J, Prismen aus Chlorbenzol, F. 177—179°. — *N*¹-*p*-Jodphenyl-*N*²-äthylidicyandiamid, C₁₀H₁₁N₄J, Platten aus Bzl., F. 156—158°. — *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*²-alkyl-*N*⁵-alkylidiguamide: *N*²-Methyl-*N*⁵-isopropyl-, aus II u. Isopropylaminchlorhydrat in Nitrobenzol, 16 Stdn. bei 130—135°; Pikrat, C₁₂H₁₈N₅Cl·C₆H₃O₇N₃, Nadeln aus Chlorbenzol, F. 163—164°; *N*²-Äthyl-*N*⁵-isopropyl-, Chlorhydrat, C₁₃H₂₀N₅Cl·HCl, Platten aus A. + Äthylacetat, F. 174—176°; *N*²-*N*⁵-Dimethyl-*N*⁵-isopropyl-Acetat, C₁₃H₂₀N₅Cl·C₂H₄O₂, Prismen aus Aceton, F. 192—194° (Zers.); *N*²-*N*⁵-Dimethyl-, C₁₀H₁₄N₅Cl, Prismen aus Leichtbenzin, F. 138°; Chlorhydrat, C₁₀H₁₄N₅Cl·HCl, Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 177—179°; *N*²-Methyl-*N*⁵-äthyl-, Chlorhydrat, C₁₁H₁₆N₅Cl·HCl, Prismen, F. 175—177°; *N*²-Methyl-*N*⁵-*n*-propyl-, Chlorhydrat, C₁₂H₁₈N₅Cl·HCl, Prismen, F. 177—179°; *N*²-Äthyl-*N*⁵-methyl-, Chlorhydrat, C₁₁H₁₆N₅Cl·HCl, Prismen, F. 174°; *N*²-*N*⁵-Diäthyl-, Chlorhydrat, C₁₂H₁₈N₅Cl·HCl, rechtwinklige Prismen, F. 175—177°; *N*²-Äthyl-*N*⁵-*n*-propyl-, Chlorhydrat, C₁₃H₂₀N₅Cl·HCl, Prismen, F. 175—177°; *N*²-Äthyl-*N*⁵-benzyl-, Chlorhydrat, C₁₇H₂₆N₅Cl·HCl, Prismen, F. 180—181°; *N*²-Methyl-*N*⁵-*N*⁵-diäthyl-, Acetat, C₁₃H₂₀N₅Cl·C₂H₄O₂, Nadeln, F. 165—167°; *N*²-Methyl-*N*⁵-pentamethylen-, Chlorhydrat, C₁₄H₂₀N₅Cl·HCl, Prismen, F. 204°; *N*²-Äthyl-*N*⁵-methyl-*N*⁵-isopropyl-,

Acetat, $C_{13}H_{22}N_5Cl \cdot C_2H_4O_2$, Nadeln, F. 184°; *N*²-Äthyl-*N*⁵-*N*⁵-diäthyl-, Acetat, $C_{14}H_{22}N_5Cl \cdot C_2H_4O_2$, Nadeln, F. 173–174°; *N*²-Methyl-*N*⁵-methyl-*N*⁶-phenyl-, Acetat, $C_{16}H_{18}N_5Cl \cdot C_2H_4O_2$, Prismen, F. 159–161°; *N*²-Methyl-*N*⁵-*p*-chlorphenyl-, $C_{15}H_{15}N_5Cl_2$, aus II u. *p*-Chloranilinchlorhydrat, in Dioxan + W., 3,5 Stdn. Rückfluß, Kristalle aus Leichtbenzin, F. 101–103°; Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N_5Cl_2 \cdot HCl$, Prismen aus Äthylacetat + A., F. 239 bis 241°; *N*²-Äthyl-*N*⁵-*p*-chlorphenyl-, $C_{16}H_{17}N_5Cl_2$, Kristalle aus Leichtbenzin, F. 126 bis 128°; Chlorhydrat, $C_{16}H_{17}N_5Cl \cdot HCl$, Prismen aus Chlorbenzol, F. 174–176°. — *N*¹-*p*-Bromphenyl-*N*²-methyl-*N*⁵-isopropylidguanidchlorhydrat, $C_{12}H_{13}N_5Br \cdot HCl$, Nadeln, F. 182–184°. — *N*¹-*p*-Jodphenyl-*N*²-methyl-*N*⁵-isopropylidguanidchlorhydrat, $C_{12}H_{13}N_5J \cdot HCl$, Prismen, F. 212–214°. — *N*¹-*p*-Jodphenyl-*N*²-äthyl-*N*⁵-isopropylidguanidchlorhydrat, $C_{13}H_{20}N_5J \cdot HCl$, Prismen, F. 219–220°. — Isopropylguanidinsulfat, $C_4H_{11}N_3 \cdot 0,5 H_2SO_4$, aus Isopropylamin u. S-Methylisothioharnstoffsulfat in W. durch 16std. Rühren bei 20°, 3 Stdn. bei 30° u. 4,5 Stdn. bei 100°, Nadeln aus A., F. 270–271°. — *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-(isopropylquanyl)-thioharnstoff (IV), $C_{11}H_{15}N_4ClS$, aus vorst. u. *p*-Chlorphenylisothiocyanat (III) in Aceton in Ggw. von Na bei 30°, Prismen aus wss. A., dann Bzl., F. 143°. — *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-(isopropylquanyl)-*S*-äthylisothioharnstoffbromhydrat, $C_{12}H_{15}N_4ClS \cdot HBr$, aus vorst. mit Äthylbromid in Methanol, 2 Stdn. Rückfluß, Kristalle, F. 146–148°. — *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-(*n*-butylquanyl)-thioharnstoff, $C_{12}H_{17}N_4ClS$, aus *n*-Butylguanidinsulfat (F. 214–215°) u. III wie oben, Kristalle aus A., dann Bzl., F. 114–116°. Daneben entsteht wahrscheinlich 6-*p*-Chloranilino-4-*n*-butylamino-1-*p*-chlorphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin-2-thion, $C_{19}H_{19}N_5 \cdot Cl_2S$, Kristalle aus A. + 2-Äthoxyäthanol, F. 182–183°. — 6-*p*-Chloranilino-4-methyl-amino-1-*p*-chlorphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin-2-thion (?), $C_{16}H_{13}N_5Cl_2S$, aus Methylguanidinsulfat u. III wie vorst., hexagonale Prismen aus A., F. 233° (Zers.). — Äthylguanidinsulfat, $C_3H_9N_3 \cdot 0,5 H_2SO_4$, Platten aus wss. A., F. 244–245°. — *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-(äthylquanyl)-thioharnstoff, $C_{10}H_{13}N_4ClS$, Nadeln aus A., F. 134–135°. — *N*-Phenyl-*N'*-(*N*,*N*-dimethylquanyl)-thioharnstoff, $C_{10}H_{14}N_4S$, Nadeln aus A., F. 164°. — *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-(*N*,*N*-dimethylquanyl)-thioharnstoff, $C_{10}H_{13}N_4ClS$, Prismen aus Methanol, F. 160–161°. — *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-(*N*,*N*-dimethylquanyl)-*S*-äthylisothioharnstoffbromhydrat, $C_{12}H_{17}N_4ClS \cdot HBr$, Kristalle aus W., F. 204°. — *N*,*N*-Cyclopentamethylenguanidinsulfat, $C_6H_{12}N_3 \cdot 0,5 H_2SO_4$, Bipyramiden aus wss. A., verkohlt bei 290°. — *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-(*N*,*N*-pentamethylenguanyl)-thioharnstoff, $C_{13}H_{17}N_4ClS$, Platten aus Xylol, F. 170°. — *N*-*p*-Bromphenyl-*N'*-(isopropylquanyl)-thioharnstoff, $C_{11}H_{15}N_4BrS$, Platten aus Bzl., F. 146°. — *N*-*p*-Nitrophenyl-*N'*-(isopropylquanyl)-thioharnstoff, $C_{11}H_{15}O_2N_5S$, aus *p*-Nitrophenylsulfenol (F. 110–111°), gelbe Prismen aus A., F. 135°. — *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-(*p*-chlorphenylquanyl)-thioharnstoff, $C_{14}H_{19}N_4Cl_2S$, Prismen aus Xylol, F. 146–148°; Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}N_4Cl_2S \cdot HCl$, Nadeln aus A., F. 170–171°. — *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁵-alkylidguanide: Darst.: a. aus *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-(alkylquanyl)-thioharnstoffen mit HgO in methanol. NH₃ in 3 Stdn. bei 35°, b. aus *p*-Chlorphenyl-*N'*-(alkylquanyl)-*S*-äthylisothioharnstoffchlorhydraten mit gesätt. alkoh. NH₃ im Rohr, 1 Stde. bei 100°. *N*⁵-Isopropyl-, F. u. Misch-F. 130–131°; Acetat, F. u. Misch-F. 185°; *N*⁵-Äthyl-, Acetat, F. u. Misch-F. 161–162°; *N*⁵-*n*-Butyl-, Chlorhydrat, Kristalle aus W., F. 208°; *N*⁵,*N*⁵-Dimethyl-, Nadeln aus Toluol, F. u. Misch-F. 163–169°; *N*⁵,*N*⁵-Cyclopentamethylen-, Nadeln aus Xylol, F. u. Misch-F. 190–191°; *N*⁵-*p*-Chlorphenyl-, Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}N_5Cl_2 \cdot HCl$, Nadeln aus A., F. 250°. — *N*¹-*p*-Bromphenyl-*N*⁵-isopropylidguanidchlorhydrat, Nadeln aus A. + Ac., F. 245–246°. — *N*¹-Phenyl-*N*⁵,*N*⁵-dimethylidguanidchlorhydrat, $C_{10}H_{15}N_5 \cdot HCl$, Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 240°. — *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*²-alkyl-*N*⁵-alkylidguanide: Darst. aus dem entsprechenden Guanylthioharnstoff u. Alkylamin mit HgO durch 6–20std. Rühren bei 30–55°. *N*²-Methyl-*N*⁵-isopropyl-, Dichlorhydrat, $C_{12}H_{13}N_5Cl_2 \cdot 2 HCl \cdot H_2O$, mkr. Pulver aus A. + Äthylacetat F. 166–168°; Pikrat, F. u. Misch-F. 163–164°; *N*²-Äthyl-*N*⁵-isopropyl-, Chlorhydrat, Kristalle aus A. + Äthylacetat, F. u. Misch-F. 174–176°; *N*²,*N*⁵-Diisopropyl-, Chlorhydrat, $C_{14}H_{22}N_5Cl \cdot HCl$, Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 200–202°; *N*²,*N*⁵-*n*-Butyl-*N*⁶-isopropyl-, Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_5Cl \cdot HCl$, Prismen aus A. + Äthylacetat, F. 182–183°; *N*²,*n*-Propyl-*N*⁵-äthyl-, Chlorhydrat, $C_{13}H_{20}N_5Cl \cdot HCl$, Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 136°; *N*²-Isopropyl-*N*⁵-äthyl-, Chlorhydrat, $C_{12}H_{20}N_5Cl \cdot HCl$, Prismen aus A. + Äthylacetat, F. 178–179°; *N*²,*n*-Butyl-*N*⁵-äthyl-, Chlorhydrat, $C_{14}H_{22}N_5Cl \cdot HCl$, Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 152°; *N*²-Isobutyl-*N*⁵-äthyl-, Chlorhydrat, $C_{14}H_{22}N_5Cl \cdot HCl$, hexagonale Prismen aus A. + Äthylacetat, F. 175°; *N*²-Methyl-*N*⁵-*n*-butyl-, Chlorhydrat, $C_{15}H_{20}N_5Cl \cdot HCl$, Prismen aus A. + Äthylacetat, F. 160°; *N*²-Äthyl-*N*⁵-*n*-butyl-, Dichlorhydrat, $C_{14}H_{22}N_5Cl_2 \cdot 2 HCl$, Prismen aus W., F. 177°; *N*²-Methyl-*N*⁵,*N*⁵-cyclopentamethylen-, $C_{14}H_{20}N_5Cl$, Prismen aus wss. A., F. 142–143°; Chlorhydrat, F. u. Misch-F. 204°; *N*²-Äthyl-*N*⁵,*N*⁵-cyclopentamethylen-, $C_{15}H_{22}N_5Cl$, Nadeln aus wss. A., F. 121–123°; *N*²,*N*⁵,*N*⁵-Trimethyl-, Acetat, $C_{11}H_{16}N_5Cl \cdot C_2H_4O_2$, Nadeln aus A. + Aceton, F. 172°; *N*²-Äthyl-*N*⁵,*N*⁵-dimethyl-, Acetat, $C_{12}H_{18}N_5Cl \cdot C_2H_4O_2$, Nadeln aus A. + Aceton, F. 185°.

— *N*¹-*p*-Bromphenyl-*N*²-methyl-*N*⁵-isopropylidiguamidchlorhydrat, F. u. Misch-F. 182 bis 184°. — *N*¹-*p*-Bromphenyl-*N*²-äthyl-*N*⁵-isopropylidiguamidchlorhydrat, C₁₃H₂₀N₅Br·HCl, Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 180°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1636—45. Okt.) K. FABER. 3252

S. Birtwell, F. H. S. Curd, J. A. Hendry und F. L. Rose, *Synthetische Antimalariamittel*. 30. Mitt. *Einige N¹-Aryl-N⁴,N⁵-dialkyldiguamide und Beobachtungen über die Umwandlung von Guanylthioharnstoffen in Diguamide*. (29. vgl. vorst. Ref.) *N¹-Aryl-N⁴,N⁵-dialkyldiguamide* (III) entstehen durch Umsetzen von *N*-Cyan-*N*'-alkyl-*S*-methylisothioharnstoffen mit Alkylaminen u. Umsetzen des gebildeten *Dialkyldicyandiamids* (I) mit einem Arylamin. Ein anderer Weg geht aus von *p*-Chlorphenylguanidin, das mit einem Alkylsenföln zu *N*-*p*-Chlorphenylguanyl-*N*'-alkylthioharnstoff (II) kondensiert wird. Beim Umsetzen mit einem Alkylamin in Ggw. von PbO oder HgO entsteht daraus III. Bei dieser Rk. treten wahrscheinlich Carbodiimide als Zwischenprodd. auf. Die nach beiden Verff. erhaltenen Verbb. sollen auf Antimalariawirk. geprüft werden.



— *N*¹-*p*-Chlorphenylguanyl-*N*'-alkylthioharnstoff (II) kondensiert wird. Beim Umsetzen mit einem Alkylamin in Ggw. von PbO oder HgO entsteht daraus III. Bei dieser Rk. treten wahrscheinlich Carbodiimide als Zwischenprodd. auf. Die nach beiden Verff. erhaltenen Verbb. sollen auf Antimalariawirk. geprüft werden.

Versuche: *Dicyandiamide* (I): Darst. aus *N*-Cyan-*S*-methyl-*N*'-alkylisothioharnstoff u. Alkylamin aus A. durch 6std. Erhitzen im Rohr auf 120°. *N*¹,*N*²-*Diisopropyl*, C₈H₁₆N₄, Blättchen aus A., F. 194°; *N*¹-Äthyl-*N*²-isopropyl-, C₇H₁₄N₄, Blättchen aus Leichtbenzin u. *n*-Propanol, F. 132—133°; *N*¹,*N*²-*Dimethyl*-, C₄H₈N₄, Blättchen aus *n*-Propanol, F. 174—175°; *N*¹-Methyl-*N*²-äthyl-, C₆H₁₀N₄, Prismen aus W., F. 98—99°; *N*¹-Methyl-*N*²-*n*-butyl-, C₇H₁₄N₄, Prismen, F. 91—92°; *N*¹-*n*-Propyl-*N*²-isopropyl-, C₈H₁₆N₄, Prismen aus Leichtbenzin + Isopropanol, F. 131°; *N*¹-Isopropyl-*N*²-*n*-butyl-, C₈H₁₆N₄, Prismen aus Isopropanol + Leichtbenzin, F. 104—105°; *N*¹-Isopropyl-*N*²-cyclohexyl-, C₁₁H₂₀N₄, Prismen aus A., F. 192°. — *N*-*p*-Chlorphenylguanyl-*N*'-alkylthioharnstoffe (II): Darst. aus *p*-Chlorphenylguanidin u. Alkylsenföln in 1,5 Stdn. bei 100°. *N*'-Isopropyl-, C₁₁H₁₅N₄ClS, Prismen aus Leichtbenzin, F. 100—101°; *Chlorhydrat*, C₁₁H₁₅N₄ClS·HCl (IV), Prismen aus verd. HCl, F. 178°; *N*'-Methyl-, C₉H₁₁N₄ClS, Nadeln aus A., F. 118°; *Chlorhydrat*, C₉H₁₁N₄ClS·HCl·0,5 H₂O, Nadeln aus verd. HCl, F. 177 bis 178°; *N*'-Äthyl-, C₁₀H₁₃N₄ClS, Prismen aus Isopropanol, F. 97—98°; *Chlorhydrat*, C₁₀H₁₃N₄ClS·HCl, Prismen aus W., F. 177°; *N*'-*n*-Propyl-, C₁₁H₁₅N₄ClS, Prismen aus A., F. 116°; *Chlorhydrat*, C₁₁H₁₅N₄ClS·HCl, lange Nadeln aus Aceton, F. 171°; *N*'-*n*-Butyl-, C₁₂H₁₇N₄ClS, Prismen aus Isopropanol, F. 97—98°; *Chlorhydrat*, C₁₂H₁₇N₄ClS·HCl, Prismen, F. 172°. — *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁵-isopropylidiguamidacetat, C₁₁H₁₆N₅Cl·C₂H₄O₂, aus IV u. NH₃ mit PbO in A., 12 Stdn. bei 20° rühren, Kristalle aus Aceton, F. u. Misch-F. 185°. — *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁴,*N*⁵-dialkyldiguamide (III): Darst. aus *N*-*p*-Chlorphenylguanyl-*N*'-alkylthioharnstoffen u. Alkylamin mit HgO in Methanol durch 12—20std. Rühren bei 20—25° oder aus *N*¹,*N*²-Dialkyldicyandiamiden u. *p*-Chloranilinchlorhydrat in sd. 2-Äthoxyäthanol oder W. in 1—3 Stunden. *N*⁴,*N*⁵-*Diisopropyl*-, C₁₄H₂₂N₆Cl, Prismen aus Leichtbenzin, F. 136°; *Chlorhydrat* (V), C₁₄H₂₂N₆Cl·HCl, Prismen aus A., F. 254°; *N*⁴,*N*⁵-*Dimethyl*-, *Chlorhydrat*, C₁₀H₁₄N₆Cl·HCl, Prismen aus W., F. 249—250°; *N*⁴-Methyl-*N*⁵-äthyl-, *Chlorhydrat*, C₁₁H₁₈N₆Cl·HCl, Prismen aus W., F. 215°; *N*⁴-Methyl-*N*⁵-isopropyl-, *Chlorhydrat*, C₁₂H₁₈N₆Cl·HCl, Prismen aus W., F. 205—206°; *N*⁴-Methyl-*N*⁵-*n*-propyl-, *Chlorhydrat*, C₁₃H₂₀N₆Cl·HCl, Prismen aus W., F. 164°; *N*⁴-Methyl-*N*⁵-*n*-butyl-, *Chlorhydrat*, C₁₃H₂₀N₆Cl·HCl, Prismen aus W., F. 175—176°; *N*⁴-Äthyl-*N*⁵-isopropyl-, *Chlorhydrat*, C₁₃H₂₀N₆Cl·HCl, Nadeln aus W., F. 234—235°; *N*⁴-*n*-Propyl-*N*⁵-isopropyl-, *Chlorhydrat*, C₁₄H₂₂N₆Cl·HCl, Nadeln aus 2-Äthoxyäthanol, F. 235—236°; *N*⁴-Isopropyl-*N*⁵-cyclohexyl-, *Chlorhydrat*, C₁₇H₂₆N₆Cl·HCl, Prismen aus Äthylacetat, F. 238—239°; *N*⁴-*n*-Propyl-*N*⁵-*n*-butyl-, *Chlorhydrat*, C₁₅H₂₄N₆Cl·HCl, Nadeln aus W., F. 163—164°; *N*¹-*p*-Äthoxyphenyl-*N*⁴-isopropyl-*N*⁵-*n*-butylidiguamidchlorhydrat, C₁₇H₂₆ON₆·HCl, Prismen aus W., F. 199°. — *N*¹-(6-Methoxy-8-chinolyd)-*N*⁴-*n*-propyl-*N*⁵-isopropylidiguamidchlorhydrat, C₁₈H₂₆ON₆·HCl, gelbliche Prismen aus W., F. 254°. — *N*-*p*-Chlorphenylguanyl-*S*-methyl-*N*'-isopropylisothioharnstoff, C₁₂H₁₇N₄ClS, a. aus *N*-*p*-Chlorphenylguanyl-*N*'-isopropylthioharnstoff u. Methyljodid in Methanol, b. aus *p*-Chloranilin u. *N*-Cyan-*S*-methyl-*N*'-isopropylisothioharnstoff in Ggw. von CuSO₄ in wss. Dioxan + HCl, 1 Stde. Rückfluß, Prismen aus verd. A., F. 92°; *Chlorhydrat*, C₁₂H₁₇N₄ClS·HCl, Prismen aus verd. HCl, F. 201—202°. Gibt mit Isopropylamin in 6 Stdn. bei 120° V. — *N*-*p*-Chlorphenylguanyl-*O*-äthyl-*N*'-isopropylisothioharnstoff, C₁₃H₁₉ON₄Cl, aus vorst. mit gesätt. alkoh. NH₃, 6 Stdn. bei 120° im Rohr, Nadeln aus Leichtbenzin, F. 100—101°; *Chlorhydrat*, C₁₃H₁₉ON₄Cl·HCl, Kristalle aus verd. HCl, F. 175°; *Acetat*, C₁₃H₁₉ON₄Cl·C₂H₄O₂, F. 149°.

— *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁶-isopropylidguanidchlorhydrat, F. u. Misch-F. 244°. — *N,N*-Dimethylthioharnstoff, C₂H₈N₂S, aus Dimethylecyanamid u. Thioharnstoff in sd. Butanol in 1 Stde., Prismen aus Methanol, F. u. Misch-F. 163—164°. Daneben entsteht *Dimethylguanidin*, isoliert als *Pikrat*, F. u. Misch-F. 226—228°. — *Dikalium-*o*-cyanquandinitiothiocarbonat*, aus Dicyandiamid u. CS₂ in Aceton in Ggw. von KOH bei -10 bis +25° in 3,5 Stunden. — *4,6-Diamino-2-thio-1,3,5-thiadiazin*, aus vorst. mit Essigsäure in W., F. über 300°. — *Guanylthioharnstoff*, C₂H₆N₄S, aus vorst. mit wss. H₃PO₄, 4 Stdn. Rückfluß, nach Zers. des Phosphates mit Ba(OH)₂, Prismen aus Methanol, F. 175—176° (Zers.). — *p*-Chlorphenylguanylthioharnstoff, C₈H₆N₄ClS, aus *p*-Chlorphenyldicyandiamid u. methanol. H₂S bei 70—80° in 50 Stdn., Prismen aus Methanol + W., F. 166—167°; *Chlorhydrat*, C₈H₆N₄ClS·HCl, Blättchen aus wss. HCl, F. 190—191° (Zers.). Daneben entsteht *p*-Chlorphenyläthiobiuret, C₈H₈N₂ClS₂, Kristalle aus A. + W., F. 163—164° (Zers.). — *N-p*-Chlorphenylguanyl-*S*-methylisothioharnstoffjodhydrat (VI), C₉H₁₁N₄ClS·HJ, aus vorvorst. mit CH₃J in Methanol, 4 Stdn. Rückfluß, Prismen aus Aceton + Bzl., F. 167°. — *N-p*-Chlorphenylguanyl-*S*-äthylisothioharnstoffjodhydrat, C₁₀H₁₂N₄ClS·HJ, Platten aus Aceton + Bzl., F. 179—180°. — *N-p*-Chlorphenylguanyl-*S*-isopropylisothioharnstoffbromhydrat, C₁₁H₁₅N₄ClS·HBr, Prismen aus wss. HBr, F. 223° (Zers.). — *N-p*-Chlorphenylguanyl-*S*-benzylisothioharnstoffchlorhydrat, C₁₅H₁₆N₄ClS·HCl, Platten aus Methanol, F. 226 bis 227° (Zers.). — *1-p*-Chlorphenyl-*4-S*-methylisodithiobiuret, C₆H₁₀N₂ClS₂, aus *S*-Methylisothioharnstoffsulfat (VII) u. *p*-Chlorphenylsenföhl mit Na in A. durch 2std. Rühren bei 20°, Kristalle aus Bzl., F. 135—137°. — *p*-Chlorphenyläthiobiuret, C₈H₈N₂ClS₂, a. aus vorst. durch 1std. Erhitzen mit alkoh. NaHS, b. aus *p*-Chloranilin u. Perthiocyansäure durch Zusammenschmelzen bis zum Erstarren u. Erhitzen der zerkleinerten M. mit CS₂ für ½ Stde., Kristalle aus verd. A., F. 163—165° (Zers.). — *p*-Jodphenylguanylthioharnstoffchlorhydrat, C₈H₆N₄JS·HCl, aus *p*-Jodphenyldicyandiamid mit methanol. H₂S bei 70—80° in 48 Stdn. im Druckgefäß, Platten aus Methanol, F. 196—197° (Zers.). — *Isopropylguanylthioharnstoff*, C₆H₁₂N₄S, aus Isopropylidicyandiamid wie vorst., Prismen aus W., F. 115—116°. — *N*-Isopropylguanyl-*S*-methylisothioharnstoffhydrojodid (VIII), C₆H₁₄N₄S·HJ, aus vorst. mit CH₃J in Aceton, Platten aus Aceton + Bzl., F. 156—157°. — *N-n*-Butylguanylthioharnstoff, C₆H₁₄N₄S, aus *N*¹-*n*-Butyldicyandiamid wie oben, Prismen aus W., F. 144—145°. Gibt mit Methyljodid das nichtkristallisierende *N-n*-Butylguanyl-*S*-methylisothioharnstoffhydrojodid (IX). — *N,N*-Diäthylguanylthioharnstoff, C₆H₁₄N₄S, analog aus *N*¹-*N*¹-Diäthylidicyandiamid, Prismen aus W., F. 118—120°. — *N*-(*N'*-*N'*-Diäthylguanyl)-*S*-methylisothioharnstoffhydrojodid, C₇H₁₆N₄S·HJ, aus vorst. mit CH₃J in Aceton, Platten aus Aceton + Bzl., F. 133—134°. — *N*-Methyl-*N*-isopropylguanylthioharnstoff, C₆H₁₃N₄S, aus *N*¹-Methyl-*N*¹-isopropylidicyandiamid wie oben, Prismen aus W., F. 139—140°. — *N*-(*N'*-Methyl-*N'*-isopropylguanyl)-*S*-methylisothioharnstoffhydrojodid (X), C₇H₁₆N₄S·HJ, rechtwinklige Platten aus Aceton + Bzl., F. 183—185°. — *2-Amino-4-methylthio-6-dimethyldihydro-1,3,5-triazin* (?), C₆H₁₂N₄S, aus Methylisopropylecyanamid u. VII in Aceton durch 12std. Rühren bei 20°, Platten aus Methanol, F. 222° (Zers.). — *2-Amino-4-p-chloranilino-6-dimethyldihydro-1,3,5-triazin* (?), C₁₁H₁₄N₅Cl·H₂O, a. aus vorst. u. *p*-Chloranilinchlorhydrat durch 12std. Kochen in W., b. aus *p*-Chlorphenylidguanidhydrat u. Aceton durch 15std. Kochen in Ggw. von Piperidin, Prismen aus wss. A., F. 130—131°. — Rk. von *p*-Chlorphenylguanylthioharnstoff (XII) mit Isopropylamin in Methanol in Ggw. von HgO durch 48std. Rühren bei 20° gibt *p*-Chlorphenyldicyandiamid (XI), Kristalle aus Methanol, F. 203°, neben wenig *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁶-isopropylidguanid (XIII), isoliert als *Acetat* (F. u. Misch-F. 184—185°). Dieselbe Rk. in Nitrobenzol bei 130—135° in 18 Stdn. gibt XIII. — *Chlorhydrat*, Kristalle aus W., F. u. Misch-F. 243—244°. — Rk. von XI mit Isopropylamin in Methanol. 48 Stdn. bei 20°, dann 2 Stdn. bei 40—50° gibt XIII-*Acetat*. — Rk. von XII mit HgO in Methanol durch 20std. Kochen gibt XI. — *N*¹-*p*-Jodphenyl-*N*⁴-isopropylidguanidchlorhydrat, aus *p*-Jodphenylguanylthioharnstoff u. Isopropylamin durch Erhitzen in Nitrobenzol in Ggw. von HgO auf 130—135° in 18 Stdn., Kristalle aus W., F. u. Misch-F. 237—239°. — Rk. von Isopropylguanylthioharnstoff (XIV) mit HgO durch 18std. Rühren mit 25% ig. alkoh. Trimethylamin bei 50—60° gibt *Isopropylidicyandiamid*, F. 113—115° (mit Kristall-Dioxan) neben Mischungen verschied. Oxydationsprodd. des Ausgangsmaterials. — Rk. von XIV mit *p*-Bromanilin in Ggw. von HgO durch 1std. Erhitzen mit wss. HCl gibt *p*-Bromphenyl-*N*⁶-isopropylidguanidchlorhydrat, aus W., F. u. Misch-F. 243—244°. — Rk. von VI mit Methylamin in Methanol in 4 Tagen bei 20° gibt XI neben *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁶-methylidguanidchlorhydrat, F. u. Misch-F. 227 bis 228°. In wss. Methanol entsteht nur XI. — Rk. von VI mit methanol. Dimethylamin wie vorst. gibt *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁶-*N*⁵-dimethylidguanid, F. u. Misch-F. 168—169 (90% Ausbeute). — Rk. von VI mit methanol. Isopropylamin in 6 Tagen bei 20° gibt XI (20%) neben XIII-*Acetat*, F. 184—185° (20%). Aus VI u. Isopropylamin durch Erhitzen in Nitrobenzol auf 130—135° entsteht XIII-*Chlorhydrat*, F. 243—244° (70%). — Rk. von

VI mit Methylisopropylamin wie oben gibt *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁵-methyl-*N*⁵-isopropyl-diguandiacetat, F. u. Misch-F. 212–213°. — Rk. von VIII mit *p*-Chloranilin durch 18std. Kochen in W. gibt XIII-Hydrojodid (Nadeln aus W., F. 170–171°) u. daraus XIII-Chlorhydrat, F. u. Misch-F. 243–244°. — Rk. von VIII mit *p*-Anisidin wie vorst. gibt *N*¹-*p*-Methoxyphenyl-*N*⁵-isopropyl-diguandichlorhydrat, F. u. Misch-F. 230–231°. — Rk. von X mit *p*-Chloranilin wie vorst. gibt *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁵-methyl-*N*⁵-isopropyl-diguandihydrojodid (Kristalle aus W., F. 224°) u. daraus das Acetat, F. u. Misch-F. 212°. — Rk. von IX mit *p*-Bromanilin wie oben gibt *N*¹-*p*-Bromphenyl-*N*⁵-*n*-butyl-diguandichlorhydrat, F. u. Misch-F. 210°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1645–57. Okt.) K. FABER. 3252

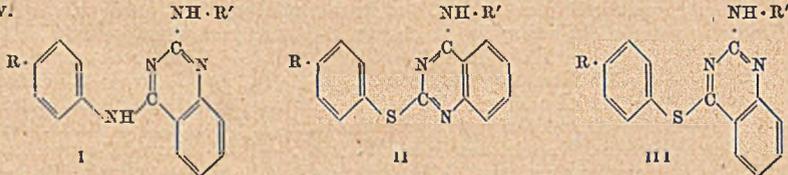
F. H. S. Curd, J. K. Landquist und F. L. Rose, *Synthetische Antimalariamittel*. 31. Mitt. *2-p*-Chloranilino-4- β -diäthylaminoäthylaminochinazoline, die in den Chinazolin-kernen verschiedene Substituenten enthalten. (30. vgl. vorst. Ref.) In Fortführung früherer Unters. über 2-Arylamino-4-aminoalkylaminochinazoline (14. vgl. C. 1948. I. 1306) als Antimalariamittel wurde nunmehr die Darst. von 2-*p*-Chloranilino-4- β -diäthylaminoäthylaminochinazolinen in Angriff genommen, die in einer oder mehreren Stellen des Chinazolins rings die Substituenten Cl, NO₂, NH₂, CH₃, O-CH₃ oder die 6,7-Benzogruppe enthalten. Die neuen Verbb. wurden aus den betreffenden substituierten 2,4-Dioxychinazolinen über die entsprechenden 2,4-Dichlorchinazoline u. 2-Chlor-4- β -diäthylaminoäthylaminochinazoline hergestellt. Die Dioxychinazoline wurden durch Umsetzung von substituierten Anthranilsäuren mit Harnstoff oder durch Einw. von Natriumcyanat auf die substituierten Anthranilsäuren, deren Ester, Amide oder Nitrile u. nachfolgende Cyclisierung des resultierenden Harnstoffs erhalten. In bezug auf ihre Verwendbarkeit als Antimalariamittel sind die dargestellten Verbb. weniger wirksam als 2-*p*-Chloranilino-4- β -diäthylaminoäthylaminochinazolin.

Versuche: *6-Chlor-2,4-dioxychinazolin*, C₈H₅O₂N₂Cl, aus 5-Chloranthranilsäuremethylester u. Natriumcyanat in Essigsäure, Kristalle, F. 345–348°. — *2,4,6-Trichlorchinazolin*, C₈H₃N₂Cl₃, aus vorst. Verb. beim Kochen mit PCl₅ u. POCl₃, fast farblose Kristalle aus Petroläther. — *4-Chloranthranilsäure*, aus 4-Chloracet-*o*-toluidid u. KMnO₄ in W. bei Ggw. von MgSO₄ u. Hydrolyse der entstandenen 4-Chlor-2-acetaminobenzoessäure (F. 212°) durch Erwärmen mit HCl, F. 224°. — *7-Chlor-2,4-dioxychinazolin*, aus 4-Chloranthranilsäure u. NaNCO in NaOH bei 40° u. nachfolgender Einw. von Essigsäure u. Behandeln der entstandenen 4-Chlor-2-ureidobenzoessäure (?) (F. 190°) mit 30% ig. NaOH, F. 347–348°. — *2,4,7-Trichlorchinazolin*, C₈H₃N₂Cl₃, aus 7-Chlor-2,4-dioxychinazolin mit POCl₃ + PCl₅ u. Dimethylanilin, Nadeln aus Pae., F. 127°. — *2,4-Dichlor-6-nitrochinazolin*, C₈H₅O₂N₃Cl₂, aus 6-Nitro-2,4-dioxychinazolin mit POCl₃ u. Dimethylanilin, blaßgelbe Nadeln aus Pae., F. 127–129°; Kp.₁₀₋₂₀ 220–230°. — *4-Nitroanthranilsäure*, bei der Oxydation von 4-Nitroacet-*o*-toluidid mit KMnO₄ in W. bei Ggw. von MgSO₄ bei 100° u. Kochen der (nicht näher beschriebenen) 4-Nitro-2-acetaminobenzoessäure mit 5n HCl, F. 263–264°. — *7-Nitro-2,4-dioxychinazolin*, C₈H₅O₂N₃, aus 4-Nitroanthranilsäure u. Harnstoff in sd. W. oder aus dem Na-Salz der Säure u. KNCO in verd. HCl < 30° u. Erhitzen der entstandenen 4-Nitro-2-ureidobenzoessäure (Kristalle aus W., F. 224 bis 225°) mit 10n HCl, bräunliche Kristalle, F. 338–339°. — *2,4-Dichlor-7-nitrochinazolin*, C₈H₃O₂N₃Cl₂, aus vorst. Verb. mit PCl₅ + POCl₃, gelb, F. 148–150°. — *3-Ureido-*p*-tolunitril*, C₉H₇O₂N₃, aus 3-Amino-*p*-tolunitril mit NaNCO in Essigsäure, gelbliche Nadeln mit 0,25 H₂O aus verd. A., F. (im geschlossenen Röhrchen) 225°. Sublimiert leicht beim Erhitzen. — *2,4-Dioxy-7-methylchinazolin*, aus 4-Methylantranilsäure u. NaNCO in verd. HCl u. Erhitzen der entstandenen 2-Ureido-*p*-toluylsäure (F. 187° [Zers.]) mit HCl auf dem Wasserbad oder aus 4-Methylantranilamid mit NaNCO in Essigsäure u. Erhitzen des entstandenen 2-Ureido-*p*-toluamids (F. 188° [Zers.]) mit HCl auf dem Wasserbad oder aus 2-Ureido-*p*-tolunitril beim Kochen mit HCl oder mit 35% ig. NaOH u. nachfolgendem Ansäuern mit Essigsäure, Nadeln, F. 320°. — *2,4-Dichlor-7-methylchinazolin*, aus 2,4-Dioxy-7-methylchinazolin mit PCl₅ + POCl₃, F. 113°. — *2-Amino-6-methoxybenzamid*, aus 2-Nitro-6-methoxybenzonnitril bei der katalyt. Hydrierung bei Ggw. von RANEY-Ni in Methanol bei 20°, Nadeln, F. 149–150°. — *2-Ureido-6-methoxybenzamid*, C₉H₁₁O₃N₃, aus 2-Amino-6-methoxybenzonnitril oder -benzamid u. NaNCO in Essigsäure, F. 198° (Zers.). — *2,4-Dioxy-5-methoxychinazolin*, C₉H₇O₃N₂, aus vorst. Verb. mit 35% ig. NaOH, Kristalle + 0,5 H₂O aus verd. A., F. 308°. — *2,4-Dichlor-5-methoxychinazolin*, aus vorst. Verb. mit POCl₃ u. Dimethylanilin, Nadeln, F. 160–162°. — *2,4-Dichlor-6-methoxychinazolin*, C₉H₆ON₂Cl₂, aus 2-Nitro-5-methoxybenzoessäure durch Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni in Methanol u. Umsetzung der entstandenen 5-Methoxyanthranilsäure mit NaNCO in 2n HCl, Erhitzen der entstandenen 2-Ureido-5-methoxybenzoessäure (F. 186° [Zers.]) mit überschüssiger HCl auf dem Wasserbad u. Kochen des entstandenen 2,4-Dioxy-6-methoxychinazolins (F. 316–318°) mit PCl₅ + POCl₃, gelbliche Kristalle, F. 171°. —

4-Methoxyanthranilsäureamid, C₈H₁₀O₂N₂, neben 2-Amino-4-methoxybenzonnitril (Nadeln aus verd. A., F. 92°), bei der Red. von 2-Nitro-4-methoxybenzonnitril mit Fe + HCl in sd. A., Plättchen aus A., F. 153°. — 2-Ureido-4-methoxybenzamid, C₉H₁₁O₃N₃, aus vorst. Verb. u. NaNCO in Essigsäure, Plättchen aus W., F. 208° (Zers.). — 2,4-Dioxy-7-methoxychinazolin, C₉H₉O₃N₂, aus vorst. Verb. mit 8n HCl auf dem Wasserbad, Prismen aus A., F. 300–301°. — 2,4-Dichlor-7-methoxychinazolin, C₉H₇ON₂Cl₂, aus vorst. Verb. mit PCl₅ + POCl₃, Nadeln aus Pae., F. 120–121°. — 2,4-Dioxy-8-methoxychinazolin, C₉H₉O₃N₂, beim Kochen von 2-Nitro-3-methoxybenzoesäure mit SOCl₂, Kochen des Säurechlorids mit Methanol, Red. des 2-Nitro-3-methoxybenzoesäuremethylesters (Plättchen, F. 140°) mit H₂ in Methanol in Ggw. von RANEY-Ni u. Umsetzung des erhaltenen 3-Methoxyanthranilsäuremethylesters (Prismen aus Methanol, F. 45°) mit NaNCO in Essigsäure u. Kochen des 2-Ureido-3-methoxybenzoesäuremethylesters (F. 148–150°) mit W., F. 258–259°. — 2,4-Dichlor-8-methoxychinazolin, C₉H₇ON₂Cl₂, aus vorst. Verb. mit PCl₅ + POCl₃, blaßgelb, F. 154–156°. — 2-Ureido-4,5-dimethoxybenzoesäure, C₁₀H₁₂O₅N₂, aus 6-Nitroveratrumsäure bei der katalyt. Red. in methylalkoh. NH₃ bei Ggw. von RANEY-Ni u. Umsetzung der nicht näher beschriebenen 6-Aminoveratrumsäure mit NaNCO in Essigsäure, C₁₀H₁₂O₅N₂ + H₂O, F. 162–163° (Zers.). — 6-Acetylaminoveratrumsäure, F. 226°. — 2,4-Dioxy-6,7-dimethoxychinazolin, C₁₀H₁₀O₄N₂, aus 2-Ureido-4,5-dimethoxybenzoesäure u. 35% ig. NaOH oder mit HCl bei 95–100°, eremefarbene Plättchen mit H₂O, F. 323–325°. — 2,4-Dichlor-6,7-dimethoxychinazolin, C₁₀H₈O₂N₂Cl₂, aus vorst. Verb. mit POCl₃ u. Dimethylanilin, Nadeln aus Pae., F. 158°. — 2,4-Dioxy-6,7-benzochinazolin, C₁₂H₈O₂N₂, beim Verschmelzen von 2-Naphthylaminocarbonsäure-(3) mit Harnstoff u. Phenol, Kristalle aus Phenol, F. 358–359°. — 2,4-Dichlor-6,7-benzochinazolin, C₁₂H₆N₂Cl₂, aus vorst. Verb. mit PCl₅ + POCl₃, orangefarbener Körper, F. 184°. — 2,6-Dichlor-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin, C₁₄H₁₀N₄Cl₂, aus 2,4,6-Trichlorochinazolin u. β-Diäthylaminoäthylamin in W. u. nachfolgendem Eintragen von NaOH in das Reaktionsgemisch, Kristalle aus Pae., F. 135–136°. Auf analoge Weise wurden die folgenden Verbb. dargestellt: 2,7-Dichlor-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin, C₁₄H₁₀N₄Cl₂, schwach gelbliche Kristalle aus Pae., F. 119°; C₁₄H₁₀N₄Cl₂ + 2 H₂O, F. 84–85°. — 2-Chlor-6-nitro-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin, C₁₄H₁₄O₂N₅Cl, gelbe Nadeln aus Pae., F. 125–126°. — 2-Chlor-7-nitro-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin, C₁₄H₁₄O₂N₅Cl, Kristalle aus Pae., F. 117°. — 2-Chlor-4-β-diäthylaminoäthylamino-7-methylchinazolin, C₁₅H₂₁N₄Cl, Nadeln aus Pae., F. 112°. — 2-Chlor-4-β-diäthylaminoäthylamino-5-methoxychinazolin, C₁₅H₂₁ON₄Cl + 3 H₂O, F. 100–102°. — 2-Chlor-4-β-diäthylaminoäthylamino-6-methoxychinazolin, C₁₅H₂₁ON₄Cl + 4 H₂O, F. 65–66°. — 2-Chlor-4-β-diäthylaminoäthylamino-7-methoxychinazolin, C₁₅H₂₁ON₄Cl, Nadeln aus Pae., F. 110–111°. — 2-Chlor-4-β-diäthylaminoäthylamino-8-methoxychinazolin, C₁₆H₂₁ON₄Cl, Kristalle, F. 134–135°. — 2-Chlor-4-β-diäthylaminoäthylamino-6,7-dimethoxychinazolin, C₁₆H₂₃O₂N₄Cl + 2 H₂O, F. 116 bis 117°. — 2-Chlor-4-β-diäthylaminoäthylamino-6,7-benzochinazolin, C₁₈H₂₁N₄Cl + H₂O, blaßgelbe Nadeln aus Pae., F. 140–142°. — 6-Chlor-2-p-chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin, C₂₀H₂₃N₅Cl₂, aus 2,6-Dichlor-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin mit p-Chloranilin in Essigsäure, C₂₀H₂₃N₅Cl₂ + 2 HCl + 1,5 H₂O. Die folgenden Verbb. wurden auf analoge Weise dargestellt: 7-Chlor-2-p-chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin, C₂₀H₂₃N₅Cl₂, gelbliche Kristalle aus Pae., F. 121–122°. C₂₀H₂₃N₅Cl₂ + 2 HCl, Nadeln aus W., F. 280–283°. — 6-Nitro-2-p-chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin, C₂₀H₂₃O₂N₆Cl, orangegelbe Nadeln aus A., F. 200–201°. C₂₀H₂₃O₂N₆Cl + 2 HCl + 1,5 H₂O, gelbliche Nadeln aus W., F. 266°. — 7-Nitro-2-p-chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin, C₂₀H₂₃O₂N₆Cl, orangeforte Kristalle aus A., F. 159,5 bis 160°. Dihydrochlorid, F. 246°. — 2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-7-methylchinazolin, C₂₁H₂₆N₅Cl + 2 HCl, Nadeln aus verd. HCl, F. 264°. — 2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-6-methoxychinazolin, C₂₁H₂₆ON₅Cl + 2 HCl + 2 H₂O, Prismen aus W., F. 248–249°. — 2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-7-methoxychinazolin, C₂₁H₂₆ON₅Cl + 2 HCl + 1,5 H₂O, Prismen aus W., F. 230–232°. — 2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-8-methoxychinazolin, C₂₁H₂₆ON₅Cl + 2 HCl + H₂O, Prismen aus W., F. 274–275°. — 2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-6,7-dimethoxychinazolin, C₂₂H₂₆O₂N₅Cl + 2 HCl + 0,5 H₂O, Kristalle aus W., F. 255–256°. — 2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-6,7-benzochinazolin, C₂₄H₂₆N₅Cl + 2 HCl + 3 H₂O, gelbe Prismen, F. 286–287°. — 2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-5-methoxychinazolin, aus 2-Chlor-4-β-diäthylaminoäthylamino-5-methoxychinazolin, mit p-Chloranilinhydrochlorid in HCl, C₂₁H₂₆ON₅Cl + 2 HCl + 2 H₂O, mikrokristalline Nadeln aus verd. HCl, F. 187–189°. — 6-Amino-2-p-chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin, durch katalyt. Hydrierung der 6-Nitroverb. in Ggw. von RANEY-Ni in Methanol, C₂₁H₂₅N₆Cl + 3 HCl + 5 H₂O, fast farblose Nadeln aus W., F. 180°: erstarrt bei weiterem Erhitzen u. schm. erneut bei 286°. — 7-Amino-2-p-chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-

chinazolin, analog vorst. Verb., $C_{20}H_{25}N_6Cl + 2HCl + 1,5H_2O$, Nadeln aus W., F. 295 bis 296°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1759—66. Nov.) HILLGER. 3252

F. H. S. Curd, E. Hoggarth, J. K. Landquist und F. L. Rose, *Synthetische Antimalariamittel*. 32. Mitt. *Einige 4-Arylamino- und 4-Arylthio-2-aminoalkylaminochinazoline und 2-Arylthio-4-aminoalkylaminochinazoline*. (31. vgl. vorst. Ref.) Die in früheren Mitt. (C. 1948. I. 1306; CHAPMAN u. Mitarb., C. 1947. 1848 u. vorst. Ref.) begonnene Unters. von Chinazolinderiv. auf ihre Antimalaria-Wrkg. wurde auf die Darst. einiger 4-Arylamino-2-aminoalkylaminochinazoline ausgedehnt, u. auf Chinazoline, die in 2,4- oder 4,2-Stellung Arylthio- u. Dialkylaminoalkylamino-Gruppen enthalten. Die Annahme, daß die isomeren 4-Arylamino-2-aminoalkylaminochinazoline (Typ I) gleich den früher (C. 1949. I. 791; J. chem. Soc. [London] 1946. 720 u. C. 1949. I. 783) beschriebenen akt. 4-Arylamino-2-aminoalkylamino-6-methylpyrimidinen sich gegen *P. gallinaceum* als akt. erweisen würden, traf nicht zu. Auch eine Anzahl dargestellter 4-Dialkylaminoalkylamino-2-arylmercapto u. 2-Dialkylaminoalkylamino-4-arylmercaptchinazoline (Typ II u. III) erwies sich als inaktiv.



Versuche: *2-β-Diäthylaminoäthylamino-4-oxychinazolin*, $C_{14}H_{20}ON_4$, aus 2-Chlor-4-oxychinazolin u. *β*-Diäthylaminoäthylamin u. von unscharfem Schmelzpunkt; $C_{14}H_{20}ON_4 + H_2O$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 96—98°. — *2-γ-Diäthylaminopropylamino-4-oxychinazolin*, $C_{15}H_{22}ON_4$, aus 2-Chlor-4-oxychinazolin u. *γ*-Diäthylaminopropylamin bei 140°, glasartige M. von unscharfem Schmelzpunkt; $C_{15}H_{22}ON_4 + H_2O$, Kristalle aus PAe., F. 96—97°. — *2-γ-Piperidinopropylamino-4-oxychinazolin*, $C_{16}H_{22}ON_4$, aus 2-Chlor-4-oxychinazolin u. *γ*-Piperidinopropylamin bei 140 bis 150°, Mikrokristalle mit 0,5 H_2O aus Bzl. + PAe., F. 117—119°. — *2-γ-Di-n-butylaminopropylamino-4-oxychinazolin*, analog vorst. Verb., schwach gelbe Plättchen aus verd. Methanol, F. 103—104°. — *4-Chlor-2-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin*, $C_{14}H_{19}N_4Cl$, aus 2-β-Diäthylaminoäthylamino-4-oxychinazolin mit $POCl_3$, Kp._{0,001} 170—175°; *Sesquipikrat*, $2C_{14}H_{19}N_4Cl + 3C_6H_5O_2N_3$, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 205°. — *4-Chlor-2-γ-diäthylaminopropylaminochinazolin*, $C_{15}H_{21}N_4Cl$, gelbliches Öl, Kp._{0,2} 210—212°. — *4-Chlor-2-γ-piperidinopropylaminochinazolin*, $C_{16}H_{21}N_4Cl$, Plättchen aus PAe., F. 71°, Kp._{0,15} 190—195°. — *4-Chlor-2-γ-di-n-butylaminopropylaminochinazolin*, $C_{10}H_{23}N_4Cl$, aus 2-γ-Di-n-butylaminopropylamino-4-oxychinazolin u. $POCl_3$ bei 120—130°, zers. sich bei der Dest.; *Sesquipikrat*, $2C_{10}H_{23}N_4Cl + 3C_6H_5O_2N_3 + H_2O$, mikrokristalline Nadeln aus A., F. 157—159°. — *2-Chlor-4-p-chloranilinochinazolin*, $C_{14}H_{19}N_4Cl_2$, aus 2,4-Dichlorchinazolin u. p-Chloranilin in wss. Natriumacetatlg. bei Zimmertemp., färbt sich beim Trocknen oberflächlich gelb u. schm. bei 210—215°. — *4-p-Chloranilino-2-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin* (I; R = Cl, R' = $[CH_2]_2 \cdot N[C_2H_5]_2$), $C_{20}H_{24}N_6Cl$, aus 4-Chlor-2-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin u. p-Chloranilin bei 130—140°, Öl; $C_{20}H_{24}N_6Cl + 2HCl$, Plättchen aus A., F. 262—263°; *Dipikrat*, $C_{20}H_{21}N_6Cl + 2C_6H_5O_2N_3$, gelbes mikrokristallines Pulver aus 2-Äthoxyäthanol, F. 232—233°. — *4-p-Chloranilino-2-γ-diäthylaminopropylaminochinazolin* (I; R = Cl, R' = $[CH_2]_3 \cdot N[C_2H_5]_2$), $C_{21}H_{26}N_6Cl$, analog vorst. Verb. oder aus 2-Chlor-4-p-chloranilinochinazolin u. *γ*-Diäthylaminopropylamin bei 120 bis 130°, Prismen aus PAe., F. 107—108°. — *4-p-Methoxyanilino-2-γ-diäthylaminopropylaminochinazolin* (I; R = O·CH₃, R' = $[CH_2]_3 \cdot N[C_2H_5]_2$), $C_{22}H_{29}ON_6$, aus 4-Chlor-2-γ-diäthylaminopropylaminochinazolin u. p-Anisidin bei 130—140°; $C_{22}H_{29}ON_6 + 2HCl$, mikrokristalline M. aus A. + Essigester, F. 228—230°. — *4-p-Chloranilino-2-γ-piperidinopropylaminochinazolin* (I; R = Cl, R' = $[CH_2]_3 \cdot N < [CH_2]_4 > CH_2$), $C_{22}H_{26}N_6Cl$, aus 4-Chlor-2-γ-piperidinopropylaminochinazolin u. p-Chloranilinhydrochlorid in sd. verd. HCl oder aus 2-Chlor-4-p-chloranilinochinazolin u. *γ*-Piperidinopropylamin bei 130—140°, Kristalle aus PAe., F. 129°; $C_{22}H_{26}N_6Cl + 2HCl$, mikrokristallines Pulver, F. 238—240°; *Pikrat*, gelbe Plättchen, F. 228—229°; *Acetat*, $C_{22}H_{26}N_6Cl + CH_3 \cdot CO_2H + H_2O$, Plättchen aus Essigester, F. 114—115°. — *4-p-Chloranilino-2-γ-di-n-butylaminopropylaminochinazolin* (I; R = Cl, R' = $[CH_2]_3 \cdot N[C_4H_9]_2$), aus 4-Chlor-2-γ-di-n-butylaminopropylaminochinazolin u. p-Chloranilin bei 130—140°; $C_{22}H_{34}N_6Cl + 2HCl + H_2O$, mikrokristallines Pulver aus Essigester + A., F. 125—126°. — *2-β-Diäthylaminoäthylamino-4-p-chlorphenylmercaptchinazolin* (III; R = Cl, R' = $[CH_2]_2 \cdot N[C_2H_5]_2$), $C_{20}H_{27}N_6ClS$, aus 4-Chlor-2-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin u. p-Chlorthiophenol bei 130°, gelbe Nadeln aus PAe., F. 92°. — *2-γ-Diäthylaminopropylamino-4-p-chlorphenylmercaptchinazolin* (III;

R = Cl, R' = [CH₂]₃ · N[C₂H₅]₂, C₂₁H₂₅N₄ClS, analog vorst. Verb., blaßgelbe Kristalle aus PAe., F. 100°. — 4-γ-Diäthylaminopropylamino-2-p-chlorphenylmercaptochinazolin (II; R = Cl, R' = [CH₂]₃ · N[C₂H₅]₂), C₂₁H₂₅N₄ClS, aus 2-Chlor-4-γ-diäthylaminopropylaminochinazolinhydrat u. p-Chlorthiophenol bei 120–130°, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 96°. — 4-γ-Diäthylaminopropylamino-2-p-tolylmercaptochinazolin (II; R = CH₃, R' = [CH₂]₃ · N[C₂H₅]₂), C₂₂H₂₈N₄S, analog vorst. Verb., Kristalle aus PAe. oder Ae., F. 121°. — 1-β-Diäthylaminoäthylamino-2-p-chlorphenylmercaptochinazolin (II; R = Cl, R' = [CH₂]₂ · N[C₂H₅]₂), C₂₀H₂₃N₄ClS, analog vorst. Verb., Nadeln aus PAe., F. 123°. — 2,4-Bis-β-diäthylaminoäthylamino-chinazolin, C₂₀H₃₁N₆, aus 2-Chlor-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolinhydrat mit β-Diäthylaminoäthylamin bei 130°, blaßgelbes Öl, Kp._{0,1} 230–32°; C₂₀H₃₁N₆ + 3HCl + H₂O, Prismen aus A; F. 191–192°; Tripikrat, C₂₀H₃₁N₆ + 3C₆H₅O₇N₃, existiert in 2 Modifikationen, Kristalle aus Essigsäure, F. 193–194°; Kristalle aus Essigsäure, F. 213–214°. — Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-p-chloranilinochinazolin mit β-Diäthylaminoäthylamin auf 120–130° entstehen vorige Verb. u. 4-p-Chloranilino-2-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin. — 2-Chlor-4-p-chlorphenylmercaptochinazolin, C₁₄H₉N₂Cl₂S, beim Schütteln von 2,4-Dichlorchinazolin mit dem Na-Salz des 4-Chlorthiophenols in Ae., Nadeln aus PAe., F. 156–157°. — 4-Oxy-2-p-chlorphenylmercaptochinazolin, C₁₄H₉ON₂ClS, aus 2-Chlor-4-oxychinazolin u. p-Chlorthiophenol bei 100°, Nadeln aus Chlorbenzol, F. 246°. — 4-Chlor-2-p-chlorphenylmercaptochinazolin, C₁₄H₉N₂Cl₂S, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit POCl₃, Nadeln aus PAe., F. 126°. — 2,4-Bis-p-chlorphenylmercaptochinazolin, C₂₀H₁₂N₂Cl₂S₂, aus 2-Chlor-4-p-chlorphenylmercaptochinazolin oder vorigem u. p-Chlorthiophenol bei 100°, Prismen aus Xylol + PAe., F. 134–135°. — Bei der Kondensation von vorvorigem mit β-Diäthylaminoäthylamin in sd. A. entsteht 4-β-Diäthylaminoäthylamino-2-p-chlorphenylmercaptochinazolin. — 2-Chlor-4-p-chlorphenylmercaptochinazolin liefert beim Kochen mit β-Diäthylaminoäthylamin in A. 2,4-Bis-p-chlorphenylmercaptochinazolin u. 4-β-Diäthylaminoäthylamino-2-p-chlorphenylmercaptochinazolin. Analog verhält sich 2-Chlor-4-p-chlorphenylmercaptochinazolin beim Kochen mit γ-Diäthylaminopropylamin. — Beim Erhitzen von 2,4-Bis-p-chlorphenylmercaptochinazolin mit β-Diäthylaminoäthylamin in A. u. 2-Äthoxyäthanol entsteht 4-β-Diäthylaminoäthylamino-2-p-chlorphenylmercaptochinazolin. — 2-β-Diäthylaminoäthylamino-4-p-chlorphenylmercaptochinazolin wird beim Kochen mit β-Diäthylaminoäthylamin in A. in 2,4-Bis-β-diäthylaminoäthylaminochinazolin übergeführt. — 2-Chlor-4-p-chlorphenylmercaptochinazolin gibt beim Kochen mit wss.-alkoh. NaOH 2,4-Bis-p-chlorphenylmercaptochinazolin. — 2,4-Bis-p-chloranilinochinazolin, aus 2,4-Dichlorchinazolin u. p-Chloranilin in Chlf., graues Kristallpulver, F. 340–345°. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit β-Diäthylaminoäthylamin auf 130–140° 2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylaminochinazolinidihydrochlorid. — Das Hydrochlorid des 2-p-Chloranilino-4-β-oxyäthylaminochinazolins gibt beim Erhitzen mit β-Diäthylaminoäthylamin auf 130–140° 4-β-Diäthylaminoäthylamino-2-p-chloranilinochinazolin. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1766–73. Nov.) HILLGER. 3252

Charles D. Hurd und James Moffat, 2,3-Dimethylpentin-(4)-diol-(2,3) als eine Quelle von C-Methyl-Zuckern. 2,3-Dimethylpentin-(4)-diol-(2,3) (III), C₇H₁₂O₂, erhielten Vff. direkt aus Na-Acetylid u. 3-Methyl-3-oxybutanon-(2) (vgl. HURD u. MCPHEE, C. 1948. I. 443 u. J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 398) in fl. NH₃, Kp.₆ 75–77°, n_D²⁵ = 1,4600, D.₄²⁵ = 1,001; Diacetat, C₁₁H₁₆O₄, aus vorigem u. Keten in Bzl. in Ggw. von wenig H₂SO₄, ließ sich nicht mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin darstellen, Kp.₁₅ 120°, F. 55–55,5°, sehr lösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln, sublimiert bei 130° u. 40 mm Hg. Vff. weisen darauf hin, daß 3,4-Dimethyl-3,4-dioxy-pentanon-(2), welches man aus III durch Hydrolyse mit HgSO₄ in verd. H₂SO₄ erhalten kann (vgl. FAWORSKI u. ONISCHTSCHENKO, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 11. [1941.] 1111), als ein Monosaccharid mit tert. Alkoholgruppen (1,2,3,3-C-Tetramethylglycerose) aufgefaßt werden kann, von dem man in analogen Schritten zu weiteren C-Methyl-Zuckern, z. B. C-Pentamethyltetrose, gelangen könnte. (J. Amer. chem. Soc. 71. 728–29. Febr. 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) LINDENBERG. 3400

O. T. Dalley und R. J. McIlroy, Aceton-Verbindungen von Zuckermcaptalen: Diisopropyliden-d-xylosemiäthylmercaptal. Die Kondensation von d-Xylosemiäthylmercaptal mit Aceton in Ggw. von P₂O₅ oder wasserfreiem CuSO₄ führt zu einem Diacetonderiv., dessen Konst. im folgenden als ein 2:4,3:5-Diisopropyliden-d-xylosemiäthylmercaptal bewiesen wurde. Durch Methylierung mit PURDIES Reagens, Na u. Methyljodid in Ae. wird letztere Verb. in 2,4-Dimethyl-3:5-isopropyliden-d-xylosemiäthylmercaptal übergeführt. Eine Hydrolyse zum Dimethylxylosemiäthylmercaptal ließ sich infolge teilweiser Entmercaptalisierung nicht einwandfrei durchführen. Aus der vorhergehenden Verb. wurde durch Entmercaptalisierung nach PASCU u. GREEN mit HgCl₂ u. HgO in Mcthanol Di-

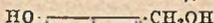
methylisopropyliden-al-xylose erhalten, die sich dann weiter zu *2,4-Dimethyl-d-xylose* veresteren ließ.

Versuche: *Diisopropyliden-d-xyloediäthylmercaptal*, C₁₅H₂₈O₄S₂, gelber Sirup, Reinigung durch Hochvakuumdest, Kp._{0,02} 115–120°, n_D²⁰ = 1,5004, [α]_D¹⁵ = –62,3° (c = 2,62 in Aceton). — *2,4-Dimethyl-3,5-isopropyliden-d-xyloediäthylmercaptal*, tieferer Sirup, n_D²⁰ = 1,4689, [α]_D²⁰ = –6,4° (c = 1,22 in Wasser). — *Dimethylisopropyliden-al-d-xylose*, C₁₀H₁₆O₆, Sirup, Reinigung durch Dest. bei 0,05 mm u. 85° Badtemp., n_D²⁰ = 1,4535, [α]_D¹⁶ = –52° (c = 0,96 in Chlf.). — *2,4-Dimethyl-β-methylxylosid*, C₈H₁₆O₅, durch Hydrolyse der vorst. mit methylalkoh. HCl, farblose, lange Nadeln, F. 60°, [α]_D¹⁷ = –83,3° (c = 0,82 in Chlf.). — *2,4-Dimethyl-d-xylose*, C₇H₁₄O₅, F. 107–108°, [α]_D¹⁵ = –28°, +21,2° (nach 29 Stdn.; c = 0,83 in Wasser). — *2,4-Dimethylxylose-anilid*, C₁₃H₁₉O₄N, F. 168–169°, [α]_D²⁰ = –80,7° (c = 0,8 in Dioxan). (J. chem. Soc. [London] 1949. 555–57. März. Christchurch, Canterbury, Univ. Coll.; Ibadan, Nigeria, Univ. Coll.) MATSCHKE. 3400

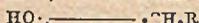
Elmer E. Combs, Chester M. McCloskey, Robert L. Sundberg und George H. Coleman, *Die Alkoholyse von Zuckerderivaten*. Vff. geben eine neue Meth. zur Spaltung von methylierten Disacchariden an. Beim Erwärmen dieser Verbb. in Benzylalkohol in Ggw. von Toluolsulfonsäure (2 Stdn. auf 100°) tritt Alkoholyse in die beiden entsprechenden Benzylglycoside ein, die sich durch Fraktionierung im Hochvakuum trennen lassen. Diese werden durch katalyt. Hydrierung in Eisessig mit Pd-Kohle in guter Ausbeute in die entsprechenden methylierten Monosaccharide übergeführt. Diese Meth. läßt sich auch ohne Red. der Aldehydgruppe zur Eliminierung von Benzylgruppen anwenden.

Versuche: *Benzyl-2.3.4.6-tetramethyl-d-galaktosid*, C₂₇H₄₈O₈, Kp._{0,020} 114 bis 116°, n_D²⁵ = 1,4980, [α]_D²⁵ = 80,3° (c = 2 in Chlf.) u. *Benzyl-2.3.6-trimethyl-d-glucosid*, C₁₈H₂₄O₆, Kp._{0,020} 127–128°, n_D²⁵ = 1,5110, [α]_D²⁵ = 74,9° (c = 2 in Chlf.) aus Methylheptamethyl-β-lactosid. — *Benzyl-2.3.4.6-tetramethyl-d-glucosid*, C₁₇H₂₆O₆, Kp._{0,014} 110–111°, n_D²⁵ = 1,4936, [α]_D²⁵ = 76,1° (c = 2 in Chlf.), aus Methylheptamethylmaltosid. — *Benzyl-2.3.4-trimethyl-d-glucosid*, C₁₆H₂₄O₆, F. 79–80,2° (korr.), Kp._{0,025} 133–134°. n_D²⁵ = 1,5080, [α]_D²⁵ = 173°, aus Methylheptamethyl-β-melibiosid. — *Benzyl-2.4.6-trimethyl-d-glucosid*, C₁₆H₂₄O₆, F. 90,6–91,1° (korr.), Kp._{0,014} 132 bis 133°, n_D²⁵ = 1,5110, [α]_D²⁵ = 92,5° (c = 2 in Chlf.). — *2.4.6-Trimethyl-d-glucose*, F. 126°, durch katalyt. Red. von 3-Benzyl-2.4.6-trimethyl-d-glucose. (J. Amer. chem. Soc. 71. 276–78. Jan. 1949. Iowa City, Iowa.) MATSCHKE. 3400

Ernest C. Leisegang und Frank L. Warren, *Senecio-Alkaloide*. 2. Mitt. *Isatine*. (1. vgl. C. 1945. I. 1028.) *Isatinecin* (I), C₈H₁₃O₃N, F. 214–215° (Zers.), (*Pikrat*, C₁₄H₁₈O₁₀N₄, F. 145°), erhältlich durch Hydrolyse von Isatidin mit Ba(OH)₂ (vgl. BLACKIE, C. 1937. I. 2612); liefert bei der Hydrierung mit PtO₂ in H₂SO₄ unter Aufnahme von 3 Mol. H₂ *Retronecanol* (II), C₈H₁₅ON, F. 92–94° (*Pikrat*, C₁₄H₁₈O₈N₄, F. 211–214°), bei der Hydrierung mit RANEY-Nickel unter Aufnahme von 2 Mol. H₂ *Platynecin* (III), C₈H₁₅O₂N, F. 145–147° (*Pikrat*, F. 183,5–185,5°). Durch Zinkstaub + H₂SO₄ wird es zu *Retronecin* (IV), C₈H₁₃O₂N, F. 121°, red. u. kann umgekehrt aus diesem durch Kochen



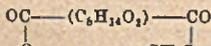
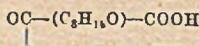
I

II (R = H)
III (R = OH)

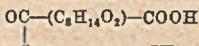
IV

mit Perhydrol in A. erhalten werden. Das Vorliegen einer Carbinolamin-Gruppierung wird durch die Indifferenz gegen Nitromethan u. Alkohole ausgeschlossen. I ist daher IV-N-Oxyd. (J. chem. Soc. [London] 1949. 486–87. Febr. Pietermaritzburg, Univ. of South Africa, Natal Univ. Coll.) BOIT. 3500

Roger Adams und T. R. Govindachari, *Senecio-Alkaloide*. α- und β-*Longilobin* aus *Senecio longilobus*. Longilobin (vgl. MANSKE, C. 1939. I. 4044) wird nach einer empir. chromatograph. Meth. in 2 Komponenten, α-*Longilobin* (I), C₁₇H₂₃O₅N, F. 217–218°, [α]_D = –125,2 (Chlf.) (*Jodmethylat*, C₁₈H₂₃O₅N·CH₃J, F. 240°, [α]_D = –70,1° [W.]), u. β-*Longilobin* (II), C₁₅H₁₉O₅N, F. 207–208°, [α]_D = –48,6° (Chlf.) (*Jodmethylat*, C₁₆H₂₃O₅N·CH₃J, F. 256° [α]_D = –23,8° [W.]) aufgeteilt. I liefert bei der Hydrolyse mit Ba(OH)₂ *Retronecin*



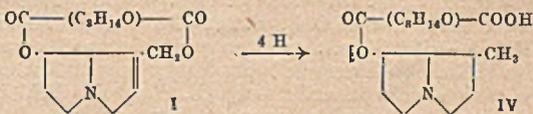
II



(III; *Hydrochlorid*, F. 163—164°) u. eine 2-bas. Säure, α -*Longinecinsäure* (V), C₁₆H₁₄O₅, F. 114—115°, [α]_D = -13,25° (W.), die beim Erhitzen wahrscheinlich lactonisiert; II wird unter den gleichen Bedingungen in III u. eine 2-bas. Säure, β -*Longinecinsäure* (VI), C₁₆H₁₆O₆, F. 146—147°, [α]_D = -9,06° (W.), gespalten. Bei der Hydrierung mit RANEY-Nickel in wss. A. geht I in eine Aminosäure, *Tetrahydro-I*, C₁₈H₂₇O₅N, F. 190—191°, [α]_D = -65,2° (W.), über, das durch Ba(OH)₂ zu *Retronecanol* (IV; *Pikrat*, F. 211°) u. V hydrolysiert wird; bei Anwendung von PtO₂ als Katalysator nimmt I 4 Mol H₂ auf unter Bldg. eines amorphen Prod., welches durch Ba(OH)₂ in IV u. eine nicht krist. erhaltene Säure gespalten wird. II liefert bei der Hydrierung mit PtO₂ in A. + Eisessig unter Aufnahme von nur 2 Mol H₂ eine amorphe Verb., die durch Ba(OH)₂ zu IV u. VI hydrolysiert wird. Auf Grund dieser Ergebnisse sind I, II u. ihren Hydrierungsprodd. die vorstehenden Formeln zuzuschreiben. Die Infrarotspektren von I, II, V u. VI werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1180—86. April 1949. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

BOIT. 3500

Roger Adams und T. R. Govindachari, *Senecio-Alkaloide. Isolierung von Senecionin aus Senecio Cineraria und einige Beobachtungen über die Struktur von Senecionin.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus den Samen von *Senecio Cineraria* (S. Maratima, S. acanthifolius) holländ. Provenienz wird als einziges Alkaloid *Senecionin* (I), C₁₈H₂₅O₅N, F. 225° (Zers.), [α]_D = -55,1° (Chlf.) (*Jodmethylat*, C₁₉H₂₀O₅NJ, F. 243—245°; *Pikrat*, C₁₈H₂₅O₅N · C₆H₅O₇N₃, F. 190—191°), isoliert. I liefert bei der Hydrolyse mit Ba(OH)₂ *Retronecin* (*Hydrochlorid*, F. 160 bis 161°) u. die ungesätt. 2-bas. Oxydicarbonsäure *Senecinsäure* (II), C₁₀H₁₆O₆, F. 146°. [α]_D = +10,95°



(A.) (*Dimethylester*, C₁₂H₂₀O₅, n_D = 1,4710; *Dihydro-II-dimethylester*, C₁₂H₂₂O₅, n_D = 1,4533), die leicht, z. B. beim Eindampfen mit HCl, in das früher als Komponente von I angesehene *Lacton* (III), C₁₀H₁₄O₄, F. 156°, [α]_D = +36,5° (A.), übergeht. *Dihydrosenecinsäurelacton*, C₁₀H₁₄O₄, F. 87° (2. Form, F. 118—120°), wird sowohl durch Hydrierung von III mit PtO₂ in absol. A. als auch durch Lactonisierung von Dihydro-II (Eindampfen mit HCl) erhalten. Bei der Hydrierung in absol. A. mit RANEY-Nickel geht I in eine Aminosäure, *Tetrahydrosenecionin* (IV), C₁₈H₂₉O₅N, F. 196—197° (*Methylester*, C₁₉H₃₁O₅N, F. 113°) über, die durch Ba(OH)₂ zu *Retronecanol* u. II hydrolysiert wird. Bei Anwendung von PtO₂ an Stelle von RANEY-Nickel werden hingegen 3 Mol. H₂ aufgenommen; das gebildete, nicht krist. erhaltene *Hexahydro-I*, welches den Charakter einer Aminosäure besitzt, liefert bei der Hydrolyse mit Ba(OH)₂ *Retronecanol* u. Dihydro-II (identifiziert als Dimethylester). Hieraus folgt für I die Konst. eines cycl. Diesters aus je 1 Mol II u. *Retronecin* (u. nicht eines Monoesters von III mit *Retronecin*). Die Infrarotspektren von I, II u. III sind abgebildet. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1953—56. Juni 1949.)

BOIT. 3500

Roger Adams und T. R. Govindachari, *Senecio-Alkaloide. Die Alkaloide von Senecio Douglasii, Carthamoides, eremophilus, ampullaceus und Parksii.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Trennung der Alkaloide von *Senecio Douglasii* (I), *S. Carthamoides* (II), *S. eremophilus* (III) u. *S. ampullaceus* (IV) gelingt nicht durch fraktionierte Kristallisation, wohl aber weitgehend auf chromatograph. Wege. Unter Zuhilfenahme der Infrarotspektren wird festgestellt, daß es sich um Gemische aus allen oder einigen der 4 folgenden Alkaloide handelt: α -*Longilobin* (V), β -*Longilobin* (VI), *Senecionin* (VII) u. *Riddelliin* (VIII). *S. longilobus* enthält ca. 60% V u. 40% VI, das von wenig VIII begleitet wird; I enthält ca. 35% V u. 65% VI mit wenig VIII; II 90% V mit wenig VII; III 80% V mit wenig VII u. 20% VI mit wenig VIII; IV 70% V mit wenig VII u. 20% VI. *S. Parksii* enthält nach Ausweis des Infrarotspektrums hauptsächlich VIII, begleitet von wenig VI; das Spektr. des Rohalkaloids aus *S. vulgaris* zeigt die Anwesenheit von V u. VII an, die von wenig VI oder VIII begleitet sind. V, VI, VII u. VIII sind wahrscheinlich strukturell nahe verwandt, indem nicht nur ihre Alkaminkomponente die gleiche ist (*Retronecin*), sondern auch die Dicarbonsäurekomponenten das gleiche Skelett besitzen. α -*Longinecinsäure* enthält 2 Doppelbindungen u. 1 OH-Gruppe, *Senecinsäure* 1 Doppelbindung u. 1 OH-Gruppe, *Riddellinsäure* 2 Doppelbindungen u. 2 OH-Gruppen, β -*Longinecinsäure* 1 Doppelbindung u. 2 OH-Gruppen. Bei den doppelt ungesätt. Säuren ist 1 Doppelbindung konjugiert zu einer COOH-Gruppe, die andere isoliert; die Säuren mit 1 Doppelbindung enthalten diese konjugiert zu einer der COOH-Gruppen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1956—60. Juni 1949.)

POIT. 3500

J. B. Koepfli, J. F. Mead und John A. Brockman jr., *Alkaloide von Dichroa febrifuga*. 1. Mitt. *Isolierung und Abbaustudien.* (Vorläufige Mitt. vgl. C. 1948. I. 1211.) *Febri-sugin* (I), C₁₆H₁₈O₃N₃, F. 139—140°, [α]_D = +6° (Chlf.) bzw. +28° (A.), u. *Isofebrifugin* (II), C₁₆H₁₈O₃N₃, F. 129—130°, [α]_D = +131° (Chlf.), werden aus den Wurzeln von

Dichroa febrifuga (Saxifragaceae) durch Extraktion mit A. oder mit verd. HCl u. Adsorption aus dieser Lsg. an Fullererde isoliert u. auf Grund ihrer verschied. Verteilung zwischen wss. Alkali u. Chlf. bzw. wss. Alkali u. Butanol sowie auf chromatograph. Wege voneinander getrennt. Wurzeln chines. Provenienz enthalten 0,08—0,1 g Rohbase mit 55% I u. II, wobei I stets vorherrscht, ind. Wurzeln 0,05%, mit 63% I u. 2% II, Blätter ind. Pflanzen aber nur 0,01—0,02% Rohbase mit 50% I. I wird auch aus dem sogenannten Chinine-Blattpulver isoliert, das nach LIU, CHANG, CH'UN u. TAN (Chinese medical J. 59. [1941.] 575) ein Alkaloid Chinin enthalten soll. Reindarst. u. Charakterisierung von I u. II werden dadurch erschwert, daß beide ineinander umwandelbar sind (I → II durch Erhitzen in Chlf., II → I durch Erhitzen für sich oder in absol. A.), u. daß I dimorph auftritt (2. Modifikation: F. 154—156°, $[\alpha]_D$ wie oben). I u. II sind zweisäurige Basen (I-Dihydrochlorid, C₁₆H₁₉O₃N₃·2HCl, F. 220—222° (Zers.), II-Dihydrochlorid hygroskop.; für I ist pK_{B1} 6,3, für II ist pK_{B1} 5,7, pK_{B2} 12), enthalten weder OCH₃- noch NCH₃-Gruppen u. zeigen keine Aldehyd- oder Methylketon-Farb-Rkk. (nur TOLLENS-Reagens wird reduziert). Beide bilden N-Nitrosoderivv. (I-Deriv., C₁₆H₁₈O₄N₃, F. 171,5—172,5°; II-Derivv., C₁₆H₁₈O₄N₃, F. 185—186,5°), nichtbas. u. nichtsaure Dibenzolsulfonylderivv. (I-Deriv., C₂₈H₂₇O₇N₃S₂, F. 148—148,5°; II-Deriv., C₂₈H₂₇O₇N₃S₂, F. 182,5—183,5°) u. nehmen mit PtO₂ in A. 1 Mol. H₂ auf (Dihydro-I, C₁₆H₂₁O₃N₃, F. 192—193°; Dihydro-II, C₁₆H₂₁O₃N₃, F. 156,5 bis 157,5°). I bildet ein Oxim (C₁₆H₂₀O₃N₃, F. 224—225° [Zers.]) u. ein Semicarbazon (C₁₇H₂₂O₃N₃, F. 187—188° [Zers.]). KMnO₄ in alkal. Lsg. oxydiert beide Alkaloide zu 4-Chinazolone, C₈H₈ON₂, F. 212—213°, während mit Perjodat eine Verb. C₁₆H₁₇O₃N₃, F. 165—166° (Zers.), erhalten wird. Gegen Säuren sind I u. II beständig; durch verd. NaOH erfolgt hingegen leicht Hydrolyse zu Anthranilsäure, Ameisensäure, wenig NH₃ u. einem nicht identifizierten Öl, das beim Erhitzen Fichtenspan-Rk. gibt. Dihydro-I liefert unter diesen Bedingungen Anthranilsäure, Ameisensäure u. eine als Benzolsulfonylderiv., C₈H₁₃ON₂·(C₆H₅SO₂)₃, F. 211—213°, kristallisierende Verbindung. Die Absorptionsspektren von I u. II sind fast ident. u. sehr ähnlich denen 3-substituierter 4-Chinazolone. I u. II sind nach diesen Ergebnissen in 3-Stellung durch einen C₈-Rest substituierte 4-Chinazolone; der C₈-Rest enthält das 3. N-Atom wahrscheinlich in einer sek. Aminogruppe. I u. II sind zweifellos ident. mit den von KUEHL, SPENCER u. FOLKERS (C. 1949. II. 73) beschriebenen, nicht benannten Alkaloiden u. den von CHOU, FU u. KAO (J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1765) charakterisierten Dichroinen, wobei α-Dichroin dem II, β- u. γ-Dichroin den beiden I-Modifikationen entsprechen. — I ist gegen Vogel malaria (bei mit *P. lophurae* infizierten Enten) 100 mal so wirksam wie Chinin, während II ca. die gleiche Aktivität wie dieses besitzt. Die LD₅₀ von I ist mit 2,5—3,0 mg/kg Maus über 100 mal so groß wie die von Chinin; die tox. Symptome sind aber völlig anders. Einer peroralen Anwendung als Malariamittel steht die starke emet. Wrkg. des I entgegen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1048—54. März 1949. Pasadena u. Los Angeles, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crelin Laborr. of Chem. u. Occidental Coll., Dep. of Chem.) {BOIT. 3500

Willy Lange, Robert G. Folzenlogen und Don G. Kolp, *Farblose kristalline perchlorsäure- und hexafluorphosphorsaure Salze von Sterinen. Die Farbbildung zwischen Sterinen und Perchlorsäure.* Gewöhnliche Sterine, die die 3(β)-Oxy-Δ⁵-en-Gruppierung enthalten, bilden farblose Kristalle, wenn sie in Chlf. gelöst, mit der stöchiometr. Menge HClO₄ (>55% ig. HClO₄) oder Hexafluorphosphorsäure (60—70% ig. HPF₆) versetzt werden. Die Salze hydrolysieren sofort, wenn sie mit einem Überschuß von W. in Berührung kommen. Dabei wird das Sterin unverändert quantitativ wiedergewonnen. Bei einem Säureüberschuß entwickelt sich unter langsamer Auflösung der Kristalle eine stark purpurgefärbte instabile Verb., die wahrscheinlich über folgende Stufen entsteht u. sich zu einem dimeren oder trimeren KW-stoff stabilisiert: a. Farbloses Steriniumsalz (gelöst in verd. Lsg.); b. farbloses Cholestadien; c. instabiles halochromes Cholestadiensalz; d. stabiles entfärbtes halochromes Salz eines polymeren KW-stoffes (C₂₇H₄₄)_x. Die Absorptionsspektren der polymeren KW-stoffe werden angegeben.

Versuche: *Cholesteriniumperchlorat*, C₂₇H₄₆O·HClO₄. Eine Lsg. von Cholesterin in Chlf. wird kurz mit 70% ig. HClO₄ (1 Mol Sterin + 1 Mol HClO₄) geschüttelt, die Kristalle abgesaugt u. getrocknet. Die Analyse erfolgte durch Titration der HClO₄. Durch Schütteln mit W. u. Chlf. wurden die Kristalle zers. u. das Sterin quantitativ wiedergewonnen. *Stigmasterinium-, β-Sitosterinium-, Ergosterinium- u. 7-Dehydrocholesteriniumperchlorat*, C₂₉H₄₈O·HClO₄, C₂₉H₅₀O·HClO₄, C₂₈H₄₁O·HClO₄ u. C₂₇H₄₃O·HClO₄. Darst. wie Cholesteriniumperchlorat. — *Cholesteriniumhexafluorphosphat*, Darst. wie oben (HPF₆ 60—70% ig.). *Steroide, die keine krist. Perchlorate bilden:* Cholesterylacetat, Cholesterindibromid, 3(β)-Oxycholestan (Dihydrocholesterin), 3(α)-Oxycholestan (Epidihydrocholesterin), 3(α)-Oxykoprostan (Epikoprosterin) Δ⁴-Cholestan-3-on, Dehydroisandrosteron (Δ⁵-Androsten-3(β)-ol-17-on), 2,4-Cholestadien, 3,5-Cholestadien, β-7-Oxychole-

sterin u. trans-Cholestan-3.5.6-triol. Bldg. von polymeren KW-stoffen: (C₂₇H₄₄)₂. 10 g Cholesterin in 100 cm³ Chlf. werden mit 10 g 70% ig. HClO₄ geschüttelt. Nach Auflösen der anfangs ausgeschiedenen Kristalle wird die Lsg. dunkelrotbraun, man wäscht sie mit W. neutral, trocknet, dampft ein u. löst den Rückstand in heißem Essigester; Ausbeute 4,4 g eines harzähnlichen, orange gefärbten Nd. vom F. 144—150°. — (C₂₇H₄₄Br₂)₂, aus vorst. KW-stoff durch Bromierung in Äther. — (C₂₇H₄₄)₃, nach 1 Std. Aufbewahren des vorst. Reaktionsgemisches, aus Essigester u. zweimal aus Toluol + Essigester leicht gelber Nd. vom F. 200—205°. — (C₂₇H₄₄)_x, aus A^{3.5}. Cholestadien in Chlf. mit 70% ig. HClO₄ (1 Min. schütteln), sonst wie vorst., gelber Nd. vom F. 203°. — (C₂₇H₄₄)_x, aus A^{2.4}. Cholestadien wie vorst., gelber Nd. vom F. 200°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1733—37. Mai 1949. Cincinnati 17, O., Chem. Div. of the Procter & Gamble Co.) SCHORRE. 3700

H. P. Kung und Wei-Yuan Huang, *Chemische Untersuchung von Draba nemorosa*, L. Die Isolierung von Sinapinjidid. Die seit langem in der chines. Medizin (STUART, Chinese Materia Medica 1911. 155) u. neuerdings als Mittel gegen Pleuritis benutzte Droge Draba nemorosa L., hat bisher noch keine chem. Bearbeitung erfahren. Vff. gelang es, aus den Samen ein quaternäres Ammoniumjodid zu isolieren, das auf Grund seiner Spaltungs-Rkk. u. seines Absorptionsspektr. sich als ident. mit dem aus dem Samen des weißen Senfs (Sinapis alba, L.) (GADAMER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 235. [1897.] 44) isolierten Sinapinjidid erwies. Da die von GADAMER angegebenen FF. im allg. niedriger lagen als die von Vff. gefundenen, wurde authent. Sinapinjidid aus Senfsamen isoliert. Die UV-Absorptionsspektren von Sinapinjidid u. Sinapinsäure zeigen große Ähnlichkeit mit dem der p-Methoxyzimtsäure. Das Oxydationsprod. des Methyläthers des Sinapinsäuremethylesters erwies sich als ident. mit Gallussäuretrimethyläther.

Versuche: Sinapinjidid (I), C₁₆H₂₃O₂NJ, durch Extraktion der Samen von Draba nemorosa L. oder von Sinapis alba L. mit heißem 95% ig. A.; der fettfreie Rückstand wird mit aktiviertem Al₂O₃ entfärbt u. nach dem Eindampfen mit dem gleichen Vol. CH₂O 15% ig. HJ versetzt; das in Nadeln kristallisierende Sinapinjididtrihydrat liefert nach dem Umkristallisieren aus W. u. Trocknen über CaCl₂ die Anhydroverb. als weißes Pulver vom F. 186,2—187,4°, korr.; die wss. Lsg. färbt sich auf Zusatz von Alkalilauge gelb u. mit starker HNO₃ tiefrot. — Sinapinsäure, C₁₁H₁₂O₅, aus vorst. Jodid beim Kochen mit wss. KOH u. Dest. des Reaktionsprod. in 1% ig. HCl unter N₂ neben Trimethylamin, cremefarbene Kristalle aus Aceton, F. 193,6—195,6°, korr. (Zers.); gibt mit FeCl₃ einen blaßroten Nd.; Monoacetat, F. 198—200°, korrigiert. — Sinapinsäuremethylestermonomethyläther, aus Sinapinsäure u. Diazomethan in Ae. unterhalb 10°, Prismen aus wss. Aceton, F. 96,4—98°, korrigiert. — Gallussäuretrimethyläther, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit KMnO₄-Lsg. auf dem Wasserbad, Plättchen aus Aceton, F. 166,4—168,4° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1836—37. Mai 1949. Canton, China, Dep. of Chem. of Lingnan Univ.) HULLGER. 3900

D₃. Makromolekulare Chemie.

C. Konigsberger, *Strukturuntersuchungen von Makromolekülen mit Hilfe von organisch-chemischen Verfahren*. Vff. berichtet in einem Vortrag über die bekannten Verff., die die Erforschung der Struktur von Makromoll. zum Ziele haben. Im einzelnen werden erörtert: aus bi- u. polyfunktionellen Grundstoffen aufgebaute Makromoll. (Polykondensationsstoffe, Polymerisationsstoffe). Es handelt sich um die von zahlreichen Forschern (u. a. CAROTHERS, FLORY, MARVEL u. KOLTHOFF) gewonnenen Erkenntnisse. (Chem. Weekbl. 45. 118—23. 19/2. 1949. Leiden.) WESLY. 4000

Paul J. Flory, *Thermodynamik und Kristallisation bei Hochpolymeren*. 4. Mitt. Theorie des kristallinen Zustands und des Schmelzens bei Polymeren, Mischpolymeren und ihren Mischungen mit Verdünnungsmitteln. (3. vgl. C. 1948. II. 1054.) Vff. leitet die Verflüssigungsentropie, welche sowohl den Schmelz- als auch den Verdünnungsvorgang umfaßt, ab für Gemische organ. Lösungsmittel mit Hochpolymeren, deren Makromoll. aus starren, durch frei bewegliche Bindungen aneinandergefügte „Segmente“, die gewisse begrenzte Gebiete vollkommener Ordnung, d. h. Kristallite bilden, bestehen. Die beim Verschwinden der Kristallite in solchen semikristallinen Gemischen von Hochpolymeren u. Lösungsmitteln auftretende Wärmeänderung besteht aus der eigentlichen Schmelzwärme u. der Mischungswärme, u. es läßt sich daraus auch die freie Verflüssigungsenergie ableiten. Differentiation derselben führt zur durchschnittlichen Kristallitlänge im Gleichgewichtszustand, die andererseits in Beziehung steht zu einem als „Nukleationskonstante“ bezeichneten Parameter D, der für die Bldg. von Kristallisationskeimen in der vollkommen nichtkristallinen

Lsg. verantwortlich ist. Obgleich der Schmelzvorgang sich über ein gewisses Temperaturintervall erstreckt, besteht dennoch ein scharfer „Schmelzpunkt“ T_m , bei dem die Kristallinität, d. h. die Existenz von Kristalliten restlos verschwindet. Dieser Schmelzpunkt hängt von der Kettenlänge ab, ebenso das Schmelzintervall, welches bei zunehmender Kettenlänge immer enger wird. Einlagerung eines Verdünners dagegen verbreitert es wieder beträchtlich, u. es tritt eine Schmelzpunktd Depression auf, die umso größer ist, je hochmolekularer der Verdünner ist. Ebenso ergibt sich für beliebige Mischpolymere eine Schmelzpunktd Depression, die völlig analog zur Gefrierpunktniedrigung n. bin. Mischungen monomerer Stoffe ist. Die Phasenregel ist auf diese in Hochpolymeren stattfindenden Ordnungszustands umwandlungen (kristallin \rightleftharpoons amorph) nicht anwendbar, da die freie Energie des Einheitsbetrages der amorphen Phase keine eindeutige Funktion der Zus. ist. (J. chem. Physics 17. 223—40. März 1949. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Comp., Res. Labor.)

WALTER SCHULZE. 4000

James J. Sanderson und Charles R. Hauser, *Die durch Basen katalysierte Polymerisation von Styrol*. Styrol läßt sich in fl. Ammoniak mit NaNH_2 zu Polymeren vom Durchschnittsmolekulargewicht 3000 polymerisieren. Es wird gezeigt, daß die Rk. eine katalyt. ist. Es wird ein Ionenmechanismus angenommen. Die Polymerisation geht nicht in Ae. mit NaNH_2 , Acetophenonatrium oder Diäthylaminomagnesiumbromid. α -Methylstyrol u. Butadien lassen sich in fl. Ammoniak mit NaNH_2 nicht polymerisieren. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1595—96. Mai 1949. USA, Duke Univ., Chem. Inst.)

LANTZSCH. 4010

J. W. Breitenbach und F. Richter, *Zur Kenntnis der Polymerisation des Styrols im Magnetfeld*. (Kurze Mitt.) Da von H. SCHMID, MUHR u. MAREK (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 51. [1945.] 37) eine Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols im Magnetfeld beobachtet worden ist, haben Vff. entsprechende Verss. in einem Magnetfeld von 40000 u. von 8000 Gauß bei 100 u. 80° u. unter Luftabschluß (in einem Fall in Ggw. von O_2) ausgeführt. Innerhalb der Versuchsgenauigkeit (1%) haben Vff. keine Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit u. des Zähigigkeitswertes (Grundviscosität) der Polymeren durch das Magnetfeld beobachtet. (Mh. Chem. 80. 315—18. April 1949. Wien, Univ., 1. Chem. Labor.)

WESLY. 4010

A. Vyrštril und M. Bohdanecký, *Die Polymerisation des Methylmethacrylats bei Gegenwart von Benzaldehyd*. Der Einfl. des Benzaldehyds auf die Polymerisation des Methylmethacrylats zeigte sich dadurch, daß bei Blockpolymerisationen die Induktionszeit auf nahe an Null liegende Werte absinkt, bei Polymerisationen in Lsg. aber die Induktionszeit verkürzt wird oder die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. In beiden Fällen wächst letztere mit steigender Benzaldehydkonzentration. Der Polymerisationsgrad bleibt bei Blockpolymerisationen konstant, fällt aber bei Polymerisationen in Lsg. entsprechend der Zeit; in beiden Fällen ist er jedoch niedriger als bei Polymerisationen in Abwesenheit von Benzaldehyd. (Chem. Listy Vědu Průmysl. 43. 97—101. 10/5. 1949. Prag, Karls- Univ., Inst. für organ. Chem.)

STEINER. 4010

J. W. Breitenbach und H. Karlinger, *Über Quellung vernetzter Polymethacrylsäure*. (Kurze Mitt.) Als 1. Quellungssyst. mit W. als Quellungsmedium wird vernetzte Polymethacrylsäure untersucht. Man erhält die Polymerisate durch Benzoylperoxyd polymerisation von Methacrylsäure mit Zusatz von einigen Hundertstel-% *p*-Livingylbenzol. Die Quellung im W. erreicht beträchtliche Werte (bis zum 326fachen Gewicht) u. ergibt formbeständige Gallerte. Setzt man dem W. Alkali zu, so nimmt die Quellung zu; z. B. vergrößert sie sich in einer Probe vom 81fachen in W. auf das 202fache nach Zusatz von 7 Äquivalent-% KOH. In stärkerem Alkali löst sich das Gel. Durch Ansäuern geht die Quellung zurück, z. B. vom 81fachen in W. auf das 6fache in 0,01 n HCl. Die Erklärung für diese Erscheinungen ist wohl die gleiche, die für das Viscositätsverh. lösl. Polymethacrylsäuren gegeben wird. Durch die elektrolyt. Dissoziation der Polymethacrylsäure werden mit steigendem pH -Wert immer mehr an das Gelgerüst gebundene Anionen gebildet. Diese bewirken schon als hydrophile Zentren eine Zunahme der Quellung; daneben spielt aber sicher die gegenseitige, zu einer Entknäuelung der Fäden des Netzwerkes führende Abstoßung der am Netz sitzenden, negativen, elektr. Ladungen eine Hauptrolle für die Quellung. (Mh. Chem. 80. 312—13. April 1949. Wien, Univ., 1. Chem. Labor.)

WESLY. 4010

Robert L. Scott, Walter C. Carter und Michael Magat, *Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht bei verschiedenen synthetischen Kautschuksorten*. Messungen des Zähigigkeitswertes Z an den synthet. Kautschuksorten *Buladien-Styrol-Copolymerisat* (Buna S) u. *Na polymerisiertes Polybutadien, Butadien-Acrylnitril-Copolymerisat* (Buna N) u. *Neopren* in Toluol als Lösungsm. ergeben, daß auch die Sole dieser Stoffe der von HOUWINK (C. 1942. I. 471) u. FLORY (C. 1945. II. 240) aufgestellten Beziehung: $Z = K \cdot M^a$ gehorchen; die Konstante a besitzt für diese Stoffe den Wert 2/3. Es wird

auf die umgekehrte Proportionalität der Viscosität mit dem Mol.-Gew. pro C-Atom in der Kette hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 220—23. Jan. 1949. Los Angeles, Calif.)

HENTSCHEL 4030

F. H. Müller-Marburg, *Thixotrope Zustände bei hochmolekularen Substanzen. Ein Beitrag zum besonderen Verhalten von Polyurethanen*. Vf. untersuchte die Thixotropie an einer sehr steifen Kunststoffplatte aus J-Kautschuk (Polyurethan), die durch mehrmaliges Hin- u. Herbiegen hochelast. wie Gummi wurde; wenn sie einige Tage liegengelassen wurde, nahm sie wieder die ursprüngliche Steifheit an. Vf. nennt diese Erscheinung „hochpolymere Thixotropie“, die, wie Verss. zeigten, nicht auf Erwärmung beim Kneten usw. zurückzuführen ist. Die Zusammenhänge mit anderen Beobachtungen werden diskutiert. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 112. 1—6. Jan. 1949. Marburg, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

ROEDER 4030

H. A. Wannow und Fr. Thormann, *Beitrag zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der Cellulose. Nitrocellulose mit 13,6% N-Geh.*, die aus oxydativ auf mittlere Polymerisationsgrade abgebaute Baumwolle-Standardcellulose durch Nitrierung in einem Gemisch aus Salpetersäure, Phosphorsäure u. Phosphorperoxyd hergestellt wurde, wurde in Aceton gelöst u. durch schrittweise Zugabe von W. fraktioniert gefällt. Die so erhaltenen 8 Fraktionen wurden weiter in Unterfraktionen zerlegt. Die Polymerisationsgrade der einzelnen Fraktionen u. Unterfraktionen wurden viscosimetr. u. osmometr. bestimmt. Dabei ergab sich, daß innerhalb der einzelnen Fraktionen die Kettenlänge nicht symm. um den gemessenen Durchschnittswert verteilt ist. Vielmehr setzt sich im allg. eine Fraktion aus einem Hauptteil eines annähernd einheitlichen Stoffes u. einem kleineren Anteil eines uneinheitlichen Stoffes mit niederen Polymerisationsgraden zusammen. Es ergibt sich, daß zur Best. der Verteilungsfunktion bei derartig oxydativ abgebauten Cellulosen eine Zerlegung in 7—8 verschied. Fraktionen genügt. Die STAUDINGERSche K_m -Konstante ergab sich für molekulareinheitliche Trinitrocellulose in Aceton zu $10,2 \cdot 10^{-4} \pm 4\%$. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 112. 94—110. Febr./März 1949. Dresden, Früheres deutsches Forschungsinst. für Textilindustrie.) WALTER SCHULZE 4050

J. G. Krieble und J. C. Whitwell, *Viscosität von Newtonschen pseudoplastischen und sich ausdehnenden Flüssigkeiten zur Messung von D.P.-Werten von Hochpolymeren. Anwendung zur Messung des D.P. von Hochpolymeren*. Zur Berechnung der Größe, die bei einer pseudoplast. oder sich ausdehnenden Fl. der Viscosität entspricht, wird aus der Beziehung zwischen $1/t$ u. ΔP eine Gleichung (s. nebenst.) entwickelt. Die $\zeta = \frac{\pi R_0^2}{(Z+3)V} \left(\frac{\Delta PR}{2L} \right)^2 t$; $\frac{\zeta}{\eta_0} = \frac{4}{Z+3} \left(\frac{\Delta PR}{2L} \right)^{Z-1} \left(\frac{t}{t_0} \right)$ Auswertung von ζ u. Z definiert die Fl. ebenso vollständig, wie dies η allein für eine NEWTONSche Fl. vermag. Das Gegenstück des Viscositätsverhältnisses (η nebenst. Gleichung), welches von der Scherungsgeschwindigkeit u. den Viscosimeterdimensionen unabhängig ist, kann zur Best. der „intrinsic viscosity“ $[\eta]$ verwendet werden. Das Ziel der Arbeiten ist, zwischen den D.P.-Werten verschied. Celluloseproben (Messungen in Cupriäthylendiamin) sehr empfindlich unterscheiden zu können. — 5 Abbildungen, 9 mathemat. Formeln. (Textile Res. J. 19. 253—58. Mai 1949. Princeton Univ., Textile Res. Inst. u. Dep. of Chem. Engineering.) ZAHN 4050

John D. Ferry und John E. Eldridge, *Untersuchungen über die Vernetzung bei Gelatineproben*. 1. Mitt. An verschied. weit abgebauten Gelatineproben mit mittleren Mol.-Gew. zwischen 17000 u. 44000 wurde die spezif. Drehung u. die Steifheit ihrer Gele (nach dem Verf. der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Transversalwellen) im Temperaturbereich von 0—40° gemessen; für eine Probe mit einem Mol.-Gew. von 34000 wurden die Messungen in einem Konzentrationsbereich von 20—60 g/Liter vorgenommen. Die spezif. Drehung ist von der Konz. unabhängig, sie nimmt ab mit steigender Temp. u. mit kleinerem Molekulargewicht. Bei einem Gemisch verschied. Gelatineproben verhält sie sich bzgl. der Gewichtskonz. additiv. Die Rigidität ist dem Quadrat der Konz. proportional u. nimmt mit steigender Temp. ab. Die Quadratwurzel aus der Rigiditätszahl ist eine lineare Funktion des mittleren Teilchengewichts. Diese Befunde lassen sich mit der Auffassung deuten, daß die mit der Gelbildg. einhergehende Änderung der opt. Aktivität in erster Linie entweder auf eine intramol. Vernetzung oder eine intramol. Umlagerung zurückzuführen ist, während für die Steifheit des Gels eine verhältnismäßig kleine Zahl intramol. Bindungen in Betracht kommt. (J. phys. Colloid Chem. 53. 184—96. Jan. 1949. Madison, Wisc., Univ.)

HENTSCHEL 4070

L. G. Longworth und C. F. Jacobsen, *Elektrophoretische Untersuchung über Bindung der Salzionen durch β -Lactoglobulin und Rinderserumalbumin*. Mittels des Verf. der wandernden Grenzfläche wurde die elektrophoret. Beweglichkeit gemessen. Daraus ergab sich, daß die isoelektr. p_H -Werte von β -Lactoglobulin u. Rinderserumalbumin in Acetatpuffern mit zunehmender Ionenstärke abnehmen; ebenso nehmen sie ab, wenn man an Stelle

des Acetats Chlorid, Jodid oder Rhodanid bei konstanter Ionenstärke verwendet. Die Änderungen in der Beweglichkeit, die beim Ersatz durch diese Ionen bei konstantem p_H -Wert u. konstanter Ionenstärke ebenso wie bei Zusatz geringer Mengen Methylorange auftreten, werden als Anzeichen für die Bindung dieser Ionen durch das Protein gedeutet. Die Erklärung wird jedoch durch den konkurrierenden Einfl. erschwert, der zwischen den Anionen um die zugänglichen Stellen besteht sowie dem Einfl. der Anionenbindung auf die Wasserstoffdissoziation des Proteins. (J. phys. Colloid Chem. 53. 126—35. Jan. 1949. New York, Rockefeller Inst. for Medical Res.) HENTSCHEL. 4070

C. E. Boord, W. R. Brode and R. G. Bossert, Laboratory outlines and notebook for organic chemistry. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons. 1949. (XI + 282 S. m. 33 Fig.) § 3, —.

Victor Grignard, Précis de chimie organique. Paris: Masson & Cie. 1940. (XVI + 903 S.) frs. 2600, —.
E. Joseph and F. Radt, Elsevier's Encyclopedia of Organic Chemistry. Vol. 12A, Bicyclic Compounds (Except Naphthalene). Series III, Carbocyclic Condensed Compounds. New York: Elsevier Pub. Co. 1948. (XXVII + 1262 S.)

A. R. Miller, The Theory of Solutions of High Polymers. Oxford: Univ. Press. 1948. (VII + 118 S.) 12 s. 6 d.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Amandus Hahn, *Über eine falsche Anwendung des Begriffes: Gekoppelte Reaktion.* Es wird davor gewarnt, den Begriff der gekoppelten Rkk. im biol. Geschehen falsch anzuwenden. Als gekoppelte Rkk. sind nach OSTWALD nur diejenigen zu bezeichnen, bei denen die eine Rk. ohne die andere nicht stattfinden kann. Der Erholungsvorgang des Muskels ist demnach keine gekoppelte Rk., genau so wenig das MEYERHOFsche Gärungsschema. Als Beispiel einer gekoppelten Rk. wird die Oxydation von Brenztraubensäure unter Bldg. von Acetylphosphat angegeben. (S.-B. math. naturwiss. Abt. bayr. Akad. Wiss. 1948. 329—34, ausg. 1949.) HEERDT. 4100

Friedrich Weygand, *Anwendungen der stabilen und radioaktiven Isotope in der Biochemie.* Es wird ein zusammenfassender Bericht über den derzeitigen Stand der Tracer-Methodik gegeben mit einem kurzen Hinweis auf die theoret. Grundlagen u. unter besonderer Berücksichtigung folgender Elemente: Na, K, Zn, Co, Mn, Ca, Sr, Fe, Cu, P, As, F, Cl, Br, J, S, N, ³H, C. — 177 Literaturzitate. (Angew. Chem. 61. 285—97. Juli 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) HEERDT. 4102

R. Bauch, *Sulfonamide und Colchicin. Ein botanischer Beitrag zum Sulfonamidproblem.* DONATELLI (Gazz. internat. Med. Chirur. 50. [1939.] 1) hatte gefunden, daß Sulfapyridin die durch Colchicin (I) im Tierkörper ausgelöste Leukocytose kompensieren kann. Vf. fand, daß auch die durch I bewirkte Keulenk. der Mais- u. Zwiebelwurzel durch Sulfonamide (z. B. *Prontosil solubile* [II]) gehemmt wurde. Dabei griff II in den Ablauf der Kernteilung direkt ein, indem es die Inaktivierung des Spindelapp. durch I aufhob. Sulfanilamid selbst u. einfache Substitutionsprodd. waren hierbei unwirksam, so daß also chemotherapeut. Wrkg. u. antagonist. Wrkg. gegen I nicht parallel gehen. — Die Wrkg. der Sulfonamide auf die Zelle dürfte nicht so belanglos sein, wie man nach der Verdrängungstheorie bisher annahm. — Die Keulenbldg. der Zwiebelwurzel durch *Heteroauxin* beruht auf anderen physiolog. Rkk., da sie durch II nicht beeinflusst wurde. (Pharmazie 4. 1—7. Jan. 1949. Rostock, Univ., Inst. f. Mikrobiologie.)

ERKLEBEN. 4150

Hans v. Euler und Leo Heller, *Schonende Darstellung der cytoplasmatischen Nucleoproteide mittels Streptomycin und anderen Fällungsmitteln.* 1. Mitt. *Darstellung aus Leber.* Es wurde versucht, Aufschluß über die Einheitlichkeit u. die Art der Bindung der an die nur im Dunkelfeld sichtbaren Mikrosomen gebundenen Lipid-Ribonucleoproteid-Komplexe in tier. Gewebe zu erlangen. Als Ausgangsmaterial diente homogenisierte Rattenleber. Die Tiere wurden nach 15—18 std. Fasten getötet, die Leber durch Perfusion mit physiol. NaCl-Lsg. blutleer gewaschen, dann bei Temp. unter 40° zerkleinert u. mit 0,14 mol. NaCl-Lsg. verrieben. Aus dem mit 0,2 n NaOH auf p_H 7,8 eingestellten Homogenat wurden die Zellkerne u. geformten Elemente durch 3maliges Zentrifugieren von je 3 Min. bei 1800 U./Min. entfernt. Der Cytoplasmaextrakt wurde 2 mal je 25 Min. bei 10000 U./Min. zentrifugiert, dann durch 20std. Dialyse von den die Fällung der Nucleoproteide (I) störenden niedrigmolekularen Stoffen befreit. Die I wurden mit Essigsäure bei p_H 4,9 gefällt, 2 mal mit Acetatpuffer (p_H 4,9) gewaschen, in W. suspendiert, dann durch Zusatz von 0,5 n NaHCO₃-Lsg. wieder gelöst. Nach 10 Min. Zentrifugieren bei 3000 U./Min. wurde das NaHCO₃ durch Dialyse entfernt u. die Fällung wiederholt. In ähnlicher Weise wurden die I auch mit CaCl₂ u. mit Streptomycin (II)

gefällt. Bemerkenswert ist, daß die CaCl₂-Fällung erst nach 5–6 Stdn. ihr Maximum erreicht. II wurde in Form einer etwa $\frac{1}{800}$ mol. Ca-freien Lsg. angewandt. Aus dem Nd. wurde das II durch 1 mol. NaCl-Lsg. abgespalten, der Rückstand zentrifugiert u. dialysiert. Nach wiederholter Umfällung wurden 2 bei 3000 bzw. 10000 U./Min. sedimentierende Fraktionen dargestellt, deren Geh. an P, N u. I bestimmt wurde. Desoxyribonucleinsäure war nicht nachweisbar. In den aufeinanderfolgenden Fraktionen kam es zur Anreicherung von N u. I, während der P-Geh. infolge der Dialyse von niedrig-molekularen P-Verbb. abnahm. Alle 3 Fällungsmittel fällten ein u. dieselbe Substanz; denn jeweiliger Zusatz der beiden anderen Fällungsmittel bewirkte keine weitere Fällung. Die Zus. der auf verschied. Wege dargestellten Präcipitate war jedoch recht schwankend; sie wurde einheitlicher nach Extraktion des Lipidanteils mit A.-Äther. Trotzdem nehmen Vf. auf Grund des nach wiederholten Umfällungen u. Waschungen ziemlich konstant bleibenden Lipidgeh. eine festere als lediglich adsorptive Bindung an das II an. (Ark. Kem., Mineral Geol., Ser. A 26. Nr. 10. 1–16. Jan. 1949. Stockholm, Univ., Inst. f. org.-chem. Forschung.) HANSON. 4150

W. H. Schopler, La recherche de l'unité en Biologie. (Rektoratsrede, Bern 1948), Bern: Paul Haupt. 1948. (24 S.) kl. 8°. Fr. 1,50.

E₂. Enzymologie. Gärung.

Seymour S. Cohen, *Adaptative Enzymbildung bei der Verwertung von Uronsäure durch den K-12-Stamm von Escherichia coli*. Untersucht wurde das Wachstum des genannten Bakterienstammes mit Glucose, Uronsäure u. Pentose als einziger C-Quelle. Es ergab sich eine allmähliche Ausnutzung von Uronsäure; dabei bildete sich in Gemischen von Glucose + Uronsäure in dem Maße, in welchem Glucose verbraucht wurde, ein Enzym, welches die Uronsäure verwerten konnte. — Zellen, die sich an Glucuronsäure oder an Galakturonsäure angepaßt hatten, konnten dann auch die andere der beiden Uronsäuren oxydieren oder verwerten. Sie vermochten aber nicht auf d-Xylose, l-Arabinose oder d-Ribose einzuwirken. — Es entsteht offenbar ein Zwischenprodukt, welches gebildet wird, bevor eine Oxydation der Uronsäure oder Bldg. von Säure einsetzen kann. Die Bldg. des Zwischenprod. wird durch Prodd. des Glucose-Stoffwechsels gefördert. — Zellen, die an eine der Pentosen angepaßt worden waren, konnten weder eine andere Pentose noch eine der Uronsäuren angreifen. — Vf. schließt aus seinen Befunden, daß in diesem Stamm der Escherichia der Stoffwechsel der Uronsäure nicht über direkte Decarboxylierung zur Pentose verläuft. Als Hypothese wird erörtert, daß eine Bldg. von Uronsäurephosphat erfolgt, das dann zu einem (bei Pentose-Verwertung direkt aus Pentose entstehenden) Pentosephosphat decarboxyliert wird. Aus dem Pentosephosphat entstehen dann noch unbekannte Endprodukte. (J. biol. Chemistry 177. 607—19. Febr. 1949. Philadelphia, Pa., Univ.) HESSE. 4210

Robert Ridgely Sealock und Arthur H. Livermore, *Die Wirkung von Aminobenzylthiazoliumsalsen auf die Zerstörung von Thiamin durch das Chastek-Paralyse-Enzym*. Früher (C. 1945. II. 1620) wurde festgestellt, daß das Thiamin zerstörende Enzym aus Fischgeweben durch gewisse Analoge des Thiamins spezif. u. „kompetitiv“ gehemmt wird. Diese Beobachtung wird für *o*-Aminobenzyl-(3)-4-methylthiazoliumchlorid bestätigt. Die analoge 2-Methyl-Verb. ist fast ebenso wirksam. Das 2,4-Dimethylthiazoliumsals hat jedoch deutlich geringere Wirkung. Wesentlich ist die *o*-Amino-Gruppe; denn Benzyl-, *m*-Aminobenzyl- und *p*-Aminobenzyl-Derivv. sind unwirksam. Der Grad der Hemmung durch die *o*-Aminoverbb. sinkt mit dem abnehmenden Enzymgeh. des jeweiligen Präparats. Jedoch kann n. Hemmung erreicht werden mit Hilfe von zusätzlichem Mn⁺⁺. — Die *m*-Aminobenzylthiazoliumsals verstärken die Hemmung nicht, sondern bewirken sogar eine Aktivierung. (J. biol. Chemistry 177. 553—63. Febr. 1949. Ames, Iowa, State Coll., u. Rochester, New York, Univ.) HESSE. 4210

Robert Ridgely Sealock und Neil C. Davis, *Die aktivierende Wirkung von m-Nitroanilin auf die Zerstörung von Thiamin durch das Chastek-Paralyse-Enzym*. Die in der vorangehenden Arbeit (vgl. vorst. Ref.) beschriebene Aktivierung der enzymat. Zerstörung von Thiamin durch *m*-Aminobenzyl-4-methylthiazoliumsals, die im Gegensatz zu der hemmenden Wrkg. der analogen *o*-Verb. steht, beruht wahrscheinlich auf einer Kombination der Aminogruppe mit der 5-Methylen-Gruppe der Pyrimidinhälfte, da diese im Verlauf der enzymat. Rk. aus dem Thiamin abgespalten wird. Dabei wird ein sek. Amin gebildet, auf das die aktivierende Wrkg. zurückzuführen ist. — Dieses sek. Amin konnte als *N*-(2-Methyl-6-aminopyrimidyl-5-methyl)-*m*-nitranilin isoliert u. identifiziert werden. — *m*-Nitroanilin und *m*-Aminobenzoesäure sind ebenfalls starke Aktivatoren. (J. biol. Chemistry 177. 987—88. Febr. 1949. Ames, Iowa State Coll.) HESSE. 4210

E. Racker, *Aldehyddehydrogenase, ein mit Diphosphopyridinnucleotid verbundenes Enzym*. Gereinigte Präpp. der Aldehydmutase enthalten zwei voneinander zu trennende Enzyme: die Alkoholdehydrogenase von BONNICHSEN u. Mitarb. (Arch. Biochemistry 18. [1948.] 361) u. eine neu aufgefundene *Aldehyddehydrogenase* (I). Die beiden Enzyme katalysieren zusammen die Dismutation der Aldehyde. — Die Best. der I beruht auf der Red. von Diphosphopyridinnucleotid. Dieser Vorgang, welcher durch die Zunahme der Absorption bei $340 \mu\mu$ gemessen wird, ist durch I gemäß folgender Gleichung katalysiert: Aldehyd + Diphosphopyridinnucleotid \rightarrow Säure + reduziertes Diphosphopyridinnucleotid. In Ggw. von Überschuß an I u. Nucleotid ist die Geschwindigkeit der Red. ein Maß für die Enzymmenge. — I wurde aus Ochsenleber gewonnen in Form eines mit Aceton getrockneten Pulvers (20—30facher Reinheitsgrad, Ausbeute 20—40%). — Aus den Befunden ergibt sich, daß Mutasen für die CANNIZZARO-Rk., zum mindesten die der Leber, nicht als einzelne Enzyme existieren, sondern stets aus zwei Enzymen bestehen. (J. biol. Chemistry 177. 883—92. Febr. 1949. New York, Univ., Coll. of Med.) HESSE. 4210

John A. Sibley und **Albert L. Lehninger**, *Bestimmung der Aldolase in tierischen Geweben*. *Aldolase* katalysiert die reversible Umwandlung von 1 Mol Fructose-1.6-diphosphat (I) in 1 Mol Glycerinaldehyd-3-phosphat + 1 Mol Dioxycetonphosphat. Es wird eine neue Meth. zur Best. dieses Enzyms ausgearbeitet. Hierbei wird I (gereinigtes Präp.) bei p_H 8,6 mit gepufferter Lsg. von Enzym u. auf p_H 8,6 eingestellter Lsg. von Hydrazinsulfat 30 Min. bei 38° gehalten. Das Hydrazin dient zur Fixierung der gebildeten Triosephosphate. Die Rk. wird durch Trichloressigsäure unterbrochen. Nach Filtration wird mit Alkali behandelt u. saures Dinitrophenylhydrazin zugesetzt. Wird nun wieder alkal. gemacht, so tritt eine charakterist. Färbung auf, die dem 2.4-Dinitrophenylhydrazinderiv. der Triose zukommt (Absorptionsmaximum bei $540 \mu\mu$). Die Intensität dieser Färbung ist direkt proportional der Enzymmenge. — Als Puffer dient Tris-(oxymethyl)-aminomethan-Puffer nach GOMORI (Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. 62. [1946.] 33). Mit dieser Meth. werden sämtliche Gewebe der Ratte untersucht. Den höchsten Geh. an Aldolase hat Skelettmuskel. Dies stimmt überein mit den Befunden von WARBURG u. CHRISTIAN (C. 1943. I. 2597). Jedoch werden in Leber und Niere viel größere Mengen gefunden, als WARBURG angibt. Es wird gezeigt, daß die Meth. von WARBURG für rohe Extrakte oder Homogenate nicht geeignet ist. (J. biol. Chemistry 177. 859—72. Febr. 1949. Chicago, Univ.) HESSE. 4210

A. Stoll und **E. Seebek**, *Über die Spezifität der Alliinase und die Synthese mehrerer dem Alliin verwandter Verbindungen*. 3. Mitt. über *Allium*-Substanzen. (2. vgl. C. 1949. II. 1309.) Nach den früheren Unters. wird das *Alliin*, die genuine Muttersubstanz des Knoblauchöls, durch ein mit ihm im Knoblauchöl vergesellschaftetes Enzym *Alliinase* (I) in das antibakteriell wirkende Allicin + Brenztraubensäure + NH_3 gespalten. In der vorliegenden Arbeit wird die Spezifität, insbesondere die Wrkg. von I auf Verb., welche dem *Alliin* ähnlich gebaut sind, untersucht. — Die Enzymwrkg. wurde an der im Lochplattentest nach FLEMING (C. 1943. I. 2307) nachweisbaren bakteriostat. Wrkg. geprüft. Von den untersuchten Verb. waren spaltbar: *Alliin*, Dihydroalliin, S-Äthyl-l-cysteinsulfoxyd, S-Propyl-l-cysteinsulfoxyd, S-Isopropyl-l-cysteinsulfoxyd, S-Allyl-l-cysteinsulfoxyd, S-Butyl-l-cysteinsulfoxyd, S-Allyl-l-cysteinsulfoxyd. Nicht gespalten wurden: N-Anilinoformylalliin, Desoxyalliin (S-Allyl-l-cystein), S-Benzyl-l-cysteinsulfoxyd, S-Propyl-d.l.- β - β -dimethylcysteinsulfoxyd, d.l-Methionsulfoxyd, S-Propyl- β -thiopropionsäuresulfoxyd, Diallylsulfoxyd. Aus dieser ausgesprochenen Strukturspezifität ergeben sich folgende Regeln, denen die spaltbaren Verb. genügen müssen: 1. Nur Derivv. der α -Amino- β -mercaptopropionsäure (Cystein) können gespalten werden. Substanzen, die an Stelle von Cystein ein Homologes desselben (Homocystein oder Penicillamin) enthalten, werden durch I nicht gespalten. — 2. Die Spaltbarkeit von Derivv. des Cysteins ist beschränkt auf Verb., welche am S einen aliph. Rest (Äthyl-, Propyl-) aufweisen. Derivv. mit arom. Rest werden nicht gespalten. — 3. Die Aminogruppe des Cysteins darf nicht substituiert sein: N-Anilinoformylcystein wird nicht angegriffen. — 4. Der S des Cysteins muß als Sulfoxyd vorliegen: Desoxyalliin widersteht der Spaltung. — 5. Das den Derivv. zugrunde liegende Cystein muß natürliches linksdrehendes l(-)-Cystein sein. Derivv. des d(+)-Cysteins werden nicht abgebaut. — 6. Das S-Atom kann in opt. akt. Form oder racem. vorliegen; einem raschen Abbau unterliegt aber nur die dem natürlichen *Alliin* entsprechende Konstitution. — *S-Äthyl-l-cysteinsulfoxyd*, $C_6H_{13}O_3NS$, F. 161—163°, $[\alpha]_D^{21} = -5,0^\circ$. — *S-Isopropyl-l-cystein*, $C_8H_{15}O_3NS$, F. 237—239° (Zers.) $[\alpha]_D^{21} = -19,0^\circ$. — *S-Isopropyl-l-cysteinsulfoxyd*, $C_8H_{15}O_3NS$, F. 155—156° (Zers.) $[\alpha]_D^{21} = -14,0^\circ$. — *S-Butyl-l-cystein*, $C_7H_{15}O_3NS$, Zers. zwischen 220° u. 230°, $[\alpha]_D^{20} = +9,0^\circ$. — *S-Butyl-l-cysteinsulfoxyd*, $C_7H_{15}O_3NS$, Nadeln, schmelzen unter Zers. bei 160—162°, $[\alpha]_D^{21} = -12,0^\circ$. — *S-Benzyl-l-cysteinsulfoxyd*, $C_{10}H_{13}O_3NS$, F. unter Zers.

163—165°, $[\alpha]_D^{20} = -14.0^\circ$. — *S-Allyl-d.l-cystein*, C₆H₁₁O₂NS, F. 226—228° unter Zersetzung. — *S-Allyl-d.l-cysteinsulfoxyd*, C₆H₁₁O₂NS, F. 184—186° (Zers.). — *S-Propyl-d.l.-β.-β.-dimethylcystein*, C₈H₁₇O₂NS, F. 215—218° (Zers.). — *S-Propyl-d.l.-β.-β.-dimethylcysteinsulfoxyd*, C₈H₁₇O₂NS, F. 160—162° (Zers.). — *S-Propyl-β.-thiopropionsäure*, C₈H₁₂O₂S, farbloses Öl, K.p.₁₁ 142—145°. — *S-Propyl-β.-thiopropionsäuresulfoxyd*, C₈H₁₂O₂S, angenehm riechender Syrup, der sich selbst im Hochvakuum nicht ohne Zers. destillieren läßt. (Helv. chim. Acta 32. 866—76. 2/5. 1949. Basel, Pharmchem. Labor. „Sandoz“.) HESSE. 4210

Karl M. Wilbur und Norman G. Anderson, *Elektrometrische und colorimetrische Bestimmung von Kohlensäureanhydrase*. In einer im Original abgebildeten App. werden aus zwei automat. messenden Spritzen eine gesätt. Lsg. von CO₂ u. Veronalpuffer in dem Reaktionsgefäß mit Kohlensäureanhydrase (I) gemischt u. die Änderung des p_H mit der Glaselektrode gemessen. I wurde erhalten aus menschlichem Blut, aus der Magenschleimhaut von Rana pipiens u. aus Rattenhirn. Mit dieser Meth. wurde gezeigt, daß die Hemmung der I durch Bromthymolblau u. durch Phenolrot sich mit der Herkunft des Enzyms u. mit der Konz. des Indicators ändert. Eine Menge von Indicator, welche für die colorimetr. Best. ausreichte, gab eine Hemmung von bis zu 11%. — Zur colorimetr. Best. dient die gleiche App., jedoch ohne Elektrode. Es ergab sich, daß bei der Meth. von ROUGHTON u. ROBERTS (Biochemic. J. 40. [1946.] 319) die Konz. an Indicator so niedrig wie möglich gehalten werden muß. (J. biol. Chemistry 176. 147—54. Okt. 1948. Durham, N. C., Duke Univ.) HESSE. 4210

W. Dabrowska, E. J. Cooper und M. Laskowski, *Ein spezifischer Inhibitor für Desoxyribonuclease*. Das Epithel der Kropfdrüse der Tauben wächst sehr rasch während der letzten Zeit des Brütens. Nach dem Auskriechen des jungen Tieres schuppt sich das hypertroph. Epithel ab u. bildet die Kropfmilch. In dem Gewebe konnte Desoxyribonuclease nicht nachgewiesen werden. Dies beruht auf Ggw. eines Hemmungskörpers. Dieser ist ein Protein, nicht dialysierbar, fällbar durch Ammoniumsulfat. Der neue Inhibitor ist wahrscheinlich nicht ident. mit dem von ZAMENHOF u. CHARGAFF (Science [New York] 108. [1948.] 628). (J. biol. Chemistry 177. 991—92. Febr. 1949. Milwaukee, Marquette Univ. School of Med.) HESSE. 4210

Theodor Ploetz und Peter Pogacar, *Über die Spezifität der β-Glucanasen*. Die Spezifität der *Polyasen* ist von denselben Merkmalen bedingt wie die Spezifität der *Oligasen*: opt. Zugehörigkeit u. Konfiguration der Zuckerbausteine; ster. Lage der glykosid. Bindung u. Spannweite des Lactoringes. Hierzu kommt als neue Forderung die nach einer Mindestgröße des Substratmoleküls. Diese Frage wird geprüft an 4 verschied. β-verknüpften Glucosepolysacchariden: *Cellulose*, *Lichenin*, *Hefeglucon* (ZECHMEISTER u. TOTH, Biochem. Zeitschr. 270. [1934.] 309) u. *Lutose* (RAISTRICK u. RINTOUL, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B 220. [1931.] 255). Als Fermentprod. diente der Darmsaft der Weinbergschnecke. Dieser baut so ab, daß nach den bisher üblichen Kriterien die Existenz von 4 verschied. Enzymen im Darmsaft als erwiesen angesehen wurde. Vff. legen jedoch dar, daß nach ihrer Meinung nur je ein Enzym für die Spaltung der β-verknüpften Glucose-Polysaccharide bzw. Glucose-Oligosaccharide vorhanden ist. Einen schlüssigen Beweis können Vff. noch nicht erbringen. (Liebigs Ann. Chem. 562. 36—44. 11/4. 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) HESSE. 4210

Emil Cherbulez und Pierre Bertagna, *Die alkalische Phosphatase der Niere des Schweines und das System Mg²⁺/P₂O₄⁴⁻*. Vff. konnten in dem Syst. Mg²⁺/P₂O₄⁴⁻ die Existenz einer Pyrophosphat-Mg-Verb. von der Zus. [P₂O₇Mg]Na₂ nachweisen. Dieser Komplex bildet sich stets dann, wenn das Ion Mg²⁺ sich in Ggw. eines Überschusses des Pyrophosphat-Ions bei alkal. p_H befindet. — Die genannte Verb. ist ein starker Aktivator für alkal. Phosphatase der Schweinereiere. Dieser Aktivator ist indifferent gegen einen Überschuß von Pyrophosphat. Da letzteres die alkal. Rohphosphatase völlig hemmt, ergibt sich daraus, daß das Mg²⁺-Ion nicht der einzige natürliche Aktivator dieser Phosphatase sein dürfte. (Helv. chim. Acta 32. 663—70. 2/5. 1949. Genf, Univ.) HESSE. 4210

Ss. Je. Epslbaum, G. Ss. Schewess und A. A. Kobylin, *Die Adenosintriphosphatase des Gehirns*. Vff. untersuchten die wasserlös. u. wasserunlös. Fraktionen der Gehirnpoteine bzgl. ihrer *Adenosintriphosphatase* (I)-Wirkung. Die erhaltenen experimentellen Daten lassen auf die Existenz zweier verschied. Fermente mit I-Wrkg. schließen. Eines von ihnen ist leicht mit W. extrahierbar, besitzt *Apyrase*-Wrkg. u. wird durch Mg-Ionen, nicht aber durch Ca-Ionen aktiviert. Das andere Ferment ist in Übereinstimmung mit den Vorstellungen von SZENT-GYÖRGYI u. BANGA fest an das strukturelle Eiweiß gebunden, ist daher mit W. nicht extrahierbar u. wird durch Ca-Ionen aktiviert. Quantitativ ist das wasserlös. Ferment vorherrschend. Die Fraktion des strukturellen Eiweißes enthält neben Ca-aktivierbarer I noch eine gewisse Menge wasserlös. I, so daß wir hier

eine summar. Wrkg. beider Fermente haben, die die Gleichheit einer Reihe von Eigg. bedingt, wie den optimalen p_H -Wert, den Charakter der Mineralisation von Adenosin-triphosphat (II) u. die Aktivierung durch Mg-Ionen. Die wasserlös. I des Gehirns ist befähigt, 2 Moll. labilen Phosphats abzuspalten; diese Rk. wird gleichfalls durch Mg-Ionen aktiviert. Ca-Salze erhöhen die mineralisierende Wrkg. des Ferments nicht. Das Aktivitätsoptimum dieser I liegt bei p_H 7,6—8,0, was gut mit den Unterss. von PALLADIN über die Dephosphorylierung von II durch wss. Gehirnauszüge übereinstimmt. In dieser Beziehung ist die wasserlös. Gehirn-I der I wss. Extrakte anderer Organe (Leber, Muskeln, Haut), deren optimale fermentative Aktivität bei p_H 7,0—7,2 liegt (SBARSKI u. BRISSEK, Биохимия [Biochimia] 13. [1948.] 185), sowie der I aus wss. Kartoffelextrakten (КАЛСКАР, С. 1945. II. 1748) ziemlich ähnlich. — Vff. bemerkten abschließend, daß zur Zeit noch nicht genügend Material vorliegt, um die Frage der Identität der I der wasserlös. u. der wasserunlös. Proteinfractionen endgültig entscheiden zu können. (Биохимия [Biochimia] 14. 107—12. März/April 1949. Molotow, Med. Inst., Lehrstuhl für Biochemie.) V. PEZOLD. 4210

Bernard Axelrod, *Eine Untersuchung über den Mechanismus der „Phosphotransferase“-Aktivität mit Verwendung von radioaktivem Phosphor.* Bei Verwendung von Nitrophenylphosphat, welches mit ^{32}P markiert war, wurde gezeigt, daß bei der Wrkg. der Phosphotransferase, welche Phosphat von Nitrophenylphosphat auf Methanol unter Bldg. von Methylphosphat überträgt, das transportierte Phosphat nicht durch ein anorgan. Stadium hindurchgeht. (J. biol. Chemistry 176. 295—98. Okt. 1948. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric.) HESSE. 4210

Kent M. Harmon und Carl Niemann, *Die kompetitive Hemmung der von Urease katalysierten Hydrolyse des Harnstoffs durch Phosphat.* Die im Titel genannte Hemmung wird beobachtet bei p_H 7 und 25°. Die MICHAELIS-Konstante des Harnstoff-Urease-Syst. liegt etwa bei 0,003 Mol Harnstoff; die entsprechende Konstante für das Phosphat—Urease-Syst. liegt bei 0,035 Mol. Phosphat. (J. biol. Chemistry 177. 601—05. Febr. 1949. Pasadena, California Inst. of Technol.) HESSE. 4210

J. G. Aldous, *Der Einfluß des p_H auf die Toxizität von Jodessigsäure gegen Hefezellen.* Die Giftigkeit von Jodessigsäure gegenüber Hefezellen (*Saccharomyces cerevisiae* auf Gelatineplatten) ist der Konz. an undissozierter Jodessigsäure proportional. Bei p_H unter 5 ist die Schädigung irreversibel, wogegen sie bei mehr alkal. Rk. reversibel ist. (J. biol. Chemistry 176. 83—88. Okt. 1948. Halifax, Nova Scotia, Dalhousie Univ.) HESSE. 4210

Helmut Holzer, (1) Zur Kenntnis der Umsetzung von Butylalkohol und Butyraldehyd mit Hefe. (2) Versuche zur chemischen Spaltung der Codehydrase I. (77 Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4^a (Maschinenschr.) München, Naturwiss. F., Dlss. v. 3/9. 1948.)

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Ernst-Friedrich Möller, Friedrich Weygand und Adolf Wacker, *Beziehungen zwischen Sulfonamiden und Folsäure; durch Sulfonamide bedingtes Folsäurebedürfnis von Bakterien.* Vff. haben in Einklang mit AUEGGEN eine Gruppierung der Bakterien in bezug auf die wachstumshemmende Wrkg. von Sulfonamiden u. deren Behebung durch Folsäure vorgenommen: A. Bakterien ohne Stämme mit Folsäure-Bedürfnis; B. und C. Bakterien, bei denen Stämme mit u. ohne Folsäurebedürfnis zu verzeichnen sind. Es ergab sich, daß alle Vertreter der A-Gruppe zu den gramnegativen u. die der B- und C-Gruppe zu den grampositiven Bakterien gehören, was wahrscheinlich auf das Mg-Salz der Ribonucleinsäure u. auf den Einfl. der Folsäure auf die Synth. der Pyrimidine u. gegebenenfalls Purine zurückzuführen ist. Sulfonamidempfindliche und nicht folsäurebedürftige Bakterien (Gruppe B) konnten durch 3—4 Passagen in einem Medium mit Sulfathiazol u. Folsäure folsäurebedürftig gemacht werden. Diese künstliche Umwandlung wird dadurch erklärt, daß bei den Passagen in einem folsäurehaltigen Medium + Sulfathiazol die an Eiweiß gebundene p-Aminobenzoesäure nach dem Massenwirkungsgesetz durch Sulfathiazol ausgetauscht wird. (Z. Naturforsch. 4b. 100—03. Mai/Juni 1949. Heidelberg, KWI für med. Forschung, Inst. für Chemie u. Univ., Chem. Inst.) RABIUS. 4310

Ernst Friedrich Möller, Friedrich Weygand und Adolf Wacker, *Folsäure als Wachstoffsstoff bei verschiedenen Bakterien; ein neuer Folsäuretest mit Staphylococcus aureus.* Bei den Unterss. über das Folsäurebedürfnis bei einer Reihe von Bakterienstämmen stellte sich heraus, daß nicht nur ein Teil der Milchsäurebakterien unbedingt Folsäure zum Wachstum nötig hat, sondern daß auch etwa 40% der untersuchten Staphylokokkenstämme ebenfalls der Folsäure bedürfen. Dieses Verh. wurde bei zwei Stämmen quantitativ, u. zwar bei Staph. aureus KiAu u. Staph. aureus S untersucht, was zur Entw. eines neuen Testes zur Folsäurebest. mit Staph. aureus KiAu führte. Der Vorteil gegen-

über dem Test mit *Streptococcus faecalis* R scheint vor allem in der leichteren Zugänglichkeit von Staphylokokkenstämmen zu liegen, sowie in der etwas größeren Wachstumsgeschwindigkeit u. in den tieferen Nullwerten. Während die meisten weiteren untersuchten Bakterien wie *Proteus*-, *Coli*-, *Pyocyanus*-, Fluoreszenz-, Dysenterie- u. Typhus-Stämme in Medien mit u. ohne Folsäure gleich starkes Wachstum zeigten, wurde bei einigen Stämmen von *Bact. diphtheriae* eine geringe Wachstumshemmung durch Folsäure festgestellt. (Z. Naturforsch. 4b. 92—96. Mai/Juni 1949.) RABIUS. 4310

Ernst-Friedrich Möller, Friedrich Weyand und Adolf Wacker, Über die Ernährung der Staphylokokken; Lactoflavin und Pantothenäure als unbedingt notwendige Wachstumsstoffe bei verschiedenen Staphylokokkenstämmen. (Vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. von Lactoflavin (I), Pantothenäure (II), Xanthin u. a. auf das Wachstum von 25 Staphylokokkenstämmen wurde im Medium von TEBLY u. ELVEHJEM quantitativ untersucht. Bei ca. 25% der untersuchten Stämme waren I u. II unbedingt zum Wachstum notwendig. Eine Erhöhung der Konz. an Mn⁺⁺ u. Mg⁺⁺-Ionen konnte vielfach die durch Verwendung einer 3%ig. Citronensäure-Konz. ausgelöste Wachstumshemmung ausschalten. Für die Best. von I, jedoch nicht von II, eigneten sich zwei Stämme (IGA u. 1521 Au), wobei mit einer Konz. von etwa $0,3 \cdot 10^{-7}$ g/cm³ ein halboptimales Wachstum erzielt wurde. (Z. Naturforsch. 4b. 97—100. Mai/Juni 1949.) RABIUS. 4310

Ong Sian Gwan, Die hemmende Wirkung der Metalle auf das Wachstum des Tuberkulosebacillus. 6. Mitt. Schwefel, Selen und Tellur. (5. vgl. Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. [1947.] 1163.) Für die 30 Tage dauernden Verss. wurde ein Rinder-Tbc-Stamm Valée benutzt, der in 14 Tagen in 14 Passagen auf SAUTON-Nährboden gezüchtet worden war. Kristallisierter Schwefel von POULENC, gefälltes Selen von KAHLBAUM als rotes Pulver, Selenperlen KAHLBAUM, Tellur in bacillis KAHLBAUM u. schwarzes Tellurpulver wurden in Mengen von 20, 30, 40 u. 80 mg pro 100 cm³ SAUTON-Nährboden angewandt. S hat keine hemmende u. keine fördernde Wrkg., Se u. Te bringen das Wachstum des Tbc-Bacillus vollkommen zum Stillstand u. töten ihn wahrscheinlich ab. Die Wrkg. des Se ist stärker als die des Te. Verss. in vivo mit Mäusen, denen der Tbc-Stamm intravenös injiziert worden war, führten mit Wismutselenid u. -tellurid zum gleichen Ergebnis. Über diese Verss. in vivo werden keine weiteren Angaben gemacht. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 742—51. 1948. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.) CARLS. 4320

Hans Werner Koeppel, Bakteriologische und chemische Frühdiagnose des Typhus abdominalis aus dem Blut. Der Bacillennachw. im Blut ist für die Frühdiagnose des Typhus abdominalis möglich. Vereinfachtes Anreicherungsverf.: Mkr. Unters. des in W. angereicherten Blutes im hängenden Tropfen. Die Identifizierung der Typhusbacillen kann chem. durch den Nachw. der von den Typhusbacillen gebildeten Nitrite erbracht werden. 2 cm³ Gemisch werden mit 2 cm³ 0,45%ig. ZnSO₄ versetzt, gekocht u. filtriert. Der Rückstand wird mit 4 cm³ GRIESSchem Reagens (Sulfanilsäure + α -Naphthylamin) u. 1 cm³ konz. H₂SO₄ versetzt (zur Spaltung des Methämoglobinnitrits). Bei Nitritanwesenheit bildet sich innerhalb 5—10 Min. am Boden des Filtrates ein intensiv roter Farbniederschlag. (Klin. Wschr. 27. 24—25. 1/1. 1949. Halle/S., Univ., Med: Klinik.) BAERTICH. 4360

K. Herzberg, Neuere Ergebnisse und Auffassungen aus dem Virusgebiet. Einleitender Vortrag zu einem Cyclus von ca. 20 Vorträgen u. Referaten über Viruskrankheiten (Tagung der Deutsch. Ges. f. Inn. Medizin, Karlsruhe 1948). Überblick über den Stand der Virusforschung, bes. auf den Teilgebieten der Hepatitis contagiosa, der Viruspneumonie, der Virus-Grippe. Akt. u. passive Immunisierung, umstrittene Fragen (Scharlach, Typhus, Psittakose; Vermehrung, Beziehungen: Virusarten — Rickettsien, Verlässlichkeit der elektronenopt. Bilder u. a.) werden abgehandelt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 200—22. 1949. Greifswald, Univ., Hygiene-Inst.) SCHLOTTMANN. 4374

Werner Schäfer und Gerhard Schramm, Die Reindarstellung des Virus der klassischen Geflügelpest. Das Virus der klass. Geflügelpest wurde auf dem bebrüteten Hühnerrei gezüchtet u. aus je 100 cm³ Ei-Fl. (Allantois- u. Amnion-Fl.) durch fraktionierte Zentrifugation 1 mg reines Virusprotein mit annähernd der gesamten Virusaktivität des Ausgangsmaterials isoliert. Die Sedimentationskonstante beträgt $s_{20} = 340$ S. Aus Diffusionsmessungen errechnet sich ein Teilchengewicht von $280 \cdot 10^6$, bei Kugelform einem Durchmesser von 88 μ entsprechend, was durch eine elektronenmkr. Aufnahme bestätigt wird ($\sim 100 \mu$ Durchmesser). Das Virusprotein präzipitierte noch in hoher Verdünnung mit spezif. Antiserum aus Kaninchen u. nur schwach mit Antiserum gegen n. Eiflüssigkeit. Es zeigt morpholog. keine Ähnlichkeit mit dem Virus der atyp. Geflügelpest, das zum Vgl. untersucht wurde. Dieses hat eine Sedimentationskonstante $s_{20} = 1340$ S u. ein Teilchengewicht von $800 \cdot 10^6$ u. zeigt im Elektronenmikroskop fadenförmige Struktur. (Z. Naturforsch. 4b. 123—24. Mai/Juni 1949. Tübingen, KWI für Biochem., Abt. Virusforsch.) GRALHEER. 4374

P. Jordan, *Über das Molekül des Tabakmosaikvirus*. Die vom Vf. aufgestellte Hypothese über den Bau von Proteinschichtmodellen aus prismat. Blöcken, die durch Angabe der Schichtdicke u. des Querschnittes mit 2- oder 3-zähligen Symmetrieachsen charakterisiert sind, wird für das Tabakmosaikvirus eingehender entwickelt u. mit den experimentellen Ergebnissen, bes. der Röntgenstrukturanalyse, verglichen. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 2—6. April 1949. Hamburg.) HENTSCHEL. 4374

H. K. Schachman und W. J. Kauzmann, *Untersuchungen über die Viscosität und Sedimentation von Tabakmosaikvirus*. Gereinigte Tabakmosaikvirus(I)-Präpp. zeigen große Unterschiede in den physikal. Eigg., bes. im Aggregationsgrad der stabförmigen Teilchen (vgl. LAUFFER, C. 1939. I. 4486 u. C. 1947. 602). Zur Klärung der Gründe für die Abweichungen wurde der Aggregationseffekt in Phosphatpuffer in Abhängigkeit von den Darstellungsmethoden u. der Lagerungsdauer verfolgt. Durch Isolierung von I durch Zentrifugieren in 0,1 mol. Phosphatpuffer u. W. erhält man Präpp., die hauptsächlich aus Monomeren bestehen. Selbst frische Präpp. aggregieren beim Stehenlassen in 0,1 mol. Salzlösungen. Altern des gereinigten I in W. führt zwar nicht zur Aggregation, erleichtert diese jedoch bei nachfolgender Auflösung in 0,1 mol. Salzlösungen. Die Viscosität von I-Lsgg. besitzt ein Minimum in einer 0,01 mol. Salzlösung. Unterss. über die Sedimentation von monomeren I-Lsgg. zeigen, daß die Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der I-Konz. in direkter Beziehung zur Viscosität der Lsg. steht. Zum Schluß werden die experimentellen Daten mit theoret. Überlegungen über die Sedimentation großer Teilchen verglichen. (J. physic. Colloid Chem. 53. 150—62. Jan. 1949. Princeton, Univ., Dep. of Chem.) ZAHN. 4374

J. P. Doncaster and P. H. Gregory, *The Spread of Virus in the Potato Crop*. London: H. M. Stationary Office. 1948. (A. R. C. Report Series, No. 7.) s 5.—

Hanna Strobel, *Die Lebensdauer von Bakterien in reinen Kochsalzlösungen und in destilliertem Wasser*. (25 gez. Bl. m. Tab.) 4^o (Maschinenschr.) Mainz, Med. F., Diss. v. 17/12. 1948.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie:

Hans v. Euler und L. Hahn, *Nucleinsäuregehalt grüner Blätter*. 2. Mitt. (I. vgl. C. 1948. II. 1094.) Bei Unterss. an Spinatblättern ergab sich im Vgl. zum Preßsaft ein recht hoher Geh. an Ribonucleinsäure (I) im Preßrückstand. Da die I im Cytoplasma lokalisiert ist, wurde vermutet, daß andere pentosehaltige Substanzen den hohen, in keinem Verhältnis zum gefundenen P stehenden Geh. an I vortäuschen. Vff. stellten fest, daß z. B. Pektin (II) aus Apfelsinenschalen oder auch aus Spinat nach der Extraktion des Pflanzenmaterials mit 0,5 n NaOH (C. 1948. II. 1094) durch Lanthanacetat u. A. ähnlich den Nucleinsäuren gefällt wird. Die Fällbarkeit von II geht nach vorausgehendem mehrstündigem Kochen mit 0,5 n NaOH zwar stark zurück, schwindet jedoch nicht völlig, so daß die in obiger Arbeit angegebenen Zahlen über den Geh. an I in Gersten- u. Roggenblättern sicher zu hoch sind. Entsprechende Unterss. an frischer Bäckerhefe mittels der Phloroglucinmeth. ergaben, daß hier II oder ähnliche Substanzen nicht nennenswert stören. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 26. Nr. 11. 1—8. Jan. 1949. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forschung.) HANSON. 4420

G. Lakon, *Die Feststellung der Keimfähigkeit der Samen nach dem topographischen Tetrazolium-Verfahren*. Vf. berichtet über den topograph. Nachw. der Keimfähigkeit der Getreidearten Weizen, Roggen, Gerste, Hafer u. Mais nach dem Färbeverf. mittels Tetrazolium. (Vgl. C. 1943. I. 1070. 1484.) (Getreide, Mehl, Brot 2. 107—10. Juli 1948. Hohenheim, Landwirtsch. Hochschule.) WALCKER. 4455

K. N. Lal, *Relative Wirkungen von Kohlendioxyd, Temperatur und Lichtintensität auf die Photosynthese*. An frisch gepflückten, jungen Zuckerrohrblättern wird die Photosynth. in Abhängigkeit von der CO₂-Konz., der Temp. u. der Belichtung bestimmt. Innerhalb der n. Konz. der atmosphär. CO₂ gelten für die Photosynth. p (mg/Stde.) annähernd die Beziehungen: $p = 5,36 + (-0,079 \cdot t)$; $p = 2,84 + (1,15 \cdot c)$; $p = 1,26 + (0,0015 \cdot l)$ ($t = ^\circ\text{C}$; $c = \text{Konz. CO}_2$; $l = \text{Belichtung in C. P.}$). (Current Sci. 18. 241—43. Juli 1949. Benares, Hindu-Univ., Dep. of Agric.) SCHLOTTMANN. 4460

P. Uttaman, *Die Wirkung von Cocosmilch auf das Wachstum des unreifen Getreide-Embryos (Mais)*. Cocosmilch hemmt das Wachstum von Mais-Embryonen, u. zwar bes. stark das der Wurzeln. 4 Versuche. (Current Sci. 18. 251—52. Juli 1949. Coimbatore, India, Agri. Res. Inst.) SCHLOTTMANN. 4480

G. Ch. Molotkowski, *Die Bedeutung von Wuchsinaktivatoren auf den Ruhezustand der Pflanzen*. Bekanntlich findet man bei periodisch ruhenden Pflanzen einen Anstieg des Geh. an Auxin nach Beendigung der Ruhe. Die vorher vorhandenen Wuchsinaktivatoren (I) müssen demnach verschwunden sein. Vf. extrahiert I aus Kürbis-

früchten (vgl. TETJUREW, Ботанический Журнал СССР [J. bot. URSS] 25. [1940.] Nr. 6) durch W. u. Alkohol. Die Alkoholauszüge zeigen eine stärkere Wirksamkeit bei Behandlung von Samen von Kok-Ssaghys, Kürbis, Pfeffer u. Gurke. Solche Samen quellen stärker auf u. werden dunkler als Kontrollsamens, keimen jedoch nicht bei Beibehaltung der Lebensfähigkeit. Bei weiteren Verss. wurden Samen der gleichzeitigen Wrkg. von I u. *Heteroauxin* (II) ausgesetzt. II beschleunigt allein angewandt in geringen Konz. die Keimung gegenüber Kontrollen, in höheren Konz. ($1 \cdot 10^{-2}$) wirkt II verzögernd. Bei Anwendung von Gemischen von I u. II ist ersichtlich, daß die Adsorption oder die Inaktivierung von II durch I proportional dessen Konz. erfolgt. Abschließend bespricht Vf. die verschied. Etappen des Ruhezustandes bei 1- u. 2-jährigen Pflanzen. (Доклады Академии Наук СССР, [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 68. 405—08. 11/9. 1949.)

ULMANN. 4485

Karl Freudenberg, Die Bildung Iigninähnlicher Stoffe unter physiologischen Bedingungen. Heidelberg: Springer. 1949. (10 S.) 8^o = Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftl. Klasse. Jahrg. 1949. Abh. 5. DM 1,—.

Eg. Tierchemie und -physiologie.

A. O. Woinar und A. K. Russanow, *Chemische Topographie der Spurenelemente im Gehirn des Menschen nach Daten der Spektralanalyse*. Mit dem Ziel der Unters. der Verteilung der Spurenelemente im menschlichen Gehirn wurde die Asche einiger Teile der Hirnrinde u. der subcorticalen Kerne einer Emissionsspektralanalyse unterworfen. In den untersuchten Proben konnte die Ggw. folgender Spurenelemente nachgewiesen werden: Ag, Al, Bi, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn; ferner wurde ihr quantitativer Geh. bestimmt sowie ihre Verteilung in den verschied. Bereichen des Gehirns untersucht. Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse zeigen, daß Gehirnschnitte, die bzgl. ihrer morpholog. Struktur u. ihrer physiol. Funktionen verschied. sind, sich auch bzgl. der Zus. an Spurenelementen unterscheiden. Diese Daten erhärten die von PALADIN u. seiner Schule ausgearbeiteten Vorstellungen über die chem. Topographie des Gehirns. Weiter stellten Vf. die bevorzugte Anreicherung einiger Spurenelemente in bestimmten Gehirnschnitten fest. So wurde Mo nur in der grauen Substanz der Hirnrinde, u. zwar nur in ihren sensor. Zonen ermittelt. Cr findet sich dagegen ausschließlich im corpus caudatum. Die schwarze Substanz, die im Vgl. zu den anderen Hirnbereichen den höchsten Fe-Geh. aufweist, ist auch sehr reich an Ni u. Si. (Биохимия [Biochimia] 14. 102—06. März/April 1949. Stalino, Med. Inst., Lehrstuhl für Biochemie, u. Moskwa, Allun. Inst. für mineral. Rohstoffe.)

v. PEZOLD. 4510

N. A. Judajew, *Der Nachweis von Carnosin und Anserin im Herzmuskel mit Hilfe der Verteilungschromatographie auf Papier*. Von Vf. wird die umstrittene Frage nach der Ggw. von Carnosin (I) u. Anserin (II) im Herzmuskel mit einer verbesserten chromatograph. Arbeitsweise (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. [1949.] 1069) dahin entschieden, daß im Herzmuskel des Frosches I, des Kaninchens I neben II vorliegt. Die chromatograph. Best. zeigt weiterhin, daß die Menge von I beim Frosch viel geringer ist, als man sie bei Best. mit Hilfe der Diazo-Rk. findet. Chromatograph. Analyse der Magenmuskulatur des Kaninchens bestätigte das Fehlen von I u. II. Es besteht ein Zusammenhang im Vorliegen von I u. II u. der Höhe des Niveaus der funktionellen Entw. der verschied. Muskeln. Die Muskelfasern des Kaninchenembryos zeigen anfangs wenig I, erst späterhin findet man nach Ansteigen der I-Menge Spuren von II u. schließlich enthält der Muskel des erwachsenen Kaninchens 4—5 mal mehr II als I. Der Herzmuskel, der auf einem tieferen funktionellen Niveau steht als die Magenmuskulatur, enthält weniger II als I. Deutlich tritt die Parallele zwischen Muskelevolution u. der Evolution biochem. Prozesse hervor. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 119—21. 1/9. 1949.)

ULMANN. 4520

Ss. Je. Ssewerin und N. A. Judajew, *Der Gehalt an Carnosin und Anserin in den Muskeln der Wirbeltiere während verschiedener Stadien der Ontogenese*. (Vgl. vorst. Ref.) Als Untersuchungsobjekt dient Muskulatur von Kaninchen. Vf. zeigen, daß Carnosin (I) am 24. Tage der embryonalen Entw. auftritt, langsam ansteigt, bis ca. 185 mg-%, u. späterhin wieder abfällt, ein Abfall, der mit dem Zustand des Erwachsenseins zusammenfällt. Anserin (II) tritt erst am 7. Tage nach der Geburt auf u. erreicht beim erwachsenen Tier ca. 500 mg-%. Die auf analyt. Wege gefundenen Resultate ließen sich chromatograph. voll bestätigen. Entsprechende Unterss. an Muskelmaterial der Saatkrähe zeigen ebenfalls im Anfangsstadium der Entw. einen Anstieg der I-Menge, nachher fällt I ab, gleichzeitig tritt II auf. Überblickt man die Verhältnisse der verschied. funktionellen Bedeutung der Muskeln u. das verschied. Auftreten von I u. II, so ist ersichtlich, daß I der phylogenet. ältere Stoff ist, II der jüngere. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 353—56. 11/9. 1949.)

ULMANN. 4520

Hermann M. Rau, *Die pharmakologischen Wirkungen der Steroide*. Sammelbericht über die Arbeiten von SELYE u. Mitarbeitern, welche ein Syst. von 90 pharmakolog. Einzelwrkgg. der *Steroide* (vgl. Rev. canad. Biol. 1. [1942.] 577) aufstellen, das zu 6 Hauptgruppen zusammengefaßt wird. 1. Keine spezif. pharmakolog. Wrkgg. (von Cholesterin, Cholestenon, Stigmastere u. ä.). 2. Wrkgg., die allen Steroiden mit Hormonwirksamkeit u. einigen ohne jene zukommen (anästhesierende Wirkung). 3. Wrkgg., die den Hormonen zukommen, aber keinem der nicht hormonalen Steroide (z. B. anti-thymus, pro-mammary, anti-Leydig cell, plumage feminizing). 4. Unabhängige Wrkgg. (folliculoide, corticoide, luteoide, testoide, spermatogene u. anästhesierende). 5. Untergeordnete Wrkgg. der unabhängigen pharmakolog. Eigg. (z. B. pro-adrenale Wrk. der folliculoiden Verbindungen). 6. Potentiell untergeordnete Wrkgg. (z. B. prostatat. Wrk. der Testoide). — Anschließend werden die Wechselbeziehungen (Stimulation bzw. Hemmung) zwischen den 6 Einzelwrkgg. der 4. Gruppe ausführlich besprochen u. zahlreiche Regeln für die Beziehungen zwischen diesen Wrkgg. u. der chem. Struktur der sie auslösenden Verb. angegeben. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 88. 5—12. Jan. 1949. Frankfurt a. M., Inst. für vegetative Physiol.) DYRENFURTH. 4559

P. M. F. Bishop, *Die Anwendung von Sexualhormonen in der Therapie*. Zusammenfassende Darst. der klin. Anwendung der natürlichen u. synthet. *Östrogene, Androgene* u. des *Corpus-luteum-Hormons*. (Brit. med. J. 1949. I. 165—69. 29. Jan. Guy's Hosp., Chelsea Hosp. for Women, and British Postgraduate Med. School, Dep. of Obstetrics and Gynaecol.) JUNKMANN. 4559

Peter Holtz und Hans-Joachim Schümann, *Über die Potenzierung der Adrenalinwirkung durch Spartein*. Bei der Sensibilisierung der *Adrenalin*-(I)Wrk. am Blutdruck durch *Spartein* (II) sollen nach älteren Unters. die Nebennieren eine wichtige Rolle spielen u. deshalb Sensibilisierungseffekte an isolierten, künstlich durchströmten Extremitäten nicht erzielt werden können. Vff. weisen in Verss. am Kaninchenuterus nach, daß auch am isolierten Organ die I-Wrk. durch an sich unwirksame II-Dosen sensibilisiert wird, sofern I erregend wirkt. Am Darm, wo I hemmt, tritt keine Sensibilisierung auf. Zur Erklärung des Mechanismus wird in Verss. am isolierten Meerschweinchen- u. Kaninchendarm eine Hemmwirkg. von II auf Parasympathicomimetica (Acetylcholin u. Pilocarpin) demonstriert. Daß II keinerlei Wrk. auf die Darmerregung nach BaCl₂ u. Histamin hat, weist darauf hin, daß dem Hemmungseffekt eine gewisse Spezifität zukommt, die nur auf die parasympath. Innervation, nicht aber auf den glatten Muskel gerichtet ist. Die Befunde sprechen dafür, daß die Sensibilisierung der I-Wrk. durch II wenigstens z. T. durch eine Hemmung des Parasympathicus bedingt ist. Diese Erklärung trifft allerdings nicht für die Sensibilisierung am Kaninchenuterus zu, da bei ihm Sympathicus u. Parasympathicus keine Antagonisten sind. Hier müßte eine nicht näher analysierbare direkte Sensibilisierung der sympath. Innervation angenommen werden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 206. 171—79. 4/3. 1949. Rostock, Univ., Pharmakol. Inst.) KRONEBERG. 4561

Peter Holtz und Karl Credner, *Über die Beeinflussung der Adrenalin-diurese durch Ergotoxin und Yohimbin*. (Vgl. vorst. Ref.) Die starke diuret. Wrk. von *Adrenalin* (I) an wasserbelasteten Meerschweinchen hat zwei Ursachen: 1. die Erhöhung des Filtrationsdrucks in den Nieren durch die Blutdruckwirkung. 2. eine „Gewebswrk.“ des I, deren Wurzel gegebenenfalls in einem Angriff im Mineralhaushalt zu suchen ist. Gibt man gleichzeitig mit I *Yohimbin* (II), das im Kontrollvers. keine nennenswerte Eigenwrk. hat, so tritt eine 1—1½std. komplette Diuresesperre auf. Die Diurese holt nach dieser Sperre jedoch nicht auf, um die Werte zu erreichen, die I in den Kontrollverss. allein macht, sondern kommt nicht über die im Leervers. erreichten hinaus. Die initiale Diuresesperre ist durch die I-Umkehr nach II erklärbar. Das Ausbleiben der im Anschluß an die Kreislaufwrk. nach I sonst zu beobachtenden überschießenden Harnsekretionen muß seine Ursache darin haben, daß durch II auch die I-Gewebswrk. ausgelöscht wird. — Mit *Ergotoxin* gelingt es erst durch 2malige Injektion des Alkaloids (eine 45 Min. vor I, die zweite mit I zusammen), eine Diuresesperre u. Aufhebung der I-Gewebswrk. zu erhalten. Die *Arterenol*wrk. auf die Diurese wird durch II nur abgeschwächt, ohne daß eine initiale Sperre auftritt, entsprechend der Kreislaufwrk., wo II die *Arterenol*wrk. nur abschwächt, nicht aber umkehrt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 206. 180—87. 4/3. 1949.) KRONEBERG. 4561

Karl Zeile, *Aus der Chemie des Blutfarbstoffs*. Übersichtsref. über die Arbeiten H. FISCHERS u. seiner Schule auf dem Gebiet der Blut- u. Gallenfarbstoffe, des Chlorophylls, der Spaltprodd. (Pentdyopent usw.), der Porphyrine u. über Fragen ihrer biol. Synth. (neuere Arbeiten von WIELAND, WALDENSTRÖM, WATSON, RATNER u. a.). (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 357—71. 1949. Illertissen/Bay.) SCHLOTTMANN. 4572

Manfred Kiese, *Zur Pathochemie des Blutfarbstoffs*. Die Umbildung der O₂-Bindungskurve des Blutfarbstoffs von der S-Form zur Hyperbel bei 75% Hämoglobin-Anteil beruht auf dem Fortfall der Häm-Häm-Beeinflussung innerhalb der Hb-Molekel nach Oxydation von 3 Ferro-Hämen zu Ferri-Hämen; das letzte Ferro-Häm zeigt sodann die O₂-Bindung eines einzelnen unbeeinflussten Häms. — Außer den 3 bisher im Blut aufgefundenen *Verdoglobinen* (1. nach Vergiftung mit Acetanilid, Phenacetin, Sulfonamiden, arom. NO₂-Verbb.; 2. nach Phenylhydrazin-Vergiftung; 3. nach Vergiftung mit 2.4-Diaminotoluol) wurden in vitro weiter erhalten: Verdoglob_A (durch gekoppelte Oxydation von Hb + Ascorbinsäure), Verdoglob_{NO₂} (aus Hb + Nitrit + H₂O₂), Verdoglob_g u. a. Das letztgenannte enthält in seiner prosthet. Gruppe 2 Atome S auf 1 Fe; es zerfällt in Eisessig in braune Farbstoffe, die den Harn- u. Kotfarbstoffen nahe stehen. Verdoglob_A zerfällt unter diesen Bedingungen in Biliverdin. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 442—45. 1949. Kiel, Med. Klinik.)

SCHLOTTMANN. 4572

Hugo Kämmerer, *Ausgewähltes über Porphyrin; Hämatin, Hämverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Ref. über Teilgebiete der Porphyrin- u. Blutfarbstoff-Forschung, bes. über Fragen der *Cytochrom-, Peroxydase-, Katalase-Wrkg.*, über die Rolle der Wirkstoffe, die physiol. Wrkgg. der Porphyrine, ihre diagnost. Bedeutung usw. — Ca. 100 Schrifttumsangaben. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 388—413. 1949. München, Nymphenburger Krankenhaus.)

SCHLOTTMANN. 4572

R. Duesberg, *Zur Physiologie und Pathologie des Hämoglobinstoffwechsels*. (Vgl. vorst. Ref.) Sammelref. betr. Arbeiten über biol. u. patholog. Auf- u. Abbau von Blut- u. Gallenfarbstoffen, Porphyrinen, die Rolle der Wirkstoffe, bes. der des B₂-Komplexes. — Literatur z. T. bis 1947 berücksichtigt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 371—87. 1949. Mainz.)

SCHLOTTMANN. 4572

K. Bingold, *Entstehung des Pentdyopents und seine Bedeutung für den Hämoglobinstoffwechsel*. (Vgl. vorst. Ref.) Bericht des VI. über die Ergebnisse seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Blutfarbstoffumwandlungen im Organismus. In den Mittelpunkt des Blutfarbstoffwechsels ist das *Pentdyopent* (= *Di-* bzw. *Trioxyppyrromethen*) bzw. das *Propentdyopent* (I) zu stellen, das durch Oxydoreduktions-Rkk. (Katalase-H₂O₂-Mechanismus) direkt mit Hämoglobin, Verdoglobin, Biliverdin, Bilirubin, Mesobilirubin, Urobilinogen u. Urobilin verknüpft ist u. durch Polymerisation in Probilufuscin, Bilufuscin (Urochrome) u. Mesobilufuscin (Koprochrome) übergeht. Diese auf verschiedensten Wegen in vivo u. in vitro gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen nunmehr die wirkliche Abbaubilanz des Hämoglobins aufzustellen, was bisher nur mangelhaft der Fall sein konnte, da durch die Bilirubin-Best. nur 10% an Abbauprod. erfaßt wurden u. die Urobilin-Stercobilin-Ausscheidung ebenfalls nur sehr bedingte Rückschlüsse auf die Lebensdauer der Erythrocyten zuließ. Entscheidend für die Zentralstellung von I ist der Befund, daß das Blut nach Ausschalten der Katalase im Nierenfilter schutzlos der Einw. von Zellperoxyden unterliegt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 413—24. 1949. München, Med. Univ.-Klinik.)

SCHLOTTMANN. 4572

Joachim Brugsch, *Untersuchungen des Tetrapyrrolstoffwechsels beim Menschen*. (Vgl. vorst. Ref.) Kurzer Überblick über die Arbeiten des Vf. auf dem Gebiet der *Porphyrie* (Extraktions- u. Bestimmungsmethoden, diagnost. Bedeutung der verschied. Typen bei Störungen der Darm-, Leber-, Gallen-, u. Knochenmarkfunktion usw.; Trennung von Porphyringemischen; Überführung in Häm in u. a.). (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 425—36. 1949. Berlin, Charité, I. Med. Klinik.)

SCHLOTTMANN. 4572

B. Lindemann, *Die osmotische Hämolyse als Strukturproblem*. An 6 elektronenmkr. Erythrocyten-Aufnahmen wird die fortschreitende Hämolyse in dem Sinne erklärt, daß Hämoglobin durch die mechan. intakte Membran austritt, u. zwar nach vorangehender Verringerung seines Assoziationsgrades. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 449—53. 1949. Hamburg, St. Georg-Krankenh.)

SCHLOTTMANN. 4573

E. Jung, *Alter, hämolytische Resistenz und Methämoglobingehalt der Erythrocyten*. Der Methämoglobin-Geh. einer n. Blutprobe kann annähernd als Maß für den Anteil alter Erythrocyten angesehen werden (Zunahme der Hämolysierbarkeit u. Abnahme der Rückbildungsaktivität Methämoglobin → Hämoglobin mit dem Alter u. mit dem Methämoglobin-Anteil). (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 454—55. 1949. Würzburg.)

SCHLOTTMANN. 4573

E. Brandenberger und H. R. Schinz, *Über den Aufbau im Kindesalter gebildeter Harnsteine*. Röntgenograph. untersucht wurden eine Reihe von Harnsteinen, die Kindern operativ entfernt worden waren. Im Gegensatz zu den bei Erwachsenen entstehenden Harnkonkrementen, die bevorzugt Harnsäuresteine darstellen, fehlen Harnsäureblggs. vollkommen unter den im Kindesalter auftretenden Harnsteinen. In der Mehrzahl der Fälle bestanden die Steine aus Struvit, Mg(NH₄)PO₄·6H₂O; in je einem Fall bestand der Stein aus Cystin, Ca-Oxalatdihydrat u. Ca-Oxalatmonohydrat. Alle Nichtstruvitsteine

waren Solitärsteine, der aus Cystin in der Harnblase, die beiden anderen in Nierenbecken. (Helv. chim. Acta. 32. 810—12. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Röntgeninst. u. radiotherapeut. Klinik u. Techn. Hochschule, Mineralog. Inst., Labor. f. techn. Röntgenographie u. Feinstrukturuntersuchung.)

GOTTFRIED. 4577

A. Jones und S. Morris, *Die Plattenkulturmethode zur Bestimmung des Aneurins in Hefe und Hefeprodukten*. Die Plattenkulturmeth. mit *Lactobacillus fermentum* P 36 von BACHARACH u. CUTHBERTSON (Analyst 73. [1948.] 334) wurde auf Hefe angewandt, da die Trübungsmessung bei anderen mikrobiol. Testen immer mit Ungenauigkeit verbunden ist. Der Nährboden u. die Herst. der Plattenkulturen werden beschrieben. Die Impfkulturen müssen stets in der gleichen, nicht zu verd. Menge (1:20) zugesetzt werden, da sonst die Schärfe der Zonen abnimmt. Mit der Verdünnung der Impfkulturen ändert sich auch ihre Größe. Obgleich die mittleren Durchmesser der Wachstumszonen (18 Stdn. bei 37°) sich nur wenig unterscheiden (bei 0,25 γ 18,7 mm, 1 γ , 22,3 4 γ 25,9 mm), sind die Ergebnisse mindestens ebenso genau wie jede andere B₁-Best. in Hefen. Die Herst. der Extrakte (pH nie über 6,5) mit 0,1n H₂SO₄ allein ist nicht immer ausreichend, dagegen genügt Takadiastase in Acetatpuffer ohne Säureauszug. Zusatz von Papain wirkt zerstörend. Hefe, in der durch Autoklavieren mit NaOH das B₁ zerstört ist, enthält keine die Best. störenden Stoffe. Eine Reihe von Testanalysen wurde ausgeführt. Der erwähnte Einfl. von Pyrimidin u. Thiazol wurde in einem nachträglichen Vers. nicht beobachtet. (Analyst 74. 333—39. Juni 1949. Betchworth, Surrey, Beecham Res. Laborr. Ltd.)

WUNDERLICH. 4587

M. M. Eidelman und F. Ja. Gordon, *Über die gebundene Ascorbinsäure im Blut*. Durch Aussalzen der Blutproteine mit (NH₄)₂SO₄ läßt sich, ebenso wie durch 30—120 Min. Autolyse oder durch DEENYSche Blutunters. (C. 1942. II. 2288; Fällung mit HPO₃ nach vorausgegangener CO-Behandlung), die Ggw. gebundener Ascorbinsäure (I) im Blut u. in den Formelementen feststellen. — Ferner wird gesagt, daß nach Einführung von I (5 mg pro 100 g Körpergewicht) unter die Haut von Kaninchen I von den Blutkolloiden gebunden wird u. in der Regel bereits 60 Min. nach der Injektion mit Hilfe der genannten Methoden nachgewiesen werden kann. Als indirekter Anzeiger für die Ggw. gebundener I im Blut dient die Intensität der Absorption von in vitro zum Blut gegebener I. Diese Probe läßt sich ebenfalls als Index für die Sättigung des Organismus mit Vitamin C verwenden. Durch Zugabe von Adrenalin zum Blut wird die gebundene I unmittelbar danach oder aber in relativ sehr kurzer Zeit in Freiheit gesetzt. (Биохимия [Biochimia] 14. 58—64. Jan./Febr. 1949. Charkow, Ukrain. Inst. für exp. Endokrinologie, Biochem. Labor.)

V. PEZOLD. 4587

Werner Kollath, *Die Bedeutung des Vollwertes der Nahrung für die Hygiene*. Vortrag. — Vom Standpunkt der vom Vf. mehrfach vertretenen Lehrmeinungen werden die Fehler bei der Gewinnung, der Aufbewahrung u. der wirtschaftlichen Verarbeitung der Nahrung sowie bei den Zubereitungsmethoden erörtert, u. es wird auf die Notwendigkeit der Erhaltung des Vollwertes der Nahrung hingewiesen. Wichtig ist die Erhaltung von Aromastoffen u. Fermenten der Nahrung u. die Vermeidung von Maßnahmen, die sie zerstören. Auch Zusätze dürfen nur erlaubt werden, wenn ihre Unschädlichkeit mit Sicherheit bewiesen ist. Eine ausreichende Menge von Wintergemüse u. -obst ist gesundheitlich wertvoller als die besten Konserven, u. es muß das Bestreben sein, die Nahrung so natürlich wie möglich zu erhalten. Das unveränderte Nahrungsganze ist mehr als die Summe seiner erforschten Teile. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 153. Ber. 1. Tag. dtsh. Hygieniker Mikrobiologen 1947 Göttingen. 43*—53*. 3. Jan. 1949.)

SCHEUNERT. 4589

Ss. Kaplanski und Ss. Kaplanskaja, *Der Einfluß von Eiweißmangel in der Ernährung auf die Oxydation von Phenylalanin und Tyrosin in Leberschnitten weißer Ratten*. In Fortführung früherer Arbeiten (Биохимия [Biochimia] 10. [1945.] 401; 11. [1946.] 289; C. 1948. II. 413) untersuchten Vff. an unter eiweißarmer Diät befindlichen weißen Ratten die Oxydation von Phenylalanin (I) u. Tyrosin (II) in Leberschnitten u. stellten fest, daß die Oxydation hierbei empfindlich gestört ist; ihre Intensität beträgt nur 20—25% der Oxydationsintensität unter n. Diät befindlicher Kontrolltiere. Gleichzeitig mit der Störung der I- u. II-Oxydation in der Leber tritt im Harn der Ratten Homogentisinsäure (III) auf, deren Menge bis zu 1 mg pro Tag erreicht. Verabfolgt man diesen Tieren mit der Nahrung 0,2—0,4 g I oder II, so steigt die III-Ausscheidung rapide an. Die Verabfolgung von Ascorbinsäure beseitigt die beschriebenen Störungen des Stoffwechsels der arom. Aminosäuren nicht, was jedoch die Möglichkeit eines Zusammenhangs dieser Störungen mit der bei Eiweißmangel in der Nahrung auftretenden C-Avitaminose nicht unbedingt ausschließt. (Биохимия [Biochimia] 14. 130—33. März/April 1949. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chemie, Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Chemie der Gewebe.)

V. PEZOLD. 4589

Baumgärtel, Enterale Bilirubinreduktion. Bilirubin (I) wird im Dickdarm zu Stercobilinogen (II) red., das nicht das sek. Reduktionsprod. des Urobilinogens (III) sein kann. Die Theorie der intestinalen Urobilinogenie muß endgültig aufgegeben werden. — Stauungsikterus u. Leberparenchymschäden mit latentem oder manifestem Ikterus verursachen Urobilinogenurie, hämolyt. Ikterusformen Stercobilinogenurie. — III findet sich nicht in der n. Lebergalle, wohl aber in der n. Blasengalle; es entsteht in den extrahepat. Gallenwegen durch Red. von I über Mesobilirubin. Diese Red. findet bei pathol. Gallenstauung auch in der Leber statt, hervorgerufen durch ein I reduzierendes Ferment der Lebergalle, das erst in der gestauten Galle wirksam wird. So kommt es dann mit der Ablenkung der Galle in die Blutbahn zu Hyperbilirubinämie mit Urobilinogenurie. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 436—39. 1949. München.) SCHLOTTMANN. 4596

Th. Brehme, Künstliche Ernährung und Ernährungsstörungen im Säuglingsalter. (Ein Leitfadens für die Praxis.) Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsges. 1949. (72 S.) DM 4,20.

Hildegard Burekhardt, Experimentelle Untersuchungen über die rektale Resorption von Calcium und die Calciumausscheidung im Urin. (22 gez. Bl. m. Tab. u. eingekl. graph. Darst.) 4^o (Maschinenschr.) München, Med. F., Diss. v. 4/2. 1948.

Arthur Jores, Eiweißmangel, Studien zum Hungerproblem. (Synopsis. Studien aus Med. u. Naturwiss., H. 1.) Hamburg: Park-Verl. 1948. (122 S.)

W. Lenkeit und M. Becker, Praktikum der Ernährungsphysiologie der Haustiere. T. 1. Untersuchung der Futtermittel. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. 1949. (103 S.) 8^o DM 6,60.

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

F. Linder, Klinische Erfahrungen mit Dibenamin bei peripheren Durchblutungsstörungen und Schmerzzuständen. (Vorl. Mitt.) Dibenamin (= N,N-Dibenzyl-β-chloräthylamin) erwies sich als außerordentlich leistungsfähiges sympathicolyt. Medikament. Es führt zu einer spezif. Blockade des gesamten adrenergen Syst. durch direkte Einw. auf die Nervenendorgane u. zeigt sich dem Novocain eindeutig überlegen. Gute Erfolge bei BÜRGERSCHEERkrankung u. Kausalgie. Dosierung: 5 mg/kg Körpergewicht mit 500 cm³ physiol. NaCl-Lsg. innerhalb einer Stde. intravenös infundiert. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 184—87. 1949. Heidelberg.) SCHLOTTMANN. 4614

J. Becker und K. J. Wulff, Klinische Erfahrungen mit dem Analgeticum Amidon „Hoechst“. (Vgl. SCHWAIGER u. BACH, C. 1949. II. 1318.) Amidon, jetzt „Polamidon“, ist nach der Erprobung an 130 Kranken in seiner analget. Wrkg. den Morphiumpräpp. ebenbürtig. Die Analgesiedauer ist sehr lang. Nebenwirkungen werden, auch bei subcutaner Gabe von 10 mg, nur in seltenen Fällen beobachtet. Normale Dosis 4—5 mg in Tabletten oder Tropfen. Bei langdauernden Verabreichung tritt eine gewisse Gewöhnung ein, doch werden Abstinenzerscheinungen nach dem Absetzen nicht beobachtet, desgleichen keinerlei Zeichen einer Sucht. Morphiumsüchtige können ohne Entziehungerscheinungen auf das neue Mittel umgestellt werden. — 20 vorwiegend amerikan. Literaturangaben. (Med. Klin. 44. 705—07. 3/6. 1949. Heidelberg, Univ., Czerny-Krankenhaus.) SCHLOTTMANN. 4614

H. A. Dijkerman, T. Nijznik und P. E. Verkade, Über die Möglichkeit, Analectica mit Hilfe von Fischen zu testen. Die Dauer der anästhesierenden Wrkg. von 1-n-Oxypropyl-2-amino-4-nitrobenzol oder von Äthyl-4-aminobenzoat (Anästhesin) auf Goldfische wurde mit der Dauer der anästhesierenden Wrkg. von Isgg., die neben dem Anästheticum ein Analecticum (Cardiazol oder Benzdrinhydrochlorid) enthielten, verglichen. Die Analectica hatten keine Wrkg. auf die Dauer der anästhesierenden Wirkung. Vff. halten die gleichzeitige Anwendung beider Mittel für ungünstig. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 637—41. 1948. Delft, Techn. Univ., Labor. f. Organ. Chem.) CARLS. 4615

Gordon A. Barclay, Systematische Penicillinbehandlung bei Infektionen der Hände. Bericht über 380 Fälle, die einer Penicillin-Allgemeinbehandlung (in der Regel einmalige Injektion von 200000 Einheiten je Tag, bei schweren Fällen 300000 Einheiten) unterworfen wurden u. Vgl. der Ergebnisse mit eigenen Kontrollserien aus früheren Behandlungsperioden oder aus der Literatur. Die Zeit der Funktionsstörung wurde im allg. nicht abgekürzt; in Frühfällen von Panaritien ohne Eiterbildg. konnte durch Penicillin + Wärme oft abortive Heilung erzielt werden. Wenn Eiter vorhanden, ist Frühincision erforderlich. Die Ausbreitung der Infektionen wurde durch die Behandlung jedoch sichtlich verhindert. Bei schwereren Infektionen wurde auch die Behandlungsdauer verkürzt u. bes. die Inanspruchnahme stationärer Behandlung reduziert. (Brit. med. J. 1949. I. 175—79. 29. Jan. London-Hosp., Out-Patient Dep.) JUNKMANN. 4619

G. S. Neilson Dow, Fingerinfektion, behandelt mit Penicillin. (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über erfolgreiche Behandlung eines Sehnenscheidenpanaritiums innerhalb von 6 Tagen

mit insgesamt 3 Millionen Einheiten *Penicillin*. (Brit. med. J. 1949. I. 455. 12/3. 1949. Borrowash, Derby.)

JUNKMANN. 4619

J. R. Bignall und John Crofton, *Antihistaminmittel bei der Behandlung von Übelkeit und Erbrechen infolge von Streptomycin*. Übelkeit u. Erbrechen im Verlauf einer *Streptomycin*-behandlung werden als allerg. Symptome aufgefaßt. Behandlung mit *Benadryl* (50 mg alle 4—8 Stdn.) behob diese Nebenwrkgg., wobei Kontrollverss. mit *Phenobarbiton* oder mit blinden Kapseln Täuschungen durch Suggestion oder sedative Beeinflussung ausschließen lassen. (Brit. med. J. 1949. I. 13—14. 1/1. Brompton, Hosp.)

JUNKMANN. 4619

Hans-Joachim Schümann, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Adrenalin, Arterenol und Epinin auf Blutdruck, Milzvolumen, Darm und Blutzucker*. Am *Katzenblutdruck* ist *dl-Arterenol* (I) etwas wirksamer als *l-Adrenalin* (II). *Epinin* (III) ist 5 mal schwächer. *Milzwrkg.*: II ist weitaus am stärksten. Am schwächsten wirkt III. *Darmwrkg.*: I wirkt 5 mal, III 25 mal schwächer hemmend als II. *Blutzuckerwrkg.*: I u. III wirken gleich u. 20 mal schwächer als II. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol 206. 164—70. 4/3. 1949. Rostock, Univ., Pharmakol. Inst.) KRONBERG. 4623

A. Cerletti, R. Bircher und E. Rothlin, *Protektive Wirkung von CCK 179 (Hydergin) auf die Entstehung der corticalen Nierenischämie (sog. Oxfordshunt)*. Während durch Splanchnicotomie der reflektor. u. hypox., nicht aber der humoral ausgelöste „renal shunt“ (vgl. TRUETA, BARCLAY, DANIEL, FRANKLIN, PRICHARD, Studies of the renal circulation, Oxford 1947) verhindert werden kann, gelingt es mit therapeut. Dosen von CCK bzw. Hydergin (Kombinationspräp. aus gleichen Teilen *Dihydro-ergocornin*, *-ergocristin* u. *-ergokryptin*), die Nieren sowohl vor neurogenen als auch humoralen ischämierenden Reizeffekten zu schützen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 7—8. Juni 1949. Basel, Sandoz AG, Pharmakol. Labor.)

HELLMANN. 4623

Ludwig Heilmeyer, *Die Wirkung der Benzaldehydthiosemicarbazone (TB I/698) bei tuberkulösen und nichttuberkulösen Erkrankungen*. TB I/698, ein *Benzaldehydthiosemicarbazone-Deriv.*, erwies sich als wertvolles Mittel bei der Behandlung der Lungentuberkulose (73 Fälle). Es drängt die exsudativen Prozesse zurück, läßt Fieber-Rkk. verschwinden, bremst die Blutkörperchen-Senkung, erniedrigt das erhöhte Plasma-Cu u. begünstigt die Bindegewebsbildung. Das Präp. wirkt fast ausschließlich im Sekundärstadium, auch bei Knochen-, Gelenk-, Haut- u. Schleimhauttuberkulosen, während produktive trockene Tuberkulose sowie Miliartuberkulose u. Meningitis tuberculosa kaum beeinflußt werden. Eine direkte Wrkg. auf den Tuberkelbacillus selbst ist demnach nicht vorherrschend. Es scheint vielmehr mit dem Präp. ein neues pharmakol. Prinzip gefunden zu sein, das exsudative Prozesse u. entzündliche Begleiterscheinungen im Blutplasma erstaunlich stark beeinflußt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 332—38. 1949. Freiburg/Br.)

SCHLOTTMANN. 4626

A. Stühmer, *Nebenerscheinungen bei der Behandlung von Lupuskranken mit Tb I/698. (Vasomotoren-Komplex, Granuloma annulare-ähnliche Eruption.)* Bei 5 Lupuskranken, die laufend mit Tb I/698 behandelt werden, u. in Kontrollverss. bei Gesunden treten nach Genuß von Heringen einer bestimmten Lieferung hochgradige gefäßtox. Erscheinungen auf; diese bleiben aus, wenn das Präp. nach oder zugleich mit der Mahlzeit genommen wird. Bei Milchgenuß vor der Heringsmahlzeit treten in der Folge die Erscheinungen nicht auf. Behandlung mit Adrenalin, Antistin u. Tescal ist wirkungslos. — Bei einer Patientin tritt nach mehrwöchiger Behandlung mit Tb I/698 Granuloma annulare auf (bei Lupuskranken bisher beobachtet nach längerer Vigantolbehandlung). (Med. Klin. 44. 864. 8/7. 1949. Freiburg/Br., Univ., Hautklinik.)

SCHLOTTMANN. 4626

J. E. Wilson, *Mepacrinhydrochlorid für die Behandlung der Geflügelcoccidiosis*. Einige Sulfonamide, bes. Sulfamezathin, sind in England u. Amerika zur Behandlung der akuten Darmcoccidiosis der Küken, hervorgerufen durch *Entamoeba tenella*, empfohlen worden. Vf. benutzte dagegen *Mepacrinhydrochlorid* (I) (als „Meeryl“ im Handel) bei 10 Tage alten infizierten Küken. 0,1 g I in 2,3 Liter Trinkwasser täglich wurden 6 Wochen gut aufgenommen u., abgesehen von leichten Kräuseln des Gefieders u. vorübergehendem Gewichtsverlust (85 g), ohne Symptome vertragen. I ist leicht lösl. in Wasser. Für die Praxis wird vorgeschlagen, 1 g I in 4,5 Liter Trinkwasser 5—7 Tage zu geben. (Nature [London] 163. 250. 12/2. 1949. Lasswade [Eskrove], Ministry of Agriculture and Fisheries, Veterinary Labor.)

CARLS. 4628

A. Schwarzmann, *Über anti-allergische Therapie mit synthetischen Haptenen (Poly-Allerg und Asthmallerg)*. 2. Mitt. *Die Behandlung des Heufiebers mit Poly-Allerg*. (1. vgl. Schweiz. med. Wschr. 79. [1949.] 498.) Bericht über 33, z. T. schwere Heufieberfälle, bei denen Behandlung mit *Poly-Allerg*, einem synthet. *Polysaccharid-Aminosäure-Komplex*, sehr gute Wirksamkeit zeigte. (Schweiz. med. Wschr. 79. 730—33. 13/8.19 49. Basel.)

SCHLOTTMANN. 4628

Franz Depisch, Die Diät- und Insulinbehandlung der Zuckerkrankheit. Für Studierende und Ärzte. 4. verm. Aufl. Wien: Springer. 1949. (VIII + 176 S. m. 10 Textabb.) 8° S 24,—.

Fritz Eichholtz, Pharmakologie und Toxikologie. 1.—3. Tsd. T. 1.—3. Wiesbaden: Delecker. 1948. (214 S. m. Abb.), (258 S.), (339 S.) 8° = Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946. Bd. 61—63. Je DM 10,—.

Koelsch, Handbuch der Berufskrankheiten. München: Urban & Schwarzenberg. 1948

J. Rieux et J. Bouillot, Traité des maladies professionnelles. Paris: G. Doin et Cie. 1948. (406 S.)

F. Pharmazie. Desinfektion.

Hans Seel, *Ärztliche und pharmakologische Gedanken über das Deutsche Arzneibuch.* Vorschläge für die Bearbeitung eines künftigen DAB unter bes. Berücksichtigung der Phytotherapie. (Pharmazie 4. 113—18. März 1949.) NEUWALD. 4754

E. Schratz und P. Wiemann, *Über den Einfluß mineralischer Düngung auf Entwicklung und Ölgehalt von Labiaten.* 1. Mitt. *Mentha piperita*. Bei den Verss. war zu unterscheiden zwischen Beeinflussung der Pflanzenentw. (Ernteertragssteigerung) u. des Ölgeh. (Drogenqualität). Für die Ertragsförderung waren am wichtigsten die N-Salze, die eine Zunahme des Frischgewichtes (vor allem der Blätter) bis zu 287% ergaben. Schr fördernd wirkten auch K u. P bei optimaler Konzentration. N-Zusatz hatte auch deutlichen Einfl. auf den Ölgeh. (Steigerung bis zu 80%). Bei ausreichender N-Zufuhr beeinflussten andere Düngesalze den Ölgeh. nicht. (Pharmazie 4. 31—35. Jan. 1949. Münster, Univ., Botan. Inst.) ERXLBEN. 4782

Herbert Neugebauer, *Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe von Echinacea.* Als Hauptträger der Echinaceawrk. wird das äther. Öl von *Echinacea pallida* u. *Echinacea purpurea* angesehen u. daher zur Wertbest. von Echinaceapräpp. die Best. des Geh. an äther. Öl vorgeschlagen. Der alkoh. Gesamtauszug u. das äther. Öl wirkten qualitativ am Gefäßfrosch u. bei der Best. der Blutungszeit am Kaninchen gleichartig. (Pharmazie 4. 137—40. März 1949. Leipzig, Firma Dr. Willmar Schwabe.) NEUWALD. 4782

—, *Kohleverbandwatte.* Die als vollwertiger Ersatz der Tierkohle zu betrachtende Aktivkohle kann man in direkter Verb. mit Verbandstoffen benutzen. Es werden staubreife köhlehaltige Verbandmaterialien hergestellt. Anwendung: 1. Zur Blutstillung bei frischen Wunden, 2. Zur Adsorptionsantiseptik bei eitrigen oder durch Gewebezerrfallgifte infizierte Wunden, 3. zur Abdeckung von großflächigen, bes. von schwer heilenden Wunden, 4. bei Brandwunden (2. oder 3. Grades), 5. zur Bedeckung der Wunden bei Erfrierungsgangrän, 6. Desodorierung jauchender u. stinkender Wunden. Um zu verhindern, daß Wattefasern in die Wunde gelangen, soll man gegebenenfalls dem Watterverband eine Umhüllung mit Verbandgaze geben. (Med. Techn. 3. 11—12. Jan. 1949.) KANITZ. 4794

W. Poethke und E. Arnold, *Über die Bestimmung des Morphins in Mohnkapseln.* Zur Best. kleiner Mengen *Morphin*, wie sie im Mohnstroh vorkommen, ist nur die Fällung mit Dinitrochlorbenzol nach MANNICH mit anschließender Wägung brauchbar. Vf. benutzt nach Extraktion mit Methylenchlorid eine im einzelnen genau wiedergegebene ältere Arbeitsweise MANNICHS. In Mohnkapseln wurden 0,28—0,62% *Morphin* gefunden. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 88. 1—5. Jan. 1949. Leipzig, Univ.) WUNDERLICH. 4880

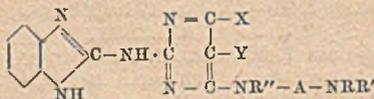
Pierre Leculier, Frankreich, *Herstellung, Lagerung und zusätzliche Reinigung von di- oder tridestilliertem, sterilem Wasser, das für die Injektion von Heilmitteln bestimmt ist.* Man unterwirft ein in üblicher Weise demineralisiertes W. unter N₂ einer Di- oder Tridest., die die Zerstörung aller Bakterien (Dest. über einem Oxydationsmittel, wie KMnO₄), die Entfernung toter Bakterien u. Bakterienstoffwechselprodd. (Behandlung mit einem PASTEUR-Filter), sowie von CO₂ (mit NaOH u. dgl.) gewährleistet, kontrolliert laufend die elektr. Leitfähigkeit, lagert das Destillat unter einer Atmosphäre von gereinigtem N₂, zieht es aus dem Vorratsgefäß unter Anwendung von Vakuum oder komprimiertem N₂ ab, setzt es vor dem Gebrauch den Strahlen einer UV-Lampe aus u. leitet durch ein Filter der erwähnten Art. Die Vorr. besteht aus Pyrexglas; die Berührung des Wasserdampfes mit Kautschuk oder dgl. wird durch Anwendung von Stopfen aus Glas, rostfreiem Stahl oder dgl. vermieden. — Zeichnung. (F. P. 940800 vom 11/2. 1947, ausg. 22/12. 1948.) DONLE. 4775

Elly Lilly and Co., übert. von: Gail L. Shaw und Reuten G. Jones, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Herstellung von Chinacrin aus 2-Methoxy-6.9-dichloracridin (I) u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan (II) in Ggw. einer äquivalenten Menge Phenol.* — Ein Gemisch aus 4 (lbs.) Phenol, 9,27 I u. 6,2 eines 85%ig. II wird 1—2 Stdn. bei 105—115° verrührt. Zu dem heißen Gemisch werden 7,8 Gallonen W. u. 3 lbs. 96%ig. NaOH gegeben. Danach wird 1 Stde. bei 80—85° gerührt; anschließend wird unter Rühren auf 40° gekühlt u. stehen-

gelassen, wobei Schichtenbildg. eintritt. In der unteren Schicht ist die freie Base *Chinacrin* enthalten, u. die obere Schicht enthält die wss. Lsg. von Salzen u. NaOH. Die Basenschicht wird mit 8 Gallonen W. 1 Stde. lang bei 80—85° verrührt, danach wird auf 40° verrührt u. absetzen gelassen. Gegebenenfalls wird das Waschen mit W. mehrmals wiederholt. Nach dem Waschen wird die Base mit 8 Gallonen W. versetzt, u. nach weiterem Zusatz von 8 lbs. einer 36%ig. HCl wird das Gemisch unter Rühren auf 80° erwärmt. Man erhält die wss. Lsg. des Hydrochlorids der Base. Es wird 2 Stdn. nachgerührt u. anschließend der pH -Wert der Lsg. durch Zusatz von NaOH auf 3,8—4,8 gebracht. Nach Zusatz von 2—3 lbs. akt. Kohle wird 1-Stde. bei 80° verrührt, auf 40° abgekühlt u. eine weitere Stde. verrührt. Die Temp. der Lsg. wird auf 55—58° erhöht, dann wird filtriert. Das Filtrat wird bei 55—60° mit 2,8 lbs. einer 36%ig. HCl versetzt u. anschließend auf 5—10° abgekühlt, um das *Chinacrinhydrochlorid* in kristalliner Form abzuschneiden. Es wird an der Luft bei 50° getrocknet. Ausbeute 80—85%. (A. P. 2 459 777 vom 17/7. 1944, ausg. 18/1. 1949.)

F. MÜLLER. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von Frederick Robert Basford, Francis Henry Swinden Curd und Francis Leslie, Rose, Blackley, Manchester, England. 2-Benzimidazolylaminopyrimidine. Neue chemotherapeut., bes. Malaria-wirksame Pyrimidinverb. der nebenstehenden allg. Formel, worin X u. Y, die nicht gleich zu sein brauchen, H oder KW-stoffreste, beide zusammen auch ein 2-wertiger aliph. KW-stoffrest sein können, der mit dem 5. u. 6. C-Atom einen alicycl. Rest bildet. Der Benzolring der Benzimidazolylgruppe kann unsubstituiert sein oder eine oder mehrere nichtsaure Substituenten wie KW-stoffreste, Halogen-Atome, Nitro- oder Nitrilgruppen,



tragen. R'' kann H, ein Alkyl- oder ein einfach substituierter Alkylrest, z. B. eine Alkoxyalkyl- oder Dialkylaminoalkylgruppe sein, A eine aliph., alicycl. oder aliph.-carboocycl. Kette, die wieder durch KW-stoffreste, Oxy-, Alkoxy- oder Dialkylaminoalkyl-Gruppen substituiert sein kann, worin A oder ein Teil von A auch eine aliph. Kette bedeuten kann, die durch O-, S- oder N-Atome unterbrochen ist, u. worin endlich -NRR' eine stark bas. Amino-, Alkyl- oder Dialkylamino-, eine Piperidino- oder eine andere stark bas. N-enhaltende heterocycl. Gruppe sein kann. Derartige Verb. werden z. B. hergestellt durch Umsetzen eines Diamins $NH \cdot R'' \cdot A \cdot NRR'$ mit einem geeigneten 2-(Benzimidazolyl-(2')-amino)-pyrimidin, das in 5- u. 6-Stellung die Gruppe X u. Y bzw. in 4-Stellung eine labile Gruppe, z. B. ein Halogen-Atom, trägt oder einen KW-stoffrest, der eine Äther- oder Thioäthergruppe, z. B. eine Alkoxy-, Aryloxy- oder Alkylmercaptogruppe enthält. — 2 (Teile) 2-[Benzimidazolyl-(2')-amino]-4-chlor-6-methylpyrimidin, HCl, 4 β -Diäthylaminoäthylamin u. 0,01 KJ werden 6 Stdn. unter Rühren auf 150—160° erhitzt. Die Schmelze wird abgekühlt u. mit verd. HCl extrahiert. Der mit Holzkohle geklärte Extrakt wird dann mit NH_4OH alkal. gemacht. Es scheidet sich ein weißer Nd. ab, das rohe 2-[Benzimidazolyl-(2')-amino]-4- β -diäthylaminoäthylamino-6-methylpyrimidin, nach Um-lösen aus Bzl., F. 198—200°. — Auf ähnliche Weise sind erhältlich: 2-[5'- bzw. (6')-Chlorbenzimidazolyl-(2')-amino]-4- β -diäthylaminoäthylamino-6-methylpyrimidin, F. 204 bis 205°; 4- γ -diäthylaminopropylamino-6-methylpyrimidin, F. 193°; 4- γ -dimethylaminopropylamino-6-methylpyrimidin, F. 196—197°; 4- γ -dibutylaminopropylamino-6-methylpyrimidin, F. 166—167°; 4- γ -(N-methyl-N-isopropylamino)-propylamino-6-methylpyrimidin, F. 203°; 4- β -piperidinoäthylamino-6-methylpyrimidin, F. 223°; 4- γ - β -diäthylaminoäthoxypropylamino-6-methylpyrimidin, F. 162°; 2-[5'- bzw. (6')-Methoxybenzimidazolyl-(2')-amino]-4- γ -diäthylamino-propylamino-6-methylpyrimidin, F. 164—166°; bzw. 4- γ -dibutylaminopropylamino-6-methylpyrimidin, F. 158—159°; ferner: 2-[5'- bzw. (6')-Methylbenzimidazolyl-(2')-amino]-4- β -diäthylaminoäthyl-amino-6-methylpyrimidin, F. 210°; 2-[Naphtho-1'' : 2'' : 4' : 5'-imidazolyl-(2')-amino]-4- β -diäthylaminoäthylamino-6-methylpyrimidin, F. 226°; 2-[5'-Methylbenzimidazolyl-(2')-amino]-4- γ -diäthylaminopropylamino-6-methylpyrimidin, F. 183—184°; 2-[Benzimidazolyl-(2')-amino]-4- γ -dibutylaminopropylamino-6-methylpyrimidin, F. 158°. (A. P. 2 460 409 vom 4/10. 1946, ausg. 1/2. 1949, E. Prior. 9/10. 1945.)

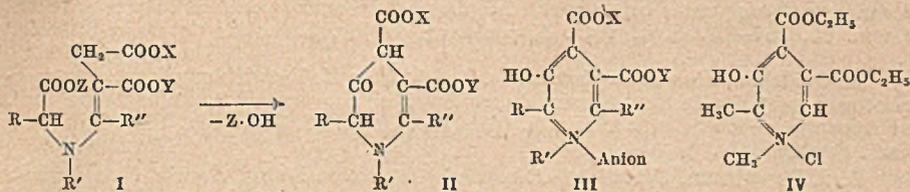
GANZLIN. 4807

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: Reinhard Schläpfer, Basel, Herstellung pharmakologischer und medizinischer Medikamente durch Verwendung des Pyridyl-3-carbinols als Lösungsm. oder Lösungsvermittler bei schwer- oder nichtlös. Stoffen. Beispiele für die Herst. von Lactoflavin-Lsgg. für sich oder in Verb. mit 2-Methylnaphthochinon-(1.4) u. Neohesperidin. (A. P. 2 458 430 vom 16/5. 1946, ausg. 4/1. 1949. Schwz. Prior. 5/6. 1945.)

SCHINDLER. 4809

Hoffmann-La Roche Inc., Roche Park, Nutley, N. J., übert. von: Franz Bergel und Aaron Cohen, Welwyn Garden City, England, Herstellung von quaternären Pyridinium-

salzen als Zwischenprodd. zur Herst. von 3-Oxyppyridinderivv. von der Art des Vitamin B₆ aus dem Kondensationsprod. des N-Methylalaninäthylesters mit α-Formylbernsteinsäurediäthylester durch Erhitzen mit Alkalimetall oder Alkalialkoholat. Dabei entsteht die Pyridinverb. II aus I. In diesen Formelbildern bedeutet R einen Alkylrest, R' einen Alkyl- oder Aralkylrest; R'' ist H, X u. Y sind niedermol. Alkylreste. Aus der Verb. II ent-



steht das quaternäre Pyridiniumsalz III, z. B. 1,2-Dimethyl-3-oxy-4,5-dicarbäthoxyppyridiniumchlorid (IV). (A. P. 2 440 219 vom 8/4. 1943, ausg. 20/4. 1948. E. Prior. 9/3. 1942.)

F. MÜLLER. 4809

Procter and Gamble Co., Cincinnati, übert. von: Eddy W. Ecker, Wyoming, Ohio, V. St. A., Herstellung von Carotin-haltigen Konzentraten aus Palmöl. Zu 500 (Teilen) wasserfreiem Methanol werden 5 festes NaOH gegeben u. 1500 Palmöl darin gelöst. Nach Kochen am Rückfluß während 1 Stde. bei 70° wird abkühlen u. absetzen gelassen. Die untere, Glycerin enthaltende Schicht wird entfernt u. die obere mit W. u. A. gewaschen. Trocknen der Fl. erfolgt im Vakuum mit N₂-Durchleiten. Schließlich wird im Hochvakuum die Entfernung der Ester durchgeführt, wodurch das Carotinkonzentrat erhalten wird. (A. P. 2 460 796 vom 4/5. 1942, ausg. 1/2. 1949.)

SCHINDLER. 4809

M. E. Bolton, Aids to forensic pharmacy. 4th ed. London: Baillière. 1949. (232 S.) 6 s.

Henry M. Burlage, J. B. Burt, C. O. Lee and L. W. Rising, Fundamental principles and processes of pharmacy. 2nd ed. London: McGraw-Hill. 1949. (651 S. m. Abb.) 42 s. 6 d.

George Edward Trease, A text-book of pharmacognosy. 5th ed. London: Baillière. 1949. (811 S. m. Abb.) 30 s.

G. Analyse. Laboratorium.

Roger K. Taylor, Vereinigen von zugeschmolzenen Rohren beim Glasblasen. VI. beschreibe eine neue Meth., zwei in einer komplizierten App. angebrachte, unbewegliche Glasrohre miteinander zu verschmelzen. Er verbindet nicht wie üblich die offenen Rohrenden durch Anwärmen, Zusammendrücken bzw. Zusammenflicken mit einem dünnen Glasstab u. Ausblasen der Stelle, sondern schmilzt die offenen Röhre erst zu, erwärmt dann, bis das weich gewordene Glas zusammenfließt u. bläst die entstandene Scheidewand gegebenenfalls durch Wegnahme von etwas Glas so lange aus, bis sie aufreißt. Darauf wird das Rohr in der üblichen Weise ausgeglättet. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1135. März 1949. Baltimore, The Davison Chem. Corp., Research Division.) LINK. 5006

J. Kesper, Neuzeitliche Analysen- und Präzisionswaagen für die chemische Industrie. Übersicht. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 253—54. 25/5. 1949. Clauthal.)

OVERBECK. 5022

Helmut Kolling und Heinrich Tramm, Regeleinrichtungen bei diskontinuierlichen und kontinuierlich arbeitenden Fraktionierkolonnen für Laboratorium und halbertechnischen Betrieb. Es werden einige Regeleinrichtungen besprochen, die zum Aufbau von im wesentlichen automat. arbeitenden Destillationskolonnen sowohl für diskontinuierlichen als auch für kontinuierlichen Betrieb führten. — Zahlreiche ausführlich erläuterte Abbildungen. (Chemie-Ing. Techn. 21. 9—14. Jan. 1949. Duisburg u. Mülheim/Ruhr.)

GERHARD GÜNTHER. 5038

W. C. Evans und M. W. Partridge, Ein Apparat zur Halbmikrokristallisation. Es wird ein App. zum Umkristallisieren kleiner Substanzmengen beschrieben, dessen Prinzip dem von BERGKAMPF (C. 1927. I. 491) beschriebene Filterbecher ähnelt. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 351—52. Mai 1949. Nottingham, Univ.)

FRETZDORFF. 5048

Monique Martin, Yang Jeng-Tsong und Pascaline Daudel, Anwendung der Radioaktivität bei der chromatographischen Adsorptions-Analyse. Bemerkungen über die Festlegung der Ionen der Halogenwasserstoffe. Vff. untersuchen die Festlegung von Cl⁻, Br⁻ und J⁻ aus Alkalihalogenid-Lsgg. an Al(OH)₃, wobei die Auswertung mit Hilfe eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres erfolgt. Bei Anwendung von Gemischen ergibt sich dieselbe Reihenfolge der chromatograph. Adsorptionskraft wie bei den Amberliten. Die Ergebnisse stehen mit dem Prinzip der Ionenradien nicht in Einklang, können aber auf

Grund der Elektronegativität nach PAULING gedeutet werden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 222—25. März 1949. Paris, Ecole de Physique et de Chimie industrielle.)

ULRICH. 5062

A. H. Gordon, *Papierchromatographie*. Beschreibung der Versuchstechnik bei der ein- u. zweidimensionalen Papierchromatographie, sowie der qualitativen u. quantitativen Auswertung unter bes. Berücksichtigung der Trennung von Aminosäuren. (Angew. Chem. 61. 367—69. Sept. 1949. Kopenhagen, Biolog. Inst. der Carlsberg-Stiftung.)

HENTSCHEL. 5062

M. G. Mellon, *Absorptionsphotometrie*. Bericht über die Entwicklung der Absorptionsphotometrie in den letzten Jahren. Kurze Beschreibung bzw. Erwähnung neuer Verff. u. Apparate. — 62 Schriftumszitate. (Analytic. Chem. 21. 3—7. Jan. 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

BÖRSIG. 5064

E. J. Rosenbaum, *Ultraviolett-Absorptionsphotometrie*. Kurzer Bericht über die Entwicklung der App., Anwendungsbereiche u. Definitionen der Begriffe der UV-Absorptionsspektrographie. — 29 Schriftumszitate. (Analytic. Chem. 21. 16—17. Jan. 1949.)

BÖRSIG. 5064

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

E. Bates und R. Belcher, *Untersuchungen über die analytische Chemie des Natriums*. 1. Mitt. *Fluoraluminiumsäure und Fluorferrisäure als Reagenzien auf Natrium*. Fluoraluminium- u. Fluorferrisäure geben mit Na-Ionen einen weißen bzw. braunen Nd.; die Empfindlichkeit der Rk., welche zur Unterscheidung von K dienen kann, ist aber mit 4 mg/ml bzw. 10 mg/ml sehr gering. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 405—08. Juli 1949. Aberdeen [Schottland] Univ.)

ENSSLIN. 5110

E. Bates und R. Belcher, *Untersuchungen über die analytische Chemie des Natriums*. 2. Mitt. *Resorcinsulfonsäure als Reagens auf Natrium*. (1. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Ein spezif. Reagens auf Na-Ionen, bei welchem K, Li u. Mg nicht stören, ist die Resorcinsulfonsäure. Da nur bis 10 mg Na/ml nachgewiesen werden können, eignet sich die Rk. nur bei größeren Mengen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 409—11. Juli 1949.)

ENSSLIN. 5110

E. Bates und R. Belcher, *Untersuchungen über die analytische Chemie des Natriums*. 3. Mitt. *6,8-Dichlorbenzoylenharnstoff als Reagens auf Natrium*. (2. Mitt. vgl. vorst. Ref.) 6,8-Dichlorbenzoylenharnstoff kann zum Nachw. von Na-Ionen nicht verwendet werden, da es nur eine unvollständige Fällung gibt u. zur Hydrolyse neigt. Außerdem geben K-Ionen ebenfalls einen Niederschlag. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 412—16. Juli 1949.)

ENSSLIN. 5110

Ernst Kahane und Alfred Simenauer, *Versuch zur Bestimmung des Urans als Acetatskomplex*. Da sich das Na-Mg- UO_2 -Acetat zur Na-Best. gut eignet, untersuchen Vff., ob die Best. von U als Acetat möglich ist. Die Best. von Mg erscheint nicht möglich, da das Reagens Na- UO_2 -Acetat zu schwer lösl. ist, dagegen dürfte die Best. von Acetat auf diesem Wege möglich sein. Vorvers. über die Grenzen der Fällung ergeben: Die Empfindlichkeit der Rk. wächst mit wachsender Konz. des Na u. des Mg, doch ist in diesen nahezu gesätt. Lsgg. ein Überschuß an Mg nur auf Kosten von Na möglich. Die Empfindlichkeit der Rk. übersteigt nicht 0,4 mg U im cm^3 der End-Lösung. Optimal ist ein p_{H} in der Nähe von 4. Zusatz von A. u. Aceton erhöht die Empfindlichkeit nicht. Bis zu hohen Mg-Konz. (etwa 1 mol. Lsgg.) besteht der Nd. aus prakt. reinem Doppelsalz: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 + \text{CH}_3\text{COONa}$. Die günstigsten Bedingungen für die Best. sind: Zu jedem cm^3 der $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. werden 2 g NaClO_4 u. 0,2 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ gegeben, dann nach der Auflösung noch 0,2 cm^3 einer gesätt. CH_3COONa -Lösung. Das Doppelsalz beginnt zu kristallisieren, die Fällung ist nach $\frac{1}{2}$ Std. beendet. Die überstehende Lsg. enthält nicht mehr als 0,1 mg UO_2 im cm^3 . Da sich der Nd. nicht mit A. auswaschen läßt (in dem er zwar schwer lösl. ist, aber leichter lösl. in dem mit NaClO_4 gesätt. A., der sich bei der ersten Waschung bildet), wird mit gesätt. wss. NaClO_4 -Lsg. gewaschen, der Nd. in W. gelöst u. colorimetr. mit einer Lsg. des reinen Doppelsalzes verglichen. Die gefundenen Werte liegen um 4% höher als die berechneten. — Unter den Fällungs-Bedingungen ist die Spezifität der Rk. vermindert: Fe u. Th werden mitgefällt. — Die Bldg. des Nd. läßt sich mit freiem Auge bei 4,8 mg UO_2 in 10 cm^3 Ausgangslsg. erkennen, im UV-Licht noch bei 3,2 mg UO_2 . (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 531—33. Mai/Juni 1949. Labor. de Microanalyse Organique du CNRS.)

LOTHAR LORENZ. 5110

Moritz Kohn, *Einige Reaktionen des Uranylferrocyanids*. Uranylferrocyanid (I) ist lösl. in H_2PO_4 , HF, sowie in Lsgg. von KF, NH_4F , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 u. KHCO_3 . Diese Rkk. können zur Identifizierung von I in der Tüpfelanalyse benützt werden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 34—35. Jan. 1949. Wien, TU. Chem. Labor.)

PLEMPE. 5110

Mien Chao und Mean-Tseng Su, *Ein neues Reagens für den Nachweis von Ferrocyanid-Ion. N-Chlorsuccinimid*, dessen Darst. beschrieben wird, liefert in A. mit $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ farblose, dünne Prismen. Andere N-haltige, oxydierende u. O-haltige Anionen geben diese Rk. nicht. Vorgeschlagen wird eine Mikroausführung mit einer Empfindlichkeit von 8 γ . (J. chem. Educat. 26. 266. Mai 1949. Peiping, China, National Peking Univ.)

BLUMRICH. 5110

A. Okáč und J. Celechovský, *Eine empfindliche Reaktion auf Kobalt und Kupfer mit Antipyrin*. Die bekannte Farb-Rk. von Antipyrin u. Pyramidon mit Metallsalzen, die bei Ggw. von Rhodanid u. Verwendung von Antipyrin in sauren Medium mit Cu u. Co farbige Komplexsalze gibt, die in Chlf. lösl. sind (SOUCHAY, C. 1942. I. 1232), kann in der folgenden Ausführungsform zu einem empfindlichen u. selektiven Nachw. der beiden Metalle verwendet werden: Ein Tropfen der zu prüfenden Lsg. wird mit 3 Tropfen nHCl angesäuert, ein Tropfen 5%ig. KCNS-Lsg. u. ein Tropfen wss. 10%ig. Antipyrinlsg. zugeben. Bei Ggw. von Co färbt sich das Chlf. blau, bei Ggw. von Cu violett bis braunviolett. Pyramidon gibt in schwach saurem Medium eine ähnliche Reaktion. Die Rk. wird durch Fe^{3+} , Ti^{4+} , Au^{3+} , sowie durch CrO_4^{--} , WO_4^{--} , MoO_4^{--} u. durch solche Anionen gestört, die Cu u. Co-Salze in komplexe oder unlösl. Verbb. überführen. (Chem. Listy Vědu Průmysl. 43. 7—8. 10/1. 1949. Brünn, Masaryk-Univ., Inst. für analyt. Chemie.)

STEINER. 5110

George Norwitz, *Elektrolytische Kupferbestimmung in Messing und Bronze, in Legierungen auf Zinnbasis und Aluminiumlegierungen unter Verwendung von Phosphorsäure*. In Sn enthaltenden Bronzen u. Messingarten kann Cu hervorragend durch Elektrolyse aus phosphorsaurer Lsg. bestimmt werden. Die Probe wird dabei in HNO_3 (50%) ohne Erwärmung gelöst u. nach Zusatz von etwa $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_3\text{PO}_4$ (85%) elektrolysiert. Bei der Cu-Best. in Legierungen auf Sn-Basis wird die Probe in Königswasser gelöst u. nach Zusatz der H_3PO_4 erhitzt. Die gebildete Pyrophosphorsäure wird durch Kochen mit W. wieder in H_3PO_4 verwandelt, HNO_3 zugefügt u. elektrolysiert. In Al-Legierungen wird Cu ähnlich bestimmt, nur muß beim Lösen der Probe außer H_3PO_4 u. H_2NO auch H_2SO_4 benutzt werden u. stark erhitzt werden. Kieselsäure wird vollständig durch die Säuren zersetzt u. stört dann nicht mehr. Die Meth. ist nicht anwendbar auf Al-Legierungen, die Sn, Sb, Bi oder Ag enthalten. (Analytic. Chem. 21. 523—25. Apr. 1949. Brooklyn, N. Y. 577 77th St.)

NIEMTZ. 5281

b) Organische Verbindungen.

Béla Benze, *Ein neuer Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Mit dem neuen App. wird bezweckt, die Überwachung der Dest. dadurch unnötig zu machen, daß sie im geschlossenen Syst. ausgeführt wird, u. eine übermäßige Vermehrung der Vorlagen-Fl. zu vermeiden, so daß stets ein scharfer Titrationsendpunkt erzielt wird. Eine bestimmte Mindestdauer der Dest. ist innezuhalten. Die Ergebnisse zeigen, daß mit diesem App. größte Genauigkeit bei der Best. von jeder Art N erreicht wird. (Z. analyt. Chem. 129. 125—29. 1949. Budapest, Ung. chem. Landesanstalt, Abt. für Biochemie u. Vitamine.)

METZENER. 5352

Zbyněk Brada, *Über quantitative Thioharnstoffbestimmung*. 1. Mitt. *Volumetrische Bestimmung*. In biol. Material können kleine Mengen Thioharnstoff (I) mit CuSO_4 -Lsg. in Ggw. von HNO_3 u. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ als Indicator titriert werden, vorzugsweise in einem Vol. von 5 ml bei 30° mit 0,1 mol. CuSO_4 -Lsg. unter Zusatz von 2 ml konz. HNO_3 u. 1 ml 1%ig. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung. Die Lsg. von I färbt sich bei Zusatz von Bi^{3+} gelblich u. wird durch Cu^{2+} am Endpunkt der Titration völlig entfärbt. 1 ml CuSO_4 -Lsg. entspricht 0,0182 g I. — Das Verf. beruht darauf, daß Cu^{2+} einen stabileren Komplex mit I bildet als Bi^{3+} . Der gelbe Bi-Komplex wird durch Cu^{2+} zersetzt, das sich mit I zu einem farblosen Komplex verbindet. HNO_3 soll die Bldg. unlösl. Cu-Komplexe verhindern, die die Titration stören. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 53—61. Jan. 1949. Brno, Masaryk's Radiumtherapeut. Anstalt.)

PLEMPE. 5400

Kurt Cruse und Robert Haul, *Die polarographische Bestimmung von m-Dinitro-, symm.-Trinitrobenzol und Tetranitromethan*. Bei pH 12 u. Verwendung einer Grundlsg. aus 100 cm^3 1n NaOH, 500 cm^3 2n NH_4Cl , 20 cm^3 5%ig. Gelatinelsg. u. 280 cm^3 W. ändert sich die Höhe der Reduktionsstufen von m-Dinitrobenzol (I) u. symm.-Trinitrobenzol (II) streng proportional mit ihrer Konzentration. Liegen Gemische beider Verb. vor, so kann man aus der Höhe der ersten Reduktionsstufe den Geh. an II u. aus der Höhe der anderen Reduktionsstufen die Summe der Menge beider ermitteln. Für die analyt. Best. eignet sich am besten der Konzentrationsbereich zwischen $0,5 \text{ u. } 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter. Auch Tetranitromethan (III) zeigt bei pH 12 eine bes. gut auswertbare Reduktionsstufe, jedoch kann III nicht in Ggw. von I u. II polarograph. bestimmt werden, sondern wird durch Dest.

zuvor abgetrennt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 115—17. Mai 1949. Aachen u. Hamburg.)
HENTSCHHEL. 5400

John T. Stock, *Die polarographische Bestimmung von Chinolinderivaten*. 2. Mitt. *Reduktion von 8-Oxychinolin an der Quecksilbertropfelektrode*. (1. vgl. C. 1945. II. 237.) Die Aufnahme der Stromspannungskurven verd. (ca. $\frac{1}{1000}$ mol.) gut gepufferter wss. Lsgg. von 8-Oxychinolin läßt erkennen, daß im gesamten geprüften p_H -Bereich zwischen 2 u. 12 eine Red. dieser Verb. erfolgt. Die auftretenden Stufen entsprechen der Beteiligung von 1, 2 u. 4 Elektronen u. werden als Bldg. einer radikalartigen Vorstufe, des Dihydroderivates (bei p_H 2,7—5,2) u. eines Tetrahydroderivates (bei p_H zwischen 6,3 u. 6,7) gedeutet. Eine kleine Welle, die von der Konz. u. dem p_H -Wert fast unabhängig ist, tritt im sauren Gebiet vor den Reduktionsstufen auf u. ist wahrscheinlich durch Verunreinigungen (Gelatine) bedingt. Die Stufenhöhe der bei $p_H \sim 10$ auftretenden Welle ist der Konz. an 8-Oxychinolin direkt proportional u. eignet sich bes. zur polarograph. Best. dieser Verbindung. (J. chem. Soc. [London] 1949. 586—89. März. London, L. C. C. Norwood Techn. College.)
HENTSCHHEL. 5400

John T. Stock, *Die polarographische Bestimmung von Chinolinderivaten*. 3. Mitt. *Die Reduktion von Chinolin-8-carbonsäure an der Quecksilbertropfelektrode*. (2. vgl. vorst. Ref.) Wie bei der vorangehenden Mitt. werden die Stromspannungskurven in gepufferten verd. wss. Lsgg. im p_H -Bereich zwischen 1 u. 12 für die Chinolin-8-carbonsäure aufgenommen; auch hier erfolgt Red. im gesamten p_H -Bereich. Neben einer in saurer Lsg. auftretenden, schwachen, auf Verunreinigungen zurückgeführten Andeutung einer Stufe, werden die 2 Hauptstufen als eine reversible unter Beteiligung eines $[H]^+$ erfolgende Red. mit einem Elektronensprung u. eine nicht unbedingt unter $[H]^+$ -Beteiligung erfolgende Red. mit 2 Elektronensprüngen gedeutet. Die Stufenhöhe der ersten Welle in neutraler oder alkal. Pufferlsg. verläuft der Konz. direkt proportional; ihre Messung ist daher für die polarograph. Best. der Chinolin-8-carbonsäure geeignet. (J. chem. Soc. [London] 1949. 763—66. März. London, L. C. C. Norwood Techn. College.)
HENTSCHHEL. 5400

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Albert Westphal, *Über den Einfluß von Begleitsalzen auf Sublimat- und Phenolserumeiweißreaktionen*. Spurenverunreinigungen von Reagenzien können die Serumeiweißfällung mit Sublimat (TAKATA-Rk. u. Modifikationen) bzw. Phenol außerordentlich stark beeinflussen. Dasselbe gilt naturgemäß für die Modifikationen einer Rk., wenn verschied. „indifferente“ Salze dabei Verwendung finden. Na-Citrat z. B. kann in diesem Sinne schon in physiolog. Mengen wirksam sein! Da die Begleitsalze keineswegs nur Parallelverschiebungen der Werte bewirken, sondern in gewissen Grenzen das Wesen der Rk. überhaupt bestimmen, dürften sie Strukturänderungen der Eiweiße hervorrufen. Somit ist anzunehmen, daß auch der Salzgeh. des Blutes sich in gleichem Sinne auswirken kann. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 246—50. Apr. 1949. Hamburg. Bernhard-Nocht-Inst. für Schiffs- u. Tropenkrankheiten.)
SCHLOTTMANN. 5727

Hans Röttger, *Über die Bestimmung des Kreatinins und Kreatins im Harn und Serum mit der Dinitrobenzoatmethode*. Meth.: 1. Harn: 5 cm³ 12,5fach verd. Harn werden mit 2,5 n NaOH genau neutralisiert (Methylrot), mit W. auf 11 cm³ aufgefüllt. Je 10 cm³ 6%ig. Dinitrobenzoat-Lsg. u. 20%ig. Na-Acetat-Lsg. werden zugesetzt. Umschütteln, nach genau 5 Min. (von NaOH-Zugabe an gerechnet) auf 50 cm³ auffüllen, colorimetrieren (Stupho, S 57). Die Zeit vom Auffüllen bis zur Ablesung ist zu berücksichtigen. Die Werte für präformiertes Kreatinin (I) werden der angegebenen Tabelle entnommen. Für die Best. des Gesamtkreatinins (II) wird die anfängliche Harnverdünnung mit 1%ig. HCl ausgeführt u. nach 3std. Behandlung im sd. Wasserbad unter Rückfluß oder im Autoklaven bei 120° entsprechend verfahren. Kreatin = (II - I) · 1,16. — Zur Entfernung etwa störender Acetonkörper genügt 2 Min. lange Behandlung des Analysenansatzes im sd. Wasserbad mit anschließendem Abdampfen des Acetons im Vakuum bei 60°. Erforderlichenfalls Klären u. Enteiweißen des Harns mit Trichloressigsäure. — 2. Serum: 4 cm³ werden im Zentrifugenglas mit 4 cm³ W. (für I-Best.) bzw. 4 cm³ 3%ig. HCl (für II-Best.) versetzt u. mit 4 cm³ 20%ig. Trichloressigsäure enteiweißt. 9 cm³ Filtrat werden mit 2,5 n NaOH neutralisiert, mit W. auf 11 cm³ aufgefüllt. Nach Zusatz von je 5 cm³ der Dinitrobenzoat- u. der Na-Acetatlg. u. 0,5 cm³ 2,5 n NaOH wird nach genau 5 Min. auf 25 cm³ aufgefüllt u. colorimetriert. (Biochem. Z. 319. 359—69. 1949. Münster, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)
SCHLOTTMANN. 5732

Joachim Brugsch, *Ein einfaches Verfahren zur Erkennung und quantitativen Bestimmung ätherunlöslicher Harnporphyrine vom Uroporphyrintyp*. 50 cm³ Harn der 24 Stdn.-Menge werden mit 10 cm³ Eisessig versetzt u. mit 250 cm³ Ae. 45 Min. vor-

sichtig ausgeschüttelt; 2. Ausschüttelung 15 Min. mit 100 cm³ Äther. Die vereinigten Ätherextrakte werden nach Auswaschen der Essigsäure mit 5%ig. HCl ausgeschüttelt. In der HCl-Lsg. werden die ätherlöst. Porphyrine fluorimetr. bestimmt. In dem ausgeätherten Harn wird das Uroporphyrin an Bleiacetat adsorbiert u. daraus mit 25%ig. HCl auf dem Filter eluiert. Best. wie oben im gefilterten UV-Licht. Ätherunlöst. Porphyrinchromogene werden durch Kochen des Harnfiltrates nach Ansäuern mit 25%ig. HCl in Porphyrin umgewandelt u. dann wie vorst. bestimmt. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 253—55. Apr. 1949. Berlin, Charité, I. Med. Klinik.) SCHLOTTMANN. 5732

Maria Noering, *Der qualitative Porphyrinnachweis (Porphyrinschnellprobe nach Brugsch)*. Frischer, mit Eisessig angesäuerter Harn wird ausgeäthert, die Ae-Schicht wird abgetrennt u. mit HCl ausgeschüttelt. Bei Ggw. von Porphyrin Rotfluoreszenz der HCl-Schicht im UV-Licht. — Starke Porphyrin-Rk. wird gefunden bei Hepatiden, Cirrhosen, perniziöser Anämie, Lymphogranulomatose, Tuberkulose; vielfach bei malignen Tumoren, Herzerkrankungen mit entzündlichem Charakter, chron. Pb-Vergiftung. Negativer Ausfall bei Magenulcus, Nephritis, Nephrose, Bronchialasthma, Bronchitis. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 182—83. März 1949. Forst/Lausitz.) SCHLOTTMANN. 5732

J. B. Firth, *Allgemeiner Bericht über bei forensischen Untersuchungen angewandte, mikrochemische Verfahren*. Allg. Ausführungen über die Entw. der Toxikologie u. die 3 Entwicklungsphasen u. die Stellung des öffentlichen Analytikers in der forens. Wissenschaft. Ferner werden die in einigen nicht toxikolog. Fällen angewandten Verff. beschrieben. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 227. 1/4. 1949. Preston, North Western Forensic Science Labor. [Home Office]. [Orig.: engl.]) WESLEY. 5766

Paul Uhlenhuth, *Über die Entwicklung des biologischen Eiweißdifferenzierungsverfahrens im Dienste der gerichtlichen Medizin unter besonderer Berücksichtigung eigener Forschungsergebnisse*. Vf. berichtet ausführlich über seine Arbeiten auf dem Gebiet der biol. Eiweißdifferenzierung u. kennzeichnet den Weg, der ihn zur Entdeckung der forens. Blutdifferenzierung geführt hatte. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 309—48. 2/1. 1949. Freiburg/B.) BAERTICH. 5766

Gulf Oil Corp., Pittsburgh, Pa., übert. von: Otto F. Ritzmann, Tacoma Park, Md., V. St. A., *Kontrolle chemischer Reaktionen*. Ausführliche Beschreibung eines Infrarotspektrometers mit automat. dadurch in Tätigkeit gesetzten Schaltvorr. bes. zur Anwendung bei Rkk. von gasförmigen KW-stoffen. — 5 Abbildungen. (A. P. 2 462 995 vom 11/4. 1947, ausg. 1/3. 1949.) KALIX. 5064

H. Bode und H. Ludwig, *Chemisches Praktikum für Mediziner*. 8. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1948. (IX + 134 S.) DM 6,60.

Wilhelm Klemm, *Analytische Chemie*. 1.—3. Tsd. Wiesbaden: Dieterich. 1948. (326 S. m. Abb.) 8° = Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946. Bd. 29. DM 10,—.

Hermann Lux, *Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse*. 2. Aufl. Zugleich Neuaufl. des Praktikums der quantitativen anorganischen Analyse von Alfred Stock und Arthur Stähler. München: Bergmann. 1949. (VII + 183 S. m. 47 Abb.) 8° DM 8,—.

Hermann Staudinger und Werner Kern, *Anleitung zur organischen qualitativen Analyse*. 5. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (XII + 162 S.) DM 8,40.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. E. Crossley, *Absetzungen auf den äußeren Heizflächen von Dampfkesselrohren*. Vf. beschreibt anorgan. Krusten auf den äußeren Heizflächen von Dampfkesselrohren, die vielfach aus Alkalisulfaten bzw. Pyrosulfaten oder Phosphaten mit eingeschmolzener Flugasche bestehen. Zur Verringerung der Geschwindigkeit des Aufwachsens solcher Krusten empfiehlt Vf., den Heizgasen Rauche oder Ruße zuzufügen, um dadurch den Taupunkt der Gase zu senken, so daß sich Abscheidungen erst in kälteren Zonen ergeben, wo sie nicht mehr sintern. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 77—80, 98. Febr. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 5810

—, *Die Reinigung von Wärmeaustauschern*. Besprechung einer Veröffentlichung von CONNORS u. WEBER über mechan. u. chem. Reinigung von Wärmeaustauschern. (Techn. Appl. Pétrole 4. 794. April 1949.) GERHARD GÜNTHER. 5810

A. Albinsson, *Der Einfluß von Feuchtigkeit auf den Siebprozeß*. Zur Unters. des Einfl. von Feuchtigkeit auf den Siebprozeß wurden jeweils 75 g fein pulverisierter Quarz u. Feldspat (Korngröße 0,06—0,075 mm), die sich im Gleichgewicht mit Luft mit einem gewissen relativen Feuchtigkeitsgeh. befanden, 5 Min. gesiebt u. die Menge gesiebten Materials

gewogen. Trägt man diese Menge gegen die Feuchtigkeit graph. auf, so erhält man auf beiden Diagrammen ein Maximum zwischen 40—60% relative Feuchtigkeit. Die Abnahme der Durchsiebgeschwindigkeit unterhalb 40% besagt, daß die Teilchen elektr. geladen worden sind, u. die Abnahme oberhalb 60% erklärt sich durch den Beginn einer Vielfachschichtenadsorption. Die elektr. Ladung der Teilchen im trocknen Zustand konnte experimentell nachgewiesen werden durch Verdampfen einer Lsg. von ThB in dem feingepulverten Material. Auf diesem Wege wird die elektr. Ladung durch die Ionisation der Luft entfernt. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 26. Nr. 7. 1—3. Jan. 1949. Chalmers Univ. of Technology, Swedish Ind. of Silicate Research.) GOTTFRIED. 5828

G. A. Chan, *Zur Frage der Adsorption von Luft an Mineralien*. Es wurde gefunden, daß sulfid. Mineralien, die auf trockenem oder nassem Wege u. anschließend getrocknet, aufbereitet sind, gleich fest an Luftbläschen haften. Die Vorbereitung dieser Mineralien in Ggw. von W. verhindert die Möglichkeit einer Adhäsion von Bläschen am Mineral ohne Verwendung von oberflächenakt. Mitteln (Sammlern). Für die Adhäsion von Luftbläschen am Mineral ist eine Adsorptionsschicht von Luft auf der festen Phase erforderlich. Unter Flotationsbedingungen wird die Luft selektiv an der Oberfläche des zu flotierenden Minerals auf Kosten der dispergierten u. gelösten Luft unter gleichzeitiger Erniedrigung der freien Energie des Systems adsorbiert. Hydratisierte oder solvatisierte Schichten polarer Verbb., welche die Oberflächenspannung an der Grenzphase W. u. Mineral erniedrigen, verhindern die Bldg. einer adsorbierenden Luftschicht. Die Rolle des Sammlers besteht in der Bldg. von nichthydratisierenden Hüllen an der Oberfläche des zu flotierenden Minerals, wobei die Bldg. einer chem. bestimmten Sammlerschicht auf der Oberfläche der hydratisierten Mineralien mit einer Erhöhung der Oberflächenspannung an der Phasengrenze fest-flüssig verläuft u. dadurch eine Gasadsorption aus der fl. Phase zur Oberfläche des Minerals erleichtert wird. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 9. 34—37. Sept. 1948.) TROFIMOW. 5828

Henri Lawarrée, Belgien, *Herstellung säurefester Apparate (Kristallisier-, Verdampfungs-, Scheidevorrichtungen usw.)*. Die senkrechten, z. B. aus Cu oder Messing bestehenden Wände werden innen gebeizt; dann trägt man auf sie unter wasserfreien Bedingungen mittels eines Glaswollebausches einen Überzug auf, der aus einem Gemisch von $HgSO_4$, sd., konz. H_2SO_4 u. metall. Hg erzeugt wird. Leicht amalgamierbare Metalle, z. B. Pb, können auch mit ihrem Amalgam behandelt werden. Nun spült u. trocknet man die verquecksilberte Oberfläche, überzieht sie mit mehreren Schichten von Chlorkautschucklack, dem eine kleine Menge einer Lsg. von Asphalt in CS_2 zugesetzt wird, verkleidet die Wände mit feuerfestem Material u. gießt den Zwischenraum, der sich zwischen dem Mauerwerk u. der Metallwand befindet, mit Asphalt aus. Der doppelwandige Boden ist mit einer Hg-Schicht bedeckt. Kristallisiervorrichtungen enthalten ein Rührwerk, dessen Arme Stifte in das Hg tauchen lassen u. auf diese Weise stets guten Kontakt zwischen Hg u. Lsg. aufrechterhalten. — Zeichnungen. (F. P. 938 928 vom 26/12. 1946, ausg. 28/10. 1948. Belg. Priorr. 21/11. 1939 u. 25/11. 1946.) DONLE. 5815

André Denier, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Emulgieren einer Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit*. Man läßt die zu emulgierende Fl. dadurch elektr. auf, daß man sie einem Hochspannungsstrom von 30000—200000 Volt bei ca. 10^{-6} Amp. unterwirft. Zu diesem Zweck verwendet man einen Hochspannungsgenerator, der einen sich wieder aufrichtenden Strom von hoher Spannung liefert, da man einen polarisierten, der Emulsion eine stat. Ladung verleihenden Strom benötigt. Die Oberflächenspannung der Fl., die die emulgierte Fl. aufnehmen soll, wird vorzugsweise durch Zusatz von Stoffen, wie höheren Alkoholen oder Aldehyden (Geraniol, Allylalkohol, gallensauren Salzen, Seifen, sulfonierten Prodd., pflanzlichen Ölen), die mehr oder weniger oberflächenspannungsnegativ wirken, herabgesetzt. Das emulgierte Prod. befindet sich in koll. Zustand; die Dimension der Micellen reicht von ca. 5—0,1 μ . Auf diese Weise lassen sich haltbare Emulsionen von pflanzlichen oder mineral. Ölen herstellen. Auch die Emulgierung von Rahm in aufgerahmter Milch, die Bereitung von Riechstoffpräpp., Kryptogamenbekämpfungsmitteln, Heilmitteln usw. ist möglich. Man schickt z. B. die zu emulgierende Fl. durch hohle, in die andere Fl. tauchende Nadeln u. läßt sie dabei elektr. auf. — Vorrichtung. (F. P. 941 365 vom 3/2. 1947, ausg. 10/1. 1949.) DONLE. 5827

Alfons Zieren, Belgien, *Elektrische Fällung von staub- und nebelförmigen Massen*. Man verwendet als Fällungselektroden ein nichtmetall., vorzugsweise mehr oder weniger poröses Material, das an sich nicht leitet, aber durch Bespülung mit einer geeigneten Fl., durch Fällung eines Nebels oder durch Zusatz einer nichtmetall., leitenden Substanz, wie Graphit, leitend gemacht wird. Die Elektroden können wabenförmig konstruiert sein; man stellt sie z. B. durch Verkittung von gegebenenfalls hohlen Platten aus Kiesel-

gur, Bimsstein, Glaswolle usw., die auf 2 Seiten unter einem Winkel von 120° zugeschnitten sind, her. — Zeichnungen. (F. P. 940 869 vom 31/5. 1944, ausg. 27/12. 1948. Belg. Prior. 2/6. 1943.)
DONLE 5829

S. A. des Anciens Établissements Skoda à Plzen, Tschechoslowakei, *Elektrische Reinigung von Gasen bei hohen Temperaturen*. Die für die Aufladung der Staubteilchen erforderlichen Ionen werden in einer bes. Ionisieruvorr. erzeugt, die derart angeordnet ist, daß sie in genügend gekühltem, vorgereinigtem Gas oder in einem inerten anderen Gas, das keine detonierenden Mischungen gibt, arbeitet. Die ionisierten Teilchen werden durch ein geeignet gewähltes Feld in die Aufladungskammer, u. das staubhaltige Gemisch von hier in geladenem Zustand durch den Gasstrom in die Fällungskammer geführt. Die Fällungselektroden sind so angeordnet, daß zwischen ihnen keinerlei Entladung auftritt. — Zeichnungen. (F. P. 941 457 vom 11/2. 1947, ausg. 12/1. 1949. Tschech. Prior. 12/2. 1946.)
DONLE 5829

Southwick Walbridge Briggs, V. St. A., *Flüssigkeitsfilter* mit austauschbarem Filterelement, bes. zum Klären von Öl. Um einen inneren Zylinder aus perforiertem Blech ist eine schlauchförmige Wand gezogen, die sich aus einer doppelfaltigen, zickzackförmigen Folie aus Filtriermaterial zusammensetzt u. wobei die eine Faltung aus Zellstoffwatte u. die andere aus Filtrierpapier besteht. Ein äußerer Zylinder sowie oben u. unten je ein Verschlussdeckel bilden das Gehäuse. Die Fl. strömt radial von außen nach innen. — Einzelheiten s. Zeichnungen. (F. P. 941 086 vom 20/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 22/10. 1943.)
DONLE 5831

Marcel-Gaston Lecocq, Ivry-sur-Seine, Frankreich, *Haftmittel für Treibriemen*. Man schmilzt 740 g Harz, gibt 130 g Talg zu, rührt 130 g Talk ein, läßt erkalten. (F. P. 941 405 vom 6/2. 1947, ausg. 11/1. 1949.)
DONLE 5875

Hans Balcke, *Die Wärmeschutztechnik*. 2. u. 3. Aufl. Halle (Saale): Knapp. 1949. (XII + 132 S. m. 42 Abb. u. 17 Taf. 1. Text.) 8° = Kohle, Koks, Teer. Bd. 34. DM 9,40.

Karl Trutnovsky, *Dichtungen*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (60 S. m. 151 Abb.) 8° = Werkstattbücher f. Betriebsbeamte, Konstrukteure u. Facharbeiter. H. 92. DM 3,60.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

—, *Gesundheitsschutz in der Industrie. Ärzte und Techniker vergleichen ihre Beobachtungen*. Sammelbericht über systemat. Werkschutzmaßnahmen u. neuere Heilmethoden. (Chem. Age 59. 418—19; 422. 25/9. 1948.)
GRIMME 5910

Karl Bender, *Gaschutz und Wiederbelebung im Tätigkeitsbereich der Gas- und Wasserwerke*. Übersicht über die derzeitigen Geräte u. Wiederbelebungsverfahren. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 37. 1—2. Sept. 1949. Essen.)
F. SCHUSTER. 5910

H. W. Bergmann, *Berufliche Hautschädigungen durch ein Mineralöl in der Zementdachziegelfabrikation*. Als Krankheitsgrund ist das sog. Formöl anzusprechen, das zum Einölen der Blech- u. Gußeisenformen verwendet wird. Es ist ein Mineralschweröl, von dem über die Hälfte erst über 300° siedet. Die Behandlung der Schäden, die hauptsächlich an Händen u. Unterarmen auftreten, erfolgt durch Arbeitswechsel u. örtliche Behandlung mit neutralen Salbenverbänden. Auch feuchte Rivanol- oder Borwasserumschläge haben sich bewährt. Zur Prophylaxe werden ölundurchlässige Berufskleidung u. Handschuhe empfohlen. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 626—29. 15/10. 1948. Blankenburg [Harz].)
GRIMME 5910

S. Ladour, *Der Schutz der Hände gegen Hautentzündungen*. Betrachtungen über die Gefahren, denen die Hände der Arbeiter in verschied. chem. u. industriellen Betrieben ausgesetzt sind. Hinweise bzgl. zweckdienlicher Schutzmaßnahmen (Salbenbehandlung) werden gegeben. (Ind. Parfumerie 4. 51. Febr. 1949.)
ROTTER. 5910

—, *Zweck und Ausführung von Entnebelungsanlagen für Seifenbetriebe*. Der Bau von Entnebelungsanlagen aus einem Heizlüfterhitzer, einem Sauglüfter u. Zubehör wird unter Angabe von Formeln für die Berechnung der richtigen Dimensionierung der Anlagen beschrieben. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 242—43. 25/5. 1949.) OVERBECK. 5912

III. Elektrotechnik.

W. M. H. Schulze, *Temperatur- und feuchtigkeitsbeständige organische Siliciumverbindungen in ihrer Eignung für die Elektrotechnik*. Als Isolieröle, Imprägnierlacke, Preßstoffe, Leiterisolierungen, Imprägnier- u. Vergußmassen sind die Deriv. der Siloxane mit ihren Si-O-Si-Ketten elektrotechn. wichtig, die mit organ. Radikalen besetzt die Silicone bilden u. chem. wie therm. sehr beständig sind. Quarz ist als vollständig

vernetztes Siloxan, bei dem also jedes Si-Atom jeweils an 4 O-Atome gebunden ist, anzusehen. Bei fl. Siliconen sind bei genügender Reinheit DEE. von 2,76—2,82 u. Verlustfaktoren von ca. 10^{-4} bei 1 MHz gemessen worden, bei einem Siliconharz („Silicone DC 993“) solche von 2,9 bzw. $50 \cdot 10^{-4}$ bei 3 cm-Wellen. Hauptanlaß zur techn. Entw. war die höhere Wärmebeständigkeit der Silicone dank ihrem Siloxan-Gerüst u. ihre gesteigerte Feuchtigkeits- u. Witterungsbeständigkeit dank den organ. Radikalen wie Methyl, Äthyl u. anderen. Als Isolierstoffe ertragen die Silicone im Dauerbetrieb Temp. von mindestens 160° bei n. Lebensdauer, die feuchtigkeitsichere Oberflächenisolation bietet Oberflächenschutz gegen Isolationsstörungen bei trop. Feuchtigkeitsbeanspruchungen. 16 Literaturangaben. (Funk u. Ton 2. 622—32. Dez. 1948.) H. LORENZ. 5976

C. G. Garton, *Entwicklung bei den Isolierstoffen. Elektrische Forschung und Exportmarkt.* Nach einem Hinw. auf die Möglichkeiten zur Verbesserung organ. Isolierstoffe gegenüber Einfl. von extremen Temp., Feuchtigkeit u. biol. Angriffen werden von den im letzten Jahrzehnt neu entwickelten plast. Stoffen genannt *Polyäthylen*, *Terylen* (Polyäthylenterephthalat); *Polyacenaphthylen* (ähnlich dem Polystyrol; allein weniger, wohl aber als Copolymer mit Styrol geeignet), die *Silicone* u. die F enthaltenden Polymeren *P.T.F.E.* (Polytetrafluoräthylen) u. *P.C.T.F.E.* (Polychlortrifluoräthylen). Außerdem brachte die Forschung wesentliche Verbesserungen der Isolations(H)-Eigg. bekannter Stoffe. Biegsame *Polystyrolfilme* dienen als Glimmerersatz in Kondensatoren. — Die Einführung von Ca statt H in bestimmte instabile Gruppen der Cellulose liefert ein *I-Papier*. — *Stabilisatoren*, die mit dem durch noch so kleine Ströme auch in den besten Isolatoren freigesetzten naszierenden H (der gewisse I-Arten unter Bldg. leitender Stoffe angreift u. weiteres Anwachsen des Fehlerstromes bewirkt) harmlose Verb. bilden, gestatten die Herst. von Kondensatoren für trop. Bedingungen. — Die Unters. des Mechanismus der Diffusion von Wasserdampf durch feste Stoffe führte zur Verbesserung von Schutzschichten durch *Lack-* u. *Wachsfilme* u. von vakuumdichten Gehäusen. (Electr. Rev. 145. 93—96. 15/7. 1949. Electrical Res. Assoc.) KÖHN. 5976

George W. Vinal, *Die technische Gestaltung der elektrochemischen Quellen für elektrische Energie.* Zusammenfassender, allgemeinverständlicher Fortsetzungsbericht über die Wirkungsweise u. Theorie des Bleiakкумуляtors, sowie der Trockenbatterien u. der luftdepolarisierten Batterien. (Elektron Wiss. Techn. 3. 355—59. Sept. 1949. Washington.) NIEMITZ. 5984

D. A. Schklower, *Über die Beständigkeit der Ausstrahlung der Quecksilberquarzlampen PRK-2 und PRK-4.* Vf. untersucht die Veränderlichkeit der Ausstrahlung von 10 PRK-2 u. PRK-4 Quecksilberquarzlampen innerhalb ihrer Lebensdauer von 1000 Stdn., wobei jeweils nach 0, 100, 200, 400, 700 u. 1000 Stdn. die relative Strahlungsstärke im Gebiet von 240—600 μ gemessen wird. Die mit der abnehmenden Wellenlänge im UV stark abnehmende Intensität ist hauptsächlich durch die Abnahme der Durchlässigkeit der Quarzwände bedingt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 628—30. Mai 1948. Allunions-Elektrotechn. Inst.) v. FÜNER. 5988

International Standard Electric Corp. (Erfinder: V. J. de Santis), *V. St. A., Erzeugung blasenfreier Überzüge von guten elektrischen Eigenschaften auf Transformatoren u. dergleichen.* Man erzeugt die Überzüge durch Eintauchen der Gegenstände in monomeres fl. *Styrol* (I) u. Polymerisation u. beseitigt alle Ursachen, die für die Bldg. von Blasen u. inneren Spannungen verantwortlich sind, nämlich Oxydationsmittel (Luft), Feuchtigkeit usw. Die Gegenstände werden in einer Lsg. von 94,5% Toluol, 5% Bzn. u. 0,5% I mehrere Stdn. erwärmt (gereinigt) u. dann 2 Stdn. bei 135° einem Vakuum von 0,5 mm Hg ausgesetzt. — I muß durch Dest. (Kp. $145,5$ — 146°) sorgfältig von allen polymerisationswidrigen Bestandteilen, wie Hydrochinon, Benzochinon, Trinitrotoluol, Anthracen, befreit werden. Eine zweite Dest. erfolgt bei 2—3 mm Hg u. 7 — 14° ; die Dämpfe von I werden über CaCl_2 geleitet, in einem auf -5 bis -10° gekühlten Gefäß kondensiert u. die Fl. unter vermindertem Druck in eigener Atmosphäre verschlossen aufbewahrt. Sie wird mit durch Vakuumdest. gereinigten Weichmachern in folgenden Mengen gemischt: 94,9% I, 5% Monoamyl-naphthalin u. 0,1% Dibutylphthalat. — Für die Polymerisation kühlt man auf 10° , taucht die Gegenstände ein, evakuiert bis auf 5 mm Hg, bis alle Luft entwichen ist, stellt dann n. Druck her, erwärmt auf n. Temp., bringt das Gefäß in einen unter N_2 -Atmosphäre stehenden, auf 80° geheizten Ofen, steigert die Temp. nach 1 Stde. auf 120° , hält sie 24 Stdn. auf 85° , erhitzt abermals (6 $^{\circ}$ /Stde.) auf 120° u. polymerisiert in 21 Stdn. bei dieser Temp. zu Ende. Dann läßt man in 20 Stdn. langsam erkalten. — Dem reinen I können vor der Polymerisation ca. 30% Polystyrol zugesetzt werden. — Zeichnungen, Kurven. (F. P. 939108 vom 3/4. 1946, ausg. 4/11. 1948.) DONLE. 5977

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., übert. von: Charles Rossall Pye, London, England, *Isolierlack für elektrische Widerstände*. Auf das Material wird zuerst durch Tauchen in eine Lsg. von 1 kg eines Phenolformaldehydharzes, bes. von *Xylenol-Formaldehydharz* (I), in 1 Liter Methanol, eine Unterschicht aufgetragen u. 1 Stde. bei 150° getrocknet. Diese wird durch nochmaliges Tauchen oder Aufsprühen mit einer Schicht aus einem Gemisch von I, *Schellack* (II) u. einem *Glycerid von Pimarylricinolsäure* (III) überzogen. Man schm. die Harze in Mengen von I:II = 5:3 mit Zusatz von 140—220% III, bezogen auf das Gewicht von I, zusammen u. löst sie in Solventnaphtha (IV). Die Oberschicht wird 6 Stdn. bei 130° getrocknet. Man löst z. B. 2,5 kg I, 1 kg II u. 4 kg III in 9 Liter IV. (A. P. 2460103 vom 20/3. 1945, ausg. 25/1. 1949. E. Prior. 30/8. 1943.)

KALIX. 5981

A. N. Goldsmith, *Electron Tubes*, Vol. I and II, 1935 to 1948. (The Ninth and Tenth Volumes of the RCA Technical Book Series.) Princeton: RCA Review. 1949. (475, 454 S. m. Abb.) \$ 2,50 per vol.

IV. Wasser. Abwasser.

C. R. Baier, *Hydrologischer und hygienischer Lehrgang des DVGW vom 19. bis 22. Juli 1949 im Ruhrgebiet*. Einleitungsvortrag zu obigem Kurs. Definition des Begriffs „Hydrologie“, Notwendigkeit der Wasserwerksforschung u. prakt. Durchführung hinsichtlich der qualitativen Betriebsüberwachung. Möglichkeiten der Sammlung von Beobachtungsmaterial in Wasserwerken. Anforderungen an derartige Beobachtungen, um sie als zuverlässige Unterlage für die Wasserwerksforschung auswerten zu können: Zuverlässigkeit, Lückenlosigkeit, zweckmäßige Darstellung. Welche Unterss. ausgeführt werden sollen, kann nur von Fall zu Fall entschieden werden; gleiches gilt für die zweckmäßigen Untersuchungsmethoden. (Dtseh. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 36. 6—8. August 1949. Dortmund.)

F. SCHUSTER. 6012

Jozef Rynarzewski, *Einfluß von Wässern verschiedener Herkunft auf die Güte des Leitungswassers*. (Gaz, Woda Techn. sanit. 22. 308—15. Okt. 1948.)

Robert Stumper, *Physiko-chemische Betrachtungen über die Reaktionen bei der Wasserreinigung durch Fällung*. An dem klass. Beispiel der Enthärtung von W. durch Ausfällung der Ca-Ionen als CaCO₃ werden die einzelnen physiko-chem. Stadien besprochen: chem. Rk., Übersättigung, Keimbldg., Bldg. koll. Carbonatteilchen, Bldg. des krist. Nd., Filtration. In der Praxis hat man zur Verkürzung der Dauer des Gesamtvorganges folgende Mittel: chem. Mittel (Vergrößerung der Konz. des Fällmittels), therm. Mittel (Temperaturerhöhung), mechan. Mittel (Wasserbewegung, Schnellfiltration), physiko-chem. Mittel (Ausflockung der Keime durch Zusätze), elektr. Mittel (Ausflockung mit Hilfe des elektr. Stroms). (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 29. 188—192. August 1949. Luxembourg.)

F. SCHUSTER. 6014

F. Hagen, *Wasserenthärtung in der Färberei*. Nach einigen einleitenden Ausführungen über die wirtschaftliche Bedeutung der Wasserenthärtung in der Färberei, geht Vf. auf einige für die obigen Zwecke bes. geeignete Enthärtungsverf. ein, deren Arbeitsweisen u. Vorteile beschrieben werden. Die hier gemachten Hinweise sind bes. für den Praktiker von Interesse. (Textil-Praxis 4. 516—17. Okt. 1949.)

P. ECKERT. 6014

E. Lehmann, *Kesselsteinverhütung und -beseitigung*. Sehr kurz u. allg. gehaltene Zusammenfassung über Kesselspeisewasserpflge. (Seifen-Ocle-Fette-Wachse 75. 294—95. 22/6. 1949.)

ULRICH. 6020

C. C. Ruchhoff, O. R. Placak, John F. Kachmar und C. E. Calbert, *Änderungen in den Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffzehrung von Abwasserverdünnungen*. Die Beurteilung des Abwassers u. der Verschmutzung von Flüssen basierte bisher auf der Best. der 5-tägigen Sauerstoffzehrung unter Zugrundelegung einer Reaktionskonstante von 0,1 u. auf der Annahme, daß die Zehrung der Stärke des Abwassers proportional ist. An 59 Proben verschied. Herkunft ergaben sich in 10-tägigen Versuchsreihen k-Werte zwischen 0,04 u. 0,29, bei einem Mittelwert von 0,149. Die Schwankungen des k-Wertes waren unabhängig von der Herkunft des Abwassers; höhere Abwasserkonz. ergab im Durchschnitt höheren k-Wert. Die Schwankungen waren größer in hohen Verdünnungen. Am gleichen Abw. ergaben sich Schwankungen, wenn die dem Nitrit-N entsprechende Zehrung über der Fehlergrenze lag. Die Schwankungen der k-Werte hängen anscheinend mit der Bldg. kleiner Nitritmengen nach 3-tägigem Bebrüten zusammen, die früher u. häufiger bei hoher Verdünnung auftritt. Die Annahme einer scharfen Abgrenzung des C-Abbaues gegenüber der Nitrifizierung bedarf weiterer Aufklärung. Die Verwendung geeigneter Blindproben führt zu Irrtümern u. soll unterbleiben. Bei allen Verss. zur Ermittlung des k-Wertes soll O₂ u. Nitrit ermittelt werden. (Ind. Engng. Chem. 40. 1290—95. Juli 1948. Cincinnati, O., U. S. Public Health Service.)

MANZ. 6036

A. Kaef, *Untersuchung und Beurteilung des Abwassers*. Zusammenfassende krit. Darst. der bei der Unters. u. Beurteilung des Abw. zu beachtenden Gesichtspunkte (Ortsbesichtigung u. Probeentnahme, Unters., Auswertung u. Beurteilung der Analyseergebnisse). Eingehende Besprechung der Verf. zur Ermittlung der Fäulnisfähigkeit, des „biochem. Sauerstoffbedarfes“, der Keimzahlbestimmung. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 169—170. Aug. 1948.) TAUFEL. 6068

August F. Meyer, Fritz Langbein und Hellmuth Möhle, Trinkwasser und Abwasser in Stichwörtern. Mit einem Anh.: Die wichtigsten fremdsprachlichen Fachausdrücke. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (IV + 487 S.) 8° DM 24,—.

V. Anorganische Industrie.

W. H. Dyson, *Drei Bemerkungen zum Bleikammersystem für die Herstellung von Schwefelsäure mit besonderem Hinweis auf die Bleikorrosion*. Vf. berechnet aus therm. Daten die Kapazität verschied. gestalteter Bleikammeranlagen. Wegen des hohen Preises von Blei u. der relativen Unwirksamkeit von Luft- u. Wasserkühlung schlägt Vf. die Entw. eines Syst. der Kühlung durch innere Versprühung von Säure vor. Des weiteren konnte Vf. durch Anbringung gewisser Einbauten an der Bleikammer zeigen, daß in der Kammer grundsätzlich 2 Arten von Säure gebildet werden. Ca. 75% der Gesamtproduktion ist Säure mit ca. 60% SO₂ vom Boden der Kammer, ca. 25% der Säure wird an den Seitenwänden gebildet u. enthält nur ca. 45% SO₂. Schließlich konnte durch Vgl. zweier Anlagen wahrscheinlich gemacht werden, daß Blei bes. im Temperaturbereich 50—60° korrosionsanfällig ist. Vf. führt dies auf die Ausbildg. schlecht an der Kammerwand haftender PbSO₄-Filme in diesem Temperaturbereich zurück. (J. South African chem. Inst. [N. S.] 1. 15—22. Juni 1948. Ümbogintwini, Natal.) GERHARD GÜNTHER. 6088

—, *Vielseitigkeit des Kohlenstoffs. Eigenschaften einiger Graphitarten*. Berichtet wird über die vielseitige Verwendung der verschied. Modifikationen des Kohlenstoffs: als Diamant (75% für industrielle Zwecke), als Graphit (als Schmiermittel u. für Elektrotechnik), als amorpher Kohlenstoff (Hauptverbraucher Gummiindustrie). Folgende Eigg. bedingen seine industrielle Verwendung: feuerbeständig (C hat keinen F.), chem. Widerstandsfähigkeit gegen alles außer Oxydationsmitteln, kleiner Ausdehnungskoeff., gute Wärmeleitfähigkeit (beim Graphit die höchste aller Nichtmetalle), gute elektr. Leitfähigkeit. (Chem. Age 60. 155—56. 22/1. 1949.) ROTH. 6108

N. Koschkin, *Neues Verfahren zur Darstellung flüssiger Kohlensäure*. Statt CO₂ in Gasform zu komprimieren, kann man mit geringerem Energieaufwand (10000—11000 cal/kg fl. CO₂) auskommen, wenn man die Rauchgase in einen Absorber eintreten läßt, in dem CO₂ durch K₂CO₃ (oder Na₂CO₃)-Lsg. absorbiert wird; die mit CO₂ angereicherte Lsg. wird mit einer Hochdruckpumpe einem Generator zugeführt, in dem ein dem Kondensationsdruck der CO₂ entsprechender Druck (50—60 at) aufrechterhalten u. durch Erhitzen der Lsg. auf 270—280° die CO₂ ausgetrieben wird; in einem Kondensator erfolgt die Verflüssigung. Die Lsg. kehrt, nach Ausnutzung mechan. Energie, auf 50—60° abgekühlt zum Absorber zurück. Der Kohleverbrauch des Verf. beträgt nur 0,7—0,8 kg je kg CO₂. Zur Erläuterung des Verf. wird ein Enthalpiekonzentrationsdiagramm mitgeteilt. (Холодильная Техника [Kälte-Techn.] 20. Nr. 3. 69—70. Juli/Sept. 1948.) R. K. MÜLLER. 6108

* N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, *Herstellung von Chloriten aus Chlordioxyd*. Gasförmiges ClO₂ wird mit der 4fachen Menge Luft gemischt u. in eine wss. alkal. Lsg. eingeleitet, die als Reduktionsmittel NH₃ oder Verb. mit einer NH₂- oder CN-Gruppe enthält. (E. P. 603338, ausg. 14/1. 1948.) KALIX. 6095

Matériel Téléphonique (S. A.) (Erfinder: Henri Figour), Frankreich, *Herstellung von Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure und ihren Salzen, besonders BaN₃*. Man erwärmt eine Lsg. von NaN₃ auf 40—45°, läßt unter Rühren u. Einleiten eines inerten Gases, wie Luft oder N₂, verd. H₂SO₄ zutropfen, kondensiert frei werdende HN₃ am absteigenden Kühler u. rührt sie in einen Kolben ein, der W., Barytw. o. dgl. enthält. Soll BaN₃ gewonnen werden, so neutralisiert man am Schluß die Lsg. sorgfältig mit Barytw., filtriert u. läßt kristallisieren. — Zeichnung. (E. P. 938720 vom 26/10. 1946, ausg. 22/10. 1948.) DONLE. 6097

Herbert Hans Greger, V. St. A., *Herstellung wasserlöslicher, bei gewöhnlicher Temperatur fester Al-Phosphate*. Man stellt 2 getrennte Dispersionen u. zwar die einer Al-Verb. (Hydrat) u. eine H₂PO₄-Dispersion in nicht wss., fl. Medium her u. mischt sie, wobei in dem Gemisch das Verhältnis von Al zu PO₄ zwischen 1 Al:3 PO₄ bis 2 Al:3 PO₄ liegen soll. Ein Dispergiermittel kann zugesetzt werden. Der Wassergeh. der Prodd. u. die Temp. werden überwacht. Für die Herst. der Dispersionen verwendet man z. B. leichte KW-

stoffe. — Die Zus. der Prodd. liegt zwischen der von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ u. $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$. — Z. B. zerkleinert man 1 Mol. (156 g) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u. dispergiert es in 2–3 Liter Erdöl. Ferner werden 3 Moll. (426 g) P_2O_5 in der gleichen Menge KW-stoff dispergiert. Dann verrührt man beide Dispersionen, bis Agglomerierung eintritt, u. setzt 54 g W. zu, das sich mit dem Prod. bindet. — Weitere Beispiele, die die Herst. von Salzen anderer Zus. u. kontinuierliche Arbeitsweise usw. erläutern. — Diagramm. (F. P. 941079 vom 18/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 13/7. 1943.) DONLE. 6103

VI. Silicatechemie. Baustoffe.

B. G. Skramtajew, Sulfatbeständigkeit des Zementes bei wechselnden Bedingungen.

Die Zers. von Zement unter wechselnden Bedingungen, bei sich wiederholendem Austrocknen u. in Berührung kommen mit Sulfatlsgg., verläuft bedeutend schneller als bei gewöhnlicher Sättigung von Versuchskörpern mit Sulfatlösungen. Die Sulfatbeständigkeit von Portlandzementen mit 30% Kieselgurzusatz ist bedeutend niedriger als bei reinem Portlandzement. Die Beständigkeit von kieselgurhaltigen Zementen wird durch Zusätze von akt. hydraul. Stoffen u. plastifizierenden Substanzen in Mengen von 0,25% wie Holzpech, Vinsol oder Sulfitablauge erhöht. Die Prüfung auf Seewasserbeständigkeit wurde mit MgSO_4 -Lsg. durchgeführt. Die Abnahme der Sulfatbeständigkeit bei wechselnden Bedingungen wird durch den erhöhten Wasserverbrauch des Zementes erklärt, der eine Abnahme der D. des Betons zur Folge hat. (Цемент [Zement] 14. Nr. 5. 18–20. Sept./Okt. 1948.) TROFIMOW. 6222

A. Hummel und K. Charisius, Beton aus Kalksandsteintrümmern. Die Eigg. der Betone mit aus städt. Trümmern zur Verfügung stehendem Kalksandsteinsplitt sind etwas ungünstiger als jene der früher untersuchten Ziegelsplitt-Betonmischungen bes. in der Beziehung Raumgewicht zu Druckfestigkeit. Zur Verwendung im Stahlbetonbau ist Kalksandsteinsplitt-Beton nicht zu empfehlen, wohl aber, nach Vornahme von Eignungsverss. über das Raumgewicht, für Schüttbetonwände. (Bauwirtschaft Ausg. A 1949. Mitt. dtsh. Studienges. Trümmerverwert. Mitt. 21. 149–53. Juli.) STEINER. 6224

Carl Hoffmeister, Untersuchung von Bautrümmern. Zwecks Trümmerzerlegung wurde die Bearbeitungsprobe an der Luft getrocknet u. in Körner über u. unter 40 mm getrennt. Das Gut über 40 mm wurde auf Prüfsieben von 40, 60, 80 u. 100 mm Durchmesser u. ganze Steine abgesiebt. Die verschied. Körnungen wurden jede für sich durch Klauben zerlegt (A in Bauwertstoffe, wie Ziegel, Naturstein, Betonbruch, Zementmörtel, Schwemmstein, B in sonstige Wertstoffe, wie Ni-Metalle, Eisen, Glas, Asphalt, Holz, Kohle u. C in Schad- u. unerwünschte Stoffe, wie Gips, Chemikalien, Feuerungsrückstände, Lehm.) Z. B. wurde ein Stoffaufbau der rohen Bautrümmer aus ganzen Steinen (1,75 [Gew.-%] Ziegelstein u. 15,27 Sandstein), Bruch > 40 mm (18,48 Ziegelstein u. 0,95 keram. Scherben, 11,23 Sandstein, 0,07 Schiefer, 0,08 Schwemmstein, 9,95 Schwerbeton, 0,03 Schlackenbeton, 0,51 Terrazzo) gefunden. Damit ergab sich eine Summe der brauchbaren Bauwertstoffe > 40 mm von 43,30 Gew.-%. Außerdem fand sich an sonstigen Wertstoffen 0,17 (Gew.-%) Ni-Metall, 2,28 Eisen, 0,19 Glas, 0,18 Holz. An unerwünschten Stoffen wurden 0,07 Gipsmörtel, 0,65 Kalkmörtel u. 0,03 Schlacke festgestellt. Wegen Gefahr der Gipsverseuchung wurde durch chem. Analyse für alle Prodd. die SO_2 -Analyse durchgeführt (an brauchbarem zementgebundenem Trümmergestein < 1%). Proben der Bauwertstoffe wurden durch n. Backenbrecher zerkleinert, u. es wurden Siebkurven aufgestellt. Zum Vgl. wurde unter gleichen Umständen Naturgestein zerkleinert u. die entsprechende Siebkurve herangezogen. (Bauwirtschaft 1948. Mitt. dtsh. Studienges. Trümmerverwert. Mitt. 6. 25–28. April.) BEWERSDORF. 6228

Kurt Sperling, Unterhaltung bituminöser Straßendecken. Als Bindemittel stehen zur Verfügung: Bindemittel 49, Heißbindemittel 49, halbstarile Emulsion Colas H u. Webas H sowie Kaltteer; als Gesteinsbaustoffe können Hartbasalt-, Melaphyr- u. Kalksteinsplitt verwendet werden. Die Beseitigung der Beschädigungen ist verschied., je nach dem es sich um Oberflächenschäden in Form von Rissen oder um flache oder größere Schlaglöcher handelt. Nähere Einzelheiten hierüber werden angeführt. (Straßen- u. Tiefbau 1949. 141–42. Mai.) STEINER. 6230

Rune Hedin, Colorimetrische Methoden zur Schnellanalyse von Silicaten. Kurze Beschreibung des im schwed. Forschungsinstitut für Zement u. Beton benutzten lichtelektr. Differentialcolorimeters für die Schnellbest. von SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , Na_2O u. K_2O . (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C. 1948. 317–18. Nov. 1948.) HENTSCHEL. 6240

W. T. Illiminskaja, Zur Frage der Fluorbestimmung im Rohstoff und der fertigen Produktion der Zementindustrie. Es wird eine einfache Schnellmeth. zur Best. von CaF_2 ,

in Flußspat vorgeschlagen. Die Bestimmungsdauer beträgt 50–60 Minuten. — 0,1 g Flußspat werden in 50 cm³ mit 1–3 Tropfen HCl angesäuerter 5% ig. AlCl₃-Lsg. oder mit 1–3 Tropfen HNO₃ angesäuerter 5% ig. Al(NO₃)₃-Lsg. durch Erwärmen gelöst. Die Lsg. wird mit W. auf 100–120 cm³ verd., 1–1,5 g Weinsäure u. 1,5–2,0 g Oxalsäure zugesetzt, zum Sieden erhitzt u. tropfenweise konz. NH₄OH zugegeben. Das gefällte Ca-Oxalat wird abfiltriert, mit W. gewaschen, in 5%-ig. H₂SO₄ gelöst u. bei 70° mit 0,1 n KMnO₄ titriert. (Zement [Zement] 14. Nr. 6. 21–22. Nov./Dez. 1948.) TROFIMOW. 6252

Titanium Alloy Manufacturing Co., Eugène Wainer und Harold D. Prior, V. St. A., Herstellung feuerfester, auf Zr-Grundlage beruhender Massen für das slip casting- u. das slop molding-Verf., die geringere als bisher erwünschte Mengen an Oxalsäure u. Na₄P₂O₇ enthalten, gek. durch den Zusatz einer gewissen Menge an freiem SiO₂. SiO₂ kann auch als Verunreinigung in den Zr-Mineralien vorliegen. Zus.: 0,010–0,014 (Gewichtsteile) Na-Silicofluorid, 0,4–0,6 Ca-Zr-Silicat, 0,007–0,009 Oxalsäure, 0,015–0,019 Na₄P₂O₇, 0,015–0,019 Portlandzement, 1,7–2,3 SiO₂. (F. P. 941123 vom 20/12. 1945, ausg. 3/1. 1949. A. Prior. 2/12. 1940.) DONLE. 6219

Briggs Filtration Co., Herbert Hans Greger und John Joseph Reimer, V. St. A., Herstellung plastischer, feuerfester Stoffe, die bei Trocknung an der Luft große mechan. Festigkeit aufweisen, Tonerde, ein Füllmittel u. ein Bindemittel enthalten u. dad. gek. sind, daß die Teilchen des Füllstoffes mit einer Lsg. eines Al-Phosphatbindemittels überzogen, die Überzugsschicht getrocknet u. das trockene Material mit dem Füllmittel gemischt werden. Die Prodd. schrumpfen während des Trocknens u. Brennens minimal u. zeichnen sich auch nach dem Brennen durch ungewöhnliche mechan. Festigkeit aus. — Die Al-Phosphate gehören zum koll. Typ, sind aber in W. lösl.; bes. eignen sich Sesquialuminiumphosphat (I) oder Stoffe, in denen 1–1,75 Al₂O₃ auf 6 Mol. Phosphorsäure treffen. — Beispiel für die Zus.: 45 (Teile) Tonerdeschamotte (Korngröße: zwischen 1,6 u. 8 Maschen/cm), 2,51 calcinierter Cyanit (zwischen 14 u. 19), 2,73 calcinierter Cyanit (zwischen 19 u. 40), 19,1 calcinierter Cyanit (Korn > 40 Maschen), 7,61 Kentucky-Tonerde Nr. 4, 7, 82 I, 10 Wasser. — Salze, wie Al- oder NH₄-Chlorid, -Sulfat oder -Nitrat, können zugefügt werden u. erleichtern die Dispergierung des festen Phosphats in Wasser. Mitunter benützt man auch organ. Zusätze, z. B. Proteine, Kohlenhydrate, Polyamine. — Die Prodd. können in feuchter, plast. Form oder auch als trockene Pulver fabriziert werden. Getrocknet wird bei n. Temp. oder bis 150°, gebrannt z. B. bei 1500°. — Ein geringer Zusatz eines Netzmittels wirkt sich günstig auf die mechan. Eigg. aus. — Weitere Einzelheiten; Vergleichsverss.; Beispiele; tabellar. Zusammenstellung. (F. P. 941088 vom 20/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 15/11. 1943.) DONLE. 6219

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, und Eugene C. Rochow, V. St. A., Herstellung von Schleifkörpern, gek. durch die Verwendung von durch KW-stoffreste substituierten Siliconen als Bindemittel für die Schleifkörner. Man bevorzugt Silicone, die im Durchschnitt ½–1½ KW-stoffgruppen pro Si-Atom enthalten. — Z. B. werden 40 (Teile) Al₂O₃-Schleifkörner (Sieb 280) u. 10 einer 80% ig. Lsg. von Methylphenylsilicon in Toluol innig gemischt, die M. 18 Stdn. auf 100° erhitzt, in einer kalten Form unter einem Druck von 70 kg/cm² zu einer Scheibe von 50 mm Durchmesser gepreßt, die Scheibe 2 Stdn. bei 100°, 2 Stdn. bei 150°, 180 Stdn. bei 200° u. 24 Stdn. bei 300° gehärtet. — Weitere Beispiele. (F. P. 942 219 vom 21./2. 1947, ausg. 2/2. 1949. A. Prior. 5/3. 1946.) DONLE. 6239

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

H. Kuron, Fragen der Kalkung von stark verarmten Böden. VI. behandelt bes. die chem. Erscheinungsformen, wie das sorptiv gebundene Ca-Ion, das schwerlös. CaCO₃ u. die in der Bodenslg. lösl. Neutralsalze (Sulfat, Nitrat usw.). Je nach Kalkzustand des Bodens ist eine „Erhaltung“- bzw. „Gesundungskalkung“ erforderlich. Eine gute Wrkg. ist nur bei eingehender Durchmischung des Kalkes mit dem Boden gewährleistet. Auf schweren u. feuchten Böden sind Brannt- oder Ätzkalk dem zusammenballenden Scheideschlamm u. Mergel vorzuziehen. Die entkalkten Kolloide des Unterbodens erhalten das Ca nur durch die Sickerwässer. (Dtsch. Landwirtschaft. 2. 151–53. Okt. 1948. Osterburg.) HANNEMANN. 6304

A. H. Burgess, Die Ernährung des Hopfens. Der Nährstoffbedarf u. die in Kent (England) übliche Düngeranwendung bei Hopfen werden besprochen. Der optimale p_n-Wert scheint bei 6,5–7,0 zu liegen. Mg-Mangel macht sich erst in späterer Jahreszeit an den Blättern in Form einer zunächst intervenalen Chlorose bemerkbar, die dann in eine braune Nekrose übergeht. Mg-Mangel wirkt sich bes. verstärkt bei Kali-Überschuß im Boden aus. (J. Inc. Brewers' Guild 35. 346–52. Sept. 1949.) RABUS. 6308

Thomas Swarbrick, *Die Anwendung der Wissenschaft bei der modernen Fruchtkultur*. Die Schädlingsbekämpfung großer feldmäßiger Fruchtkulturen, neuerdings sogar vom Flugzeug aus, wird eingehend beschrieben. (J. Roy. Soc. Arts 97. 361—79. 22/4. 1949.) GRIMME. 6312

Karl Warmbrunn, *Ergebnisse eines Großversuches gegen *Athalia colibri**. Die Versuche wurden durchgeführt, da über die Wirksamkeit der im Handel befindlichen Mittel gegen die Rübenblattwespe widersprechende Meldungen vorliegen. Es versagten DDT, Hexamittel u. Arsenale. Spritzwiton ergab 70—80% Abtötung. Bewährt hat sich E 605. Die verwendeten Konz. von 0,01% bzw. 20 kg/ha genügten jedoch nicht. Erst die verdoppelten Einheiten führten zu voller Abtötung. (Anz. Schädlingskunde 22. 72. Mai 1949. Stuttgart, Pflanzenschutz-Inst.) LÜPNITZ. 6312

Paul Sörgel, *Beobachtungen nach Anwendung von E 605 f und einem Hexa-Präparat bei „Italiener Zwetsche“*. Einjährige Beobachtungen 1948. Die Überprüfung der Versuchsbäume erstreckt sich auf: Rote Spinne (Paratetranychus pilosus C. et F.), Pflaumenwickler (Grapholitha funebrana Fr.), Pflaumensägewespe (Haplocampa minuta Christ u. Haplocampa flava L). Nach Anwendung von Vorblütespritzung, 1. u. 2. Nachblütespritzung zeigte sich E 605 f gegenüber einem im Handel befindlichen Hexachlorcyclohexan-Präp. überlegen. Ungünstige Geschmacksbeeinflussung trat bei E 605 f nicht auf, bei Hexa etwas. Laubverbrennungen traten bei beiden Substanzen nicht auf, in der Nähe befindliche Bienenvölker wurden nicht geschädigt (Anz. Schädlingskunde 22. 70—71. Mai 1949. Weißenstephan, Staatl. Lehr- u. Forschungsanst. f. Gartenbau.) LÜPNITZ. 6312

Gg. Ihsen, *Eine neue Methode der Bekämpfung des Fichtenborkenkäfers*. Zur Bekämpfung der Borkenkäfer versagten häufig die sonst bewährten Fraß-, Berührungs- u. Atemgifte wie Kalkarsen, DDT- u. Hexamittel, Dinitrokresole infolge äußerer Faktoren. Olige Mittel haben harzlösende Eig. u. größere Tiefenwrkg. als wss. Suspensionen; am geeignetsten ist Dieselloil wegen seiner schnellen Abtötungskraft, guter Tiefen-, Atem- u. Berührungsgiftwrkg. infolge Erstickung der Käfer, auch noch ein halbes Jahr nach Aufbringung. Mischungen mit Kalkarsen, DDT- oder Hexamitteln fördern den Absterbeprozess nicht. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 3. 211—14. 1/7. 1949. Blankenburg/Harz.) DÖHRING. 6312

Sophia Roegner-Aust, *Die Wirkung von Gesarol auf Fische*. Bei forstlichen Großverstäubungen im Walde mit Gesarol in den bis jetzt gebräuchlichen Mengen von 50 bis 70 kg/ha können sowohl bei stehenden als auch bei fließenden Gewässern hinsichtlich direkter Schädigungen für den Fischbestand keine ernsthaften Bedenken geltend gemacht werden; obwohl Gesarol für Fische ein starkes Gift ist, kommt es unter normalen Bedingungen weder zu der für eine Schädigung erforderlichen Konz. noch Einwirkungs-dauer. (Allg. Fischerei-Ztg. 74. 160—64. 1/5. 1949. München, Bayer. Biolog. Versuchsanstalt.) KNOBLAUCH. 6312

Rolf Hübner, *Praktikum der landwirtschaftlichen Samenkunde*. 2., unveränd. Aufl. Wolfenbüttel, Hannover; Wolfenbütteler Verl.-Anst. 1949. (128 S.) 8° = Bücher der Mathematik und Naturwissenschaften. DM 5,—.

Rolf Hübner, *Praktikum der landwirtschaftlichen Pflanzenkunde*. Wolfenbüttel: Wolfenbütteler Verl.-Anst. 1949. (176 S.) 8° = Bücher der Mathematik und der Naturwissenschaften. DM 6,—.

K. Mehlich, *Die Anwendung der Schädlingsbekämpfungsmittel in der gärtnerischen Praxis*. Friedsdorfer Hefte, Heft 17. 2. Aufl. Bad Oeynhausen: A. Lutzeyer. 1949. (115 S.) DM 3,60.

Bernhard Rademacher, *Krankheiten und Schädlinge im Acker- und Feldgemüsebau, ihre Erkennung und Bekämpfung*. Stuttgart, z. Z. Ludwigsburg: Ulmer. 1949. (182 S. m. 93 Abb.) 8° = Schriften über neuzeitl. Landbau. Bd. 12. DM 6,50.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

W. G. Scott, *Walzenguß*. Vf. beschreibt die Herst. von glatten u. kalibrierten Hartgußwalzen aus Eisen u. Stahl, auch aus kalterblasenem Roheisen. Das Eisen wird meist im sauren Herdofen erschmolzen, der, um schweren Schrott zu chargieren, ein abhebbares Gewölbe besitzen kann. Es enthält 2,8—2,9 (%) C, 0,26—0,28 Mn, 0,6—0,75 Si, 0,4 bis 0,45 P u. 0,07—0,08 S, sowie gegebenenfalls zur Erhöhung der Härte Legierungselemente, wie Ni, Mn, Mo oder Cr. Der Guß soll rasch vor sich gehen. Fehlerfreie Abkühlungsbedingungen werden durch Erhitzung des Kopfes mittels des elektr. Lichtbogens erreicht. Auf die Vermeidung innerer Wärmerisse wird bes. eingegangen. Auch die Herst. von Hohlguß wird erwähnt. Härte u. Verschleißfestigkeit werden durch eine abschließende Wärmebehandlung geregelt. (Blast Furnace Steel Plant 37. 447—51. 476. April; 550—52. Mai 1949.) HAUG. 6382

John Howe Hall, Stahl-Schleuderguß. Umfassende Übersicht über das gesamte Gebiet. (Foundry 76. Nr. 8. 76—77. 176—98. Aug.; Nr. 9. 74—77. 228—38. Sept.; Nr. 10. 88—91. 183—98. Okt. 1948.) KRÄMER. 6382

S. T. Jazwinski, Drucktrichter an Gußstücken. Durch den Trichter wird das fl. Metall tangential in eine Saugmassel eingeführt, die mit dem Stück in Verb. steht. Die Saugmassel hat zylindr. Form u. ist oben durch eine Kugelkappe begrenzt. In die Kugelkappe ragt ein in einem Kern gehaltener Draht hinein, der an seinem vorderen Ende eine topfförmige Kappe trägt, die mit einem Deckel verschlossen ist. Diese Patrone besteht aus feuerfesten Stoffen, die die Rk. verzögern, gasabspaltenden Stoffen, z. B. CaCO_3 u. exothermen Materialien, die den Werkstoff in der Saugmassel möglichst lange fl. halten sollen. Wenn eine bestimmte Temp. in der Patrone erreicht ist, werden Gase abgegeben u. durch den Druck das fl. Metall in allen Richtungen unter Druck gesetzt. Um zu verhindern, daß fl. Metall aus dem Gießtrichter herausgedrückt wird, wurde ein Anschnitt zur Saugmassel entwickelt, der sich durch eine Art Ventilkörper aus feuerfestem Stoff nach dem Füllen der Form schließt u. das Zurückdrücken des Metalls verhindert. Das Verf. ist in zahlreichen Abbildungen dargestellt. (Amer. Foundryman 13. Nr. 5. 75—80. Mai 1948. Sheffield, Ala., Iron and Steel Co.) KRÄMER. 6382

Joseph M. Nixon, Anschnitte und Saugtrichter für Messing- und Bronze-Guß. Neben Art u. Dimensionierung der Anschnitte werden übliche Formen der Saugtrichter einschließlich atmosphär. Trichter in Abbildungen dargestellt u. an prakt. vorkommenden Gußstücken die Fragen erläutert, die zur Erzeugung eines einwandfreien, porenfreien Gusses zu lösen waren. (Fonderie 1949. 1465—77. Febr.) KRÄMER. 6382

Henry Gernelle, Gußstücke für Zementmühlen. Einführung in die speziellen Betriebsbedingungen u. Verschleißvorgänge. Das völlige Fehlen von Graphit im Gefüge ist anzustreben, höchstens jedoch 0,05% graphit. C zuzulassen. Wird weißes Eisen unlegiert verwendet, liegt die Zus. bei 2,5—3,0 (%) C, 0,05 maximal Graphit, 0,4—0,6 Si, 0,4 bis 0,6 Mn, bis 0,2 P. Brinellhärte 375—475. Kokillenguß liegt zwischen 425—500 Brinell u. zeigt besseres Betriebsverh., erfordert jedoch kostspielige Formeinrichtungen. Durch Legierungselemente kann die perlit. Grundmasse in Martensit überführt werden. Bei gleicher Zus., jedoch Zusätzen von 4,5 (%) Ni u. 2 Cr liegt die Härte bei 525—650 Brinell. 4std. Glühen bei 205° ergibt bei gleichbleibender Härte eine Erhöhung der Biege- u. Zugfestigkeit um ca. 50%. Das legierte Material zeigt gegen Kokille gegossen starke Erhöhung der Härtetiefe, was bei Verschleiß unterliegenden Kugeln u. Auskleidungen von Mühlen von großer Bedeutung ist. Bei 3,08 (%) C, 0,57 Si, 0,40 Mn, 4,36 Ni u. 1,3 Cr ergab sich an der abgeschreckten Fläche 725 Brinell, in 90 mm Entfernung noch 578 Brinell. In Tabellenform ist für verschied. Dimensionen u. Mineralien das Betriebsverh. von Mn-Hartstahl, martensit. Hartguß u. n. Hartguß gegenübergestellt. (Fonderie 1949. 1521—24. März.) KRÄMER. 6404

Willy Oelsen, Zur Thermodynamik der Eisenlegierungen. Man kann die Gleichgewichte Fe-reicher Legierungen mit Hilfe einfacher thermodynam. Beziehungen rechner. erfassen. Diese rechner. Synth. gründet sich auf die Eigg. des reinen Fe, verwendet sodann nur wenige Ergebnisse der betreffenden Zweistofflegierungen, aus denen der nächste Schritt zu den Dreistofflegierungen führt, u. so fort. Erörtert werden bes. die Umwandlungswärme des reinen Fe beim A_4 -Punkt u. die Mischungswärme als Kennzeichen für den Typ des betreffenden Schaubildes. An Beispielen wird die Arbeitsweise erläutert. Behandelt werden Beispiele von Legierungen mit abgeschnürtem γ -Gebiet, Legierungen mit erweitertem γ -Gebiet (Fe-Ni, Fe-C, Fe-Cu) u. Fe-reiche Dreistofflegierungen (Fe-Si-C, Fe-P-C, Fe-Ti-C, Fe-V-C u. Fe-Nb-C). — Diskussion. (Stahl u. Eisen 69. 468—75. 7/7. 1949. Clausthal, Bergakademie, Inst. für Eisenhüttenkunde u. Gießereiwesens.) HABEL. 6410

Helmut Krainer und Roland Mitsche, Beitrag zur Kenntnis der Carbide in vanadinlegierten Schnellarbeitsstählen. Es wurden röntgenograph. Feingefügeunters. an geglühten Stäben u. an ausgesonderten Carbiden von 4 Schnellarbeitsstählen mit ca. 1 (%) C, 4 Cr, 0 oder 2,5 Mo, 1,7—4,25 V u. 1,3—10,5 W durchgeführt. Die Feingefügeaufnahmen ergaben, daß bei V-Gehh. über 2% neben dem bekannten Fe-W-Carbid $\text{Fe}_3\text{W}_2\text{C}$ bzw. $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ ein V-Carbid (V_3C , VC) in einer mit dem V-Geh. wachsenden Menge auftritt. Bei Stählen mit 1—2 V ist zwar der röntgenograph. Nachw. von V-Carbid nicht geglückt. Doch ist auch bei diesen Stählen das Vorhandensein von V-Carbid neben dem Schnellstahls-carbid sehr wahrscheinlich; Vff. nehmen an, daß der mengenmäßige Anteil hierbei für den röntgenograph. Nachw. wohl zu gering ist. Beim Stahl mit 2,5 Mo, 2,85 V u. 1,3 W überwiegt das V-Carbid; offenbar vermag dieses Carbid W- u. Mo-Carbid zu lösen. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 197—98. Mai/Juni 1949. Kapfenberg bzw. Leoben, Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., A. G.) HABEL. 6410

W. Barr, *Einige neue Erkenntnisse bei Stählen für Schweißkonstruktionen*. Besprochen wird die Härtesteigerung in der Übergangszone einer Schweißnaht, wodurch der C-Geh. der Stähle auf maximal 0,25% begrenzt wird. Der einfachste Stahl ist *British Standard 968* mit bis 0,23 (%) C, bis 1,8 Mn, bis 0,5 Ni u. bis 1,0 Cr; Festigkeit 55,1—64,6 kg/mm². Während bei mehreren Stahlmarken in England bei einem Mn-Geh. von ca. 1,5% der C-Geh. um 0,20% liegt, hat der in Amerika verwendete „*Cor-Ten*“ einen niedrigeren C-Geh.: bis 12 C, 0,2—0,5 Mn, 0,07—0,15 P, 0,25—0,75 Si, 0,25—0,55 Cu, 0,5—1,25 Cr, bis 0,65 Ni. In 25 mm starken Platten hat der Stahl eine Festigkeit von 47,2 (kg/mm²) u. eine Streckgrenze von 33,0. Er läßt sich ebenso leicht schweißen wie weicher Flußstahl u. hat eine gute Rostbeständigkeit. Besprochen wird der Steilabfall der Kerbschlagzähigkeit bei niedrigen Temp. u. die damit verbundene Gefahr bei Schiffsblechen. Auf den N-Geh. wird hingewiesen u. zur Vermeidung der Sprödigkeit ein Mn: C-Verhältnis von nicht unter 3 sowie Normalisierung vorgeschlagen. (Metallurgia [Manchester] 38. 79—84. Juni 1948. Motherwell, Colvilles Ltd.)

STEIN. 6410

J. E. Burke und C. S. Barrett, *Die Natur der Spannungszeichen im α -Messing*. Die Spannungszeichen im α -Messing, die durch Polieren u. Ätzen entwickelt werden, können beobachtet werden, sobald auf der Oberfläche eine Gleitlinie entdeckt wird. Sie folgen den Richtungen der Oberflächengleitlinien. Die Spannungszeichen wachsen in ihrer Intensität mit zunehmender Verformung. Kein Röntgen- u. metallograph. Nachw. für das Bestehen von mechan. Zwillingsbildg. konnte gefunden werden. Beobachtungen über die Richtung eines Verschiebungsvorganges zur Bldg. von Oberflächenspannungszeichen in einem Einkristall zeigten, daß alle Zeichen, die durch eine 3% ig. Verformung erzeugt waren, nur durch Gleiten u. keine durch eine mechan. Zwillingsbildg. verursacht waren. Der Betrag der Translation längs eines Spannungszeichens, das durch eine größere Verformung erzeugt wurde, ist so groß, daß er nur auf Gleiten u. nicht auf mechan. Zwillingsbildg. oder Bldg. eines dünnen Verformungsstreifens zurückgeführt werden kann. Es wird daher der Schluß gezogen, daß Spannungszeichen Spuren eines Gleitstreifens sind, die infolge der Verzerrung im Gebiet eines Gleitstreifens geätzt werden können. — Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 2. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2327. 1—12. Febr. 1948. Chicago, Univ., Inst. for the Study of Metals.)

HOCHSTEIN. 6432

Robert J. Feltrin, *Härteprüfung zur Bestimmung der Zugfestigkeit von Manganmessing*. Für Schiffspropeller muß die Festigkeit zwischen 49 u. 56 kg/mm² liegen bei folgender Analyse: 56—58 (%) Cu, 37—41 Zn, 0,5—1,0 Mn, 1,1—1,3 Al, 0,9—1,1 Fe, 0,4—0,6 Sn u. 1 Ni. Liegen die Festigkeiten höher, besteht Neigung zu Spannungskorrosion. In Graphitformen werden Probekörper gegossen, ausgeleert u. nach 3 Min. in W. abgeschreckt. Es wurde ein durch 2 Gerade begrenztes Streufeld für die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Brinellhärte gefunden. Durch Vgl. mit den Kurven von O. W. ELLIS über die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von Cu-Geh. ließ sich letzterer wesentlich schneller mit ausreichender Genauigkeit bestimmen, um auf Neigung zu Spannungskorrosion schließen zu können. (Foundry 77. Nr. 6. 74—75. 230. Juni 1949. Owen Sound, Ontario, Kennedy Sons, Ltd.)

KRÄMER. 6432

W. C. Devereux, *Die U.K.-Leichtmetall-Industrie im Jahre 1948*. Überblick über die Entw. in der brit. Industrie. (Metallurgia [Manchester] 39. 91—94. Dez. 1948.)

HABEL. 6442

B. D. Cullity, *Die thermoelektrischen Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit von Wismut-Selen-Legierungen*. Im Gegensatz zu den meisten anderen Systemen hat das Bi-Se-Syst. kein Maximum in der thermoelektr. Kraft u. in der elektr. Leitfähigkeit bei den verschied. Zuss. der Zwischenphasen. Die einzigen bin. Legierungen, die für die Verwendung in thermoelektr. Erzeugern geeignet sind, enthalten ca. 37% Se. Eine weitere Verbesserung in den Eig. dieser Legierung kann durch Zusatz von geringen Mengen Te (1%) erreicht werden. — Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 1. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2313. 1—8. Jan. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)

HOCHSTEIN. 6448

H. Burden, *Die gegenwärtige Verwendung von Hartmetallen*. Die Hartmetalle werden nach ihrer Zus. u. ihren Eig. sowie nach ihrer Verwendung eingeteilt. In der Kombination WC/Co vermehrt ein steigender Co-Geh. die Zähigkeit, was sich in einer Steigerung der Biegebruchfestigkeit ausdrückt, setzt aber gleichzeitig die Härte herab. Diese Legierungen werden für Schneidmesser u. Verschleißteile verwendet. Für die Schneidmesser hat sich die Zulagerung von TiC bewährt. Der Aufsatz enthält zahlreiche Verwendungsbeispiele mit Angabe der Zus. u. Eigenschaften. (Metallurgia [Manchester] 38. 27—33. Mai 1948. Sheffield, Brown Firth Res. Laborr.)

STEIN. 6476

Helmut Neerfeld und Hermann Möller, Zur Frage des Spannungsabbaues durch Schwingungsbeanspruchung. Nach einer Schrifttumsübersicht wird durch röntgenograph. Spannungsmessungen der Einfl. untersucht, den eine Zugschwellbeanspruchung auf den Spannungszustand von zugbeanspruchten Proben aus Stahl mit 0,23 (%) C, 0,74 Cr u. 0,4 Mo hat. Schon nach Schwingungsbeanspruchungen unterhalb der Zugschwellfestigkeit u. bei Spannungsspitzen, die unter der an glatten Stäben bestimmten Streckgrenze liegen, wird ein teilweise erhebliches Sinken der Längsspannungskomponenten unter Bldg. von entsprechenden Druckeigenstressungen beobachtet. Oberhalb der Zugschwellfestigkeit wird der Einfl. der Schwingungsbeanspruchung noch größer. Veränderung der Längsspannungskomponenten stellt sich vielfach auch nach langdauernder ruhender Belastung ein. Die Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß ein erhebliches Sinken der Spannung infolge der Bldg. von Eigenstressungen die Dauerhaltbarkeit des Stabes günstig beeinflußt. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 205—10. Mai/Juni 1949. Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.)

HABEL 6480

J. P. Parker, T. E. Pardue und J. L. Melchor, Fehler von Metallen bei wiederholten plastischen Beanspruchungen. Das Verh. von Metallen bei wiederholten plast. Beanspruchungen wurde experimentell an rotierenden Proben in einer R. R. MOORE-Prüfungsmaschine ermittelt, wobei Belastungen verwendet wurden, die das Metall an der Oberfläche plast. verformen durch cycl. Zug u. Druck. Hinsichtlich der Beanspruchungen u. der Zahl der Cyclen, welche zu Fehlern führten, ergaben sich fundamentale Unterschiede bei drei ausgewählten Materialien, kalt gewalzten Stahl, Gußeisen u. Gufaluminium. Die Ergebnisse sind in Kurven dargestellt. Es lassen sich Werte für eine angenäherte Berechnung ableiten. (Physic. Rev. [2] 74, 121. 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.)

KUNZE 6480

O. Wulff, Zusammengeklebte Metalle. Es wird darauf hingewiesen, daß zum Verbinden von Metallen miteinander oder mit anderen Ausgangsstoffen durch Kleben ein sorgfältiges Reinigen der zu verbindenden Flächen notwendig ist. Für einige Werkstoffe werden Reinigungsverf. aufgeführt. *Al:* Behandlung mit wss. Lsgg. von Natriummetasilicat u. Alkyl-Aryl-Natriumsulfonat oder mit Lsgg. aus H_3PO_4 , Butylalkohol u. Isopropylalkohol; Dampfenfettung mit Trichloräthylen, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid oder dgl. mit anschließender Behandlung in H_2SO_4 -Lsg. mit $Na_2Cr_2O_7$ -Zusatz. *Reiner C:* Zuerst Eintauchen in eine wss. Lsg. von Na_2CO_3 , NaOH, Kolophoniumseife, Alkyl-Aryl-Natriumsulfonat u. Natriummetasilicat, dann in H_2SO_4 -HCl-Lsg. u. schließlich in H_2O_2 -haltiges HCl-Bad. *Stahl:* Mechan. Reinigen mit Drahtbürste u. Abspülen mit Lösungsmitteln. *Mg:* Nach Säubern mit Drahtbürste eintauchen in wss. Lsg. von Na_2CO_3 , NaOH u. Alkyl-Aryl-Natriumsulfonat oder von Na_3PO_4 , Na_2CO_3 u. Alkyl-Aryl-Natriumsulfonat. (Industrie-Rdsch. 3. Nr. 11. 14—15. Nov. 1948.)

HÜGEL 6490

C. Hase, Die neuesten Entwicklungslinien in der Schweiß- und Schneidtechnik. Allg. Überblick. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 14—16. 6/1. 1949. Duisburg, Schweißtechn. Lehr- u. Versuchsanstalt.)

HABEL 6506

J. D. Fast, Die Aufgabe der Umhüllung von Schweißelektroden. Die an die Umhüllung zu stellenden Forderungen werden besprochen. Für den Metalltransport ist ein kräftiger Gasstrom aus CO_2 u. CO notwendig; die Ggw. von H_2O u. H_2 wird bei den neuesten Elektroden außer einer geeigneten Umhüllungszus. dadurch vermieden, daß die Umhüllung im Lieferwerk einer bestimmten Temp. ausgesetzt wird. Dadurch wird die Porosität u. das Auftreten von Rissen in der Übergangszone infolge H_2 -Aufnahme verhindert. Die Schutzwrkg. der Schlacke gegen O_2 u. N_2 wird an Hand von Verss. mit Schlacken verschied. Zus. u. Viscosität besprochen. Ein ausreichender Schutz gegen O_2 ist nur zu erreichen, wenn Oxyde mit einer Bildungswärme von weniger als 100 kcal je g-Atom Sauerstoff in der Umhüllung völlig vermieden werden. Gegen N_2 schützen nur Schlacken mit geringem Lösungsvermögen für N_2 . Allen diesen u. auch weiteren Forderungen kann natürlich nicht ein u. dieselbe Elektrode entsprechen. Die für den jeweiligen Fall günstigste Elektrode muß eingesetzt werden, was an Hand der wichtigsten PHILIPS-Elektroden erläutert wird. (Philips' techn. Rdsch. 10. 117—26. Okt. 1948.)

G. RICHTER. 6506

A. Adams und G. E. Claussen, Die Metallurgie der Schweiße mit Mantelelektroden. Es wird über die Beziehungen zwischen Schlacke u. Metall mit verschied. Mantelelektroden berichtet, wobei der S- u. P-Geh. geändert u. ihre Verteilung sowie die von O_2 , C, Fe, Mn, Li u. der Einfl. von Beimengungen, z. B. TiO_2 , auf Schweißgut u. Schlacke untersucht wurde. Die Verteilung von S war nicht gleichmäßig u. hing von der Basizität der Schlacke ab. Hierbei wirken die Oxyde von Ca, Mg, Mn u. Borax bas., TiO_2 dagegen sauer. P wird ebenfalls ungleichmäßig verteilt u. geht viel stärker über als S. Am eindeutigsten wirkt der Schlackegeh. von Mn, Si u. FeO auf den Geh. des Schweißgutes an Mn u. Li. Die Elektroden hatten teils sauren, teils bas. Charakter. Auf den sehr starken Einfl. von W.

u. anderen Beimengungen in der Umhüllung wird hingewiesen. (Weld. J. 28. 12—24. Jan. 1949. Baltimore, Md., Reid-Avery Co. Inc.) G. RICHTER. 6506

A. Müller-Busse, Das Temperaturfeld beim Schweißen eines Leichtmetallbleches der Gattung Al-Mg-Mn. Bei Auftragschweißungen an KS-Seewasser-Blechen wurde das Temperaturfeld in Abhängigkeit von der Zeit durch Messungen mit eingeneteten Eisen-Konstanten-Thermoelementen u. vergleichsweise mit Temperaturfarben bestimmt. Aus diesem Temperaturfeld u. dem Wärmeausdehnungskoeff. wurden die theoret. Wärmebewegungen eines Bleches zwischen 30 u. 40 Sek. Schweißzeit u. hieraus die Schweißspannungen ermittelt. (Metall 3. 71—75. März 1949.) G. RICHTER. 6506

Heinrich Arend, Die Oberflächenbehandlung von Gesenken. Nach Erörterung der grundsätzlichen Anforderungen an die Gesenke u. der Ursachen für das Unbrauchbarwerden werden die Maßnahmen besprochen, um durch zusätzliche Behandlung der Oberfläche eine Leistungssteigerung zu erzielen. Derartige Behandlungen sind bes. Polieren, Verchromen u. Nitrieren. — Schriftumsangaben. (Eisen- u. Metallverarb. 1. 347—48. 7/7. 1949. Mühlheim/Ruhr.) HABEL. 6508

Paul de Latre, Einige Bemerkungen über den Gebrauch und die Wirkung von Sparbeizzusätzen in sauren Beizlösungen für Eisen und Stahl. Vf. teilt die große Anzahl von Sparbeizzusätzen, die bis jetzt bekannt sind, in drei Gruppen ein: 1. die Aminosäuren, 2. Prodd. von betont polarem Charakter, 3. tert. heterocycl. Basen u. Alkaloide u. Farbstoffe, denen diese Basen zugrunde liegen. Die einzelnen Gruppen werden beschrieben u. mit Beispielen belegt. Als wirksamste Sparbeizstoffe werden angegeben: Formaldehyd oder Hexamethylenetetramin in HCl bei Raumtemp., peptonisierte Gelatine, β -Naphthylchinolin für H_2SO_4 . Ein anderes wichtiges Ergebnis ist, daß die Wrkg. der Inhibitoren temperaturabhängig ist. Kein Inhibitor vermag den Säureangriff auf Fe oder Stahl vollständig aufzuhalten. — Ausführliche Schriftumsübersicht einschließlich des Patentschrifttums mit kurzer Inhaltsangabe. (Sheet Metal Ind. 25. 1961—64. Okt.; 2181—88. Nov. 1948.) J. FISCHER. 6512

Marvin Rubinstein, Galvanoplastik in der Schallplattenindustrie. Vf. beschreibt den Werdegang einer preßfertigen Matrize durch elektrolyt. Formen. Es werden eingehende Angaben über Badzus. gemacht, wie sie in USA üblich sind. (Metal Finish. 46. 52—60. Nov. 1948. New York.) J. FISCHER. 6514

Ronald P. Marshall, Laboratoriumskontrolle bei der Elektroplattierung. Die Arbeitsweise u. die Arbeitsvorschrift bei der Erzeugung elektrolyt. Zn-Überzüge werden beschrieben. Durch regelmäßiges Prüfen der einzelnen Bäder wird die Güte u. Gleichmäßigkeit der Erzeugnisse verbessert. (Metallurgia [Manchester] 39. 11—12. Nov. 1948.) STEIN. 6522

Jean Herenguel und Roger Segond, Fehler bei der anodischen Oxydation von Aluminium infolge der Anwesenheit von Chloriden. Die Anwesenheit von Chloriden in den elektrolyt. Oxydationsbädern für Al ist sehr gefährlich. Die Al-Teile werden anod. sehr stark angegriffen. Als Quellen für die Chloride werden angegeben: Badsalze, Einschleppen aus den Beizbädern als Folge von schlechtem Spülen, Verwendung von Cl-haltigen Flußmitteln beim Schweißen oder Löten. Es sollten deshalb immer F-haltige Flußmittel bevorzugt werden. Der Cl-Geh. der Oxydationslg. soll unter 0,4% sein. (Revue Aluminium 26. 52—54. Febr. 1949. Antony [Seine], Centre de Recherches de la Société des Trefileries et Laminoirs du Havre.) J. FISCHER. 6530

J. F. Mason jr., Der Korrosionswiderstand von Metallen bei der Verarbeitung von Nahrungsmitteln. Es werden sehr umfangreiche Verss. mit Ni, Cu, Sn, Zn, Ni-Legierungen, rostfreien Stählen, weichem Stahl u. Gußeisen unter verschied. Bedingungen mit einer großen Zahl von Nahrungsmitteln durchgeführt u. der Korrosionsangriff gemessen. (Metallurgia [Manchester] 38. 320—27. Okt. 1948. New York, International Nickel Co., Inc.) STEIN. 6538

Federal-Mogul Corp., übert. von: Harold E. Francis, Detroit, und Gordon J. LeBrasse, Ann Arbor, Mich., V. St. A., Kupfer-Blei-Legierung für Lagerzwecke besteht aus 5—50 (%) Pb, bis 2 Ni, bis 0,5 P, bis 12 Sn, bis 6 Zn, Rest Cu. Die Schmelze der Legierung wird durch Zerstäuben mit Luft oder W. zu einem aus kugelförmigen Teilchen bestehenden Pulver mit einer Feinheit zerstäubt, daß es durch ein 100-Maschensieb hindurchgeht. Dieses wird dann auf einem Stahlband als Unterlage u. gleichzeitig Lagerstützwerkstoff in einem Tunnelofen mit reduzierender Atmosphäre gesintert. Nach dem üblichen Nachwalzen wird das Band in Stücke geschnitten, die man in die gewünschte Form biegt. Diese eignen sich bes. für bewegte Lager, z. B. Pleuellager von Kurbelwellen für Brennkraftmaschinen. Infolge des geringen O-Geh. des Pulvers (<1,5, in vielen Fällen sogar <0,2%), das im Gegensatz zu Pulvern mit höheren Oxydgeh. die Farbe der frisch

bearbeiteten Oberfläche der betreffenden Legierung besitzt, wird die Durchgangszeit im Sinterofen erheblich abgekürzt. (A. P. 2 460 991 vom 6/2. 1946, ausg. 8/2. 1949.)

GEISLER. 6475

Crowell-Collier Publishing Co., Springfield, O., übert. von: Axel E. Lundbye, North Pelham, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Nickelpulver* aus mit Ni überzogenen Druckplatten. Die aus einer verkupferten u. dann vernickelten Pb-Sb-Sn-Legierung bestehenden Platten werden nach Reinigung in Petroleum oder dgl. in einem Bad, das 3—25% HCl u. 22,25—33,75 g B(OH)₃ im Liter enthält, elektrolyt. entwickelt. Der B(OH)₃-Zusatz dient als Puffer zur Konstanthaltung des p_H. Nach Anreicherung des Ni bis auf ca. 285 g/Liter fällt man in der Lsg. bei einem p_H von ≤4 durch Einleiten von H₂S bei ca. 86° die mit dem Ni in Lsg. gegangenen Gehh. an Cu, Sn, Pb u. Sb. Nach Entfernung des Nd. wird Ni bei einer Stromdichte von ca. 19,5—32 Amp/cm² elektrolyt. in Pulverform gefällt. (A. P. 2 463 190 vom 1/7. 1946, ausg. 1/3. 1949.)

GEISLER. 6475

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: Charles Eric Ransley, Sudbury, und Stanley Vaugham Williams, Kenton, England, *Verbundkörper* mit hohem Widerstand gegen Oxydation u. hoher Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen. Ein Metall mit hoher Kriechfestigkeit (W), das in Form von Drahtgewebe oder dgl. vorliegt, wird in ein Pulver aus einer Legierung mit hohem Widerstand gegen Oxydation (Ni-Cr-Legierung mit ca. 80% Ni) eingebettet, worauf das Ganze gepreßt u. bei 1200—1350° gesintert wird. An Stelle von W bzw. der Cr-Ni-Legierung kommen auch andere Werkstoffe in Frage. Das Einbetten der Skeletteile aus dem Metall mit gutem Kriechverh. kann auch durch Gießen erfolgen. (A. P. 2 455 804 vom 21/12. 1943, ausg. 7/12. 1948. E. Prior. 1/1. 1943.)

GEISLER. 6475

P. R. Mallory & Co., Inc., übert. von: Earl I. Larsen, und Earl E. Swazy, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Verbundkörper* für elektr. Kontakte, Kathoden für Röntgenröhren sowie für Elektroden für Funkenstrecken, Zündkerzen u. Schweißzwecke. Eine dünne W-Stirnplatte ist mit einer gesinterten W-Ni-Cu- bzw. W-Ni-Mo-Legierung als Stützkörperstoff durch Hartlötten verbunden. Es kommen z. B. Legierungen mit 80—95 (%) W, 10—2,5 Ni, 10—2,5 Cu bzw. 60—95 W, 20—2,5 Ni u. 20—2,5 Mo in Frage. Man stellt zunächst den Stützkörper auf pulvermetallurg. Wege her. Beim Erhitzen auf ca. 1480° bildet sich ein fl. Ni-Cu- bzw. Ni-Mo-Eutektikum, das teilweise an die Oberfläche des Sinterkörpers tritt. Beim Erhitzen des Stützkörpers mit aufgelegter W-Platte auf Hartlöttemp. tritt die Ni-Cu- bzw. Ni-Mo-Legierung in die Poren des W-Plättchens ein u. bewirkt eine feste Verb. der Teile. Da die Komponenten nahezu gleiche Wärmeausdehnung aufweisen, ist ein Verziehen oder eine Ribldg. beim Erhitzen des Körpers nicht zu befürchten. (A. P. 2 464 591 vom 4/4. 1944, ausg. 15/3. 1949.)

GEISLER. 6475

Sharon Steel Corp., Charon, Pa., übert. von: Carl W. Weesner und Robert P. Hill, Youngstown, und Phillips M. Connor, Poland, O., V. St. A., *Plattieren von Flußstahl mit rostfreiem Stahl*. Ein Kernblock aus Flußstahl wird mit einer solchen Menge an rostfreiem Stahl umgossen, daß der Kern 2—3 mal dicker als der Mantel ist. Der Verbundblock wird dann warm u. kalt auf Band verwalzt. Zur Erzielung einer guten Verb. mit dem Plattierungsmetall wird der Flußstahlbarren nach dem Beizen u. Schleifen mit Teer eingestrichen u. auf 200—300° erhitzt. Nach dem Gießen wird der Block in einem Tiefofen 5—6 Stdn. bei ca. 1300° geglüht. Das Warmwalzen soll bei nicht zu hoher Temp. vorgenommen werden. (A. P. 2 464 163 vom 1/2. 1945, ausg. 8/3. 1949.)

GEISLER. 6491

Frank J. Sowa, Cranford, N. J., V. St. A., *Kombiniertes Zementieren und Silicieren von Stählen und Metalllegierungen*. Die auf 880—1000° erhitzten Werkstücke werden, zweckmäßig in Ggw. eines red. Gases, der Einw. der Zersetzungsprodd. einer organ. Si-Verb. mit mindestens einem mit Si verbundenen C-Atom ausgesetzt. Geeignete Si-Verbb. dieser Art sind: Organo-Si-Oxyde, Silicyl- oder Disilicyläther, Silicole, Organo-Si-Hydrate oder -Chloride u. Cl-substituierte Silicane. Beispiel: Ein Stahl mit 0,15 (%) C u. 1 Ni wird mit einem dünnen Triäthylsilicalüberzug versehen u. in einem Elektroofen 8 Stdn. bei 890° geglüht. Nach Abkühlung an der Luft wird der Stahl auf 760° erhitzt u. in W. abgeschreckt. Er besitzt eine ca. 15 mm tiefe, stark C-angereicherte Oberflächenezone mit einem Si-Geh. von über 3%. (A. P. 2 458 655 vom 4/2. 1944, ausg. 11/1. 1949.)

WÜRZ. 6493

D. K. Bullens and The Metallurgical Staff of the Battelle Memorial Institute, *Steel and its heat treatment* Vol. III. Engineering and special-purpose steels. 5th ed. New York: John Wiley & Sons. 1949 (606 S. m. Abb., Diag. u. Taf.) § 7,50.

E. Diespösching und J. Czikel, *Die Gieß- und Anschnitttechnik in den Gießereien, vornehmlich in den Graugießereien*. Halle/S.: Knapp. 1949. (142 S. m. 25 Abb.) 8° DM 5,80.

James E. Garstide, *Process and Physical Metallurgy*. London: Charles Griffin and Co. 1949. (XIX + 499 S.) s 40,—.

R. T. Rolfs. *A dictionary of metallography*. 2nd ed. London: Chapman & H. 1949. (287 S.) s 18,—.

IX. Organische Industrie.

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Emory M. Skinner, Augusta, Kans., Robert E. Redfield, Merion Station, Pa., und John C. Bolinger, San Marino, Calif, V. St. A., *Regenerieren von Fluorwasserstoffkatalysatoren für die Alkylierung von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Olefinen*, bes. von *Isobutan* mit *Bulen* unter Bldg. von *Isooctan*. Das Regenerieren geschieht durch Dest. unter Zusatz eines inerten KW-stoffs als Rückflußkondensat. Bei der Dest. geht der HF über u. als Rückstand hinterbleiben die bei der Alkylierung entstandenen unerwünschten Nebenprodukte. — Zeichnung. (A. P. 2 442 666 vom 14/5. 1943, ausg. 1/6. 1948.) F. MÜLLER. 510

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Richard F. Robey, Cranford, John Fedirko, Elizabeth, und Allan E. Barnett, Westfield, N. J., V. St. A., *Stabilisieren von Kohlenwasserstoffen* unter Vermeidung der Bldg. von Peroxyden beim Stehen an der Luft durch Zusatz einer geringen Menge eines phenol. Antioxydationsmittels zusammen mit einer geringen Menge Zinnchlorür. — Als Antioxydationsmittel kommen bes. *alkylierte Phenole* u. mehrwertige Phenole in Betracht. Genannt sind z. B. Kresole, Brenzcatechin, Pyrogallol, Hydrochinon, Naphthole u. ihre Alkylierungsprodukte. Das Verf. ist bes. für diolefinhaltige KW-stoffe geeignet. (A. P. 2 449 010 vom 3/12. 1947, ausg. 7/9. 1948.) F. MÜLLER. 520

Standard Oil Development Co., übert. von: Lester Marshall Welch, Madison, und Samuel B. Lippincott, Westfield, N. J., V. St. A., *Handhaben von Diolefinen, besonders Destillieren von Diolefinen*, die unlösl., blumenkohllartige, die Gefäße verstopfende Polymere bilden. Sobald die Bldg. solcher Polymerer, etwa im Destilliergefäß, beginnt, entfernt man das Diolefin, behandelt das Polymer mit Oximdampf oder -lsg., z. B. Chinondioxim, Acet-, Butyraldoxid, wodurch weiteres Wachsen des Polymeren verhindert wird, u. dest. das Diolefin weiter in dem Gefäß. (A. P. 2 446 969 vom 14/8. 1946, ausg. 10/8. 1948.) PANKOW. 530

* **British Celanese Ltd.**, *Herstellung von Butadien*. Eine 31,4%ig. Umsetzung von Tetramethylenoxyd zu Butadien erhält man bei 480° F u. 10,8 Sek. Kontaktzeit mit einem Katalysator, der durch 2—10std. Erhitzen von 125 (Teilen) Monocalciumphosphat, 100 Mono-Na-Phosphat, 15 Butylammoniumphosphat u. 15 85% ig. H₃PO₄ auf 500—600° F erhalten worden ist. (E. P. 617 090, ausg. 1/2. 1949.) KALIX. 530

Usines de Melle (Erfinder: Henri Martin Guinot und Jean Gardais), V. St. A., *Herstellung von Diäthyläther aus Alkohol und H₂SO₄*, dad. gek., daß man eine hydratisierte Säure von 60—80% (in Abwesenheit eines Schleppmittels) verwendet. Im kontinuierlichen Verf. wird diese Konz. durch konstante Temp. des Gemisches (125—130°), Bemessung der Zuflußgeschwindigkeit von A. u. Rückführung von W. von Schwankungen soweit als möglich freigehalten. Äthylen entsteht in sehr geringer Menge. Die nach Rektifikation der Dämpfe erhaltenen Gase werden zunächst mit frischem A., dann mit W. gewaschen; dieses kann in das Verf. zurückgeschickt werden. — Vorrichtung. (F. P. 942 095 vom 26/3. 1943, ausg. 28/1. 1949.) DONLE. 560

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: David Gwyn Jones und Fred Dean, Norton-on-Tees, England, *Herstellung von γ -Butyrolacton* (I). Man oxydiert 1 Mol *Tetrahydrofuran* (II), 2-Methyl- oder 2-Äthyltetrahydrofuran mit höchstens 1,5 Mol N₂O₄, gegebenenfalls im Gemisch O₂, bei 20—50°, bes. 30—40°, gegebenenfalls in Ggw. von inerten Lösungsmitteln, wie Ae. oder Dioxan. Bei Nichtenthaltung der angegebenen Mengenverhältnisse entsteht Bernsteinsäure als Hauptprodukt. N₂O₄ kann auch in situ aus N₂O₃ oder NO u. O₂ hergestellt werden. Man kann z. B. in 72 g II innerhalb 8 Stdn. einen mit 92 g N₂O₄ beladenen O₂-Strom leiten, die Temp. hierbei durch Kühlung stets auf 40—50° halten, danach alles N₂O₄ mit O₂ austreiben, den Rückstand im Vakuum dest. u. erhält I in 29% ig. Ausbeute, *Phenylhydrazid*, F. 94°. Analog entsteht aus 2-Methyltetrahydrofuran I neben γ -Acetopropanol. (A. P. 2 463 776 vom 20/3. 1947, ausg. 8/3. 1949.) E. Prior. 29/3. 1946.) STARGARD. 811

Usines de Melle (Erfinder: Henri Martin Guinot und Pierre Chassaing), V. St. A., *Gewinnung wasserfreier Säuren aus ihren wässrigen Lösungen* durch Extraktion mit einem Lösungsm. u. azeotrop. Entwässerung des Extrakts, dad. gek., daß als Extraktionsmittel u. gegebenenfalls als Schleppmittel für die azeotrop. Dest. *Tetrahydrofuran*, 2-Methyl-, 2,2-Diäthyl-, 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran u. dgl., allenfalls im Gemisch miteinander oder mit KW-stoffen von ziemlich gleichem Kp., verwendet werden. — Beispiele für die Isolierung von *Ameisen-, Essig-, Butter-, Cyanessigsäure*. (F. P. 942 094 vom 13/1. 1943, ausg. 28/1. 1949.) DONLE. 870

Socony-Vacuum Oil Co. Inc., New York, N. Y., übert. von: Charles J. Plank und John F. Socolofsky, Woodbury, N. J., V. St. A., *Die Alkylierung von Phenol mittels Alkylhalogeniden* läßt sich bes. vorteilhaft in Ggw. von Gel-Katalysatoren durchführen, die

man aus trocknenden Ölen, wie *Perilla*-, *Oiticica*-, *Chinaholz*-, dehydriertem *Ricinus*-Öl, oder aus deren Gemischen durch Zusatz von Bortrifluorid (I) u./oder Erhitzen erhält. Aus Chinaholzöl (II) kann man auch allein durch Erhitzen ein derartiges Gel herstellen. Die Gele werden fest, lassen sich zermahlen u. sind unlösl. in allen organ. Lösungsmitteln. — Herst. des Katalysators: Werden z. B. 150 (g) II 5–6 Min. lang auf 600° F erhitzt, so erhält man eine zähviscose M., die sich nach Extraktion mit Ae. in feine Teile zerreiben läßt. — Setzt man zu 250 II unter starkem Rühren 0,2% I (bezogen auf die Ölmenge) u. läßt 2 Wochen stehen, bildet sich auch bei Raumtemp. ein ausreichend hartes Gel. Bei Zusatz von nur 0,1% I u. Erhitzen auf 200° F ist die Gel-Bldg. in 10 Min. beendet. Bei einem Zusatz bis zu 1% I bleibt die Farbe des Gels weiß, bei erhöhtem Zusatz entstehen gefärbte Prodd., so erhält man aus 200 Oiticicaöl bei tropfenweisem Zusatz von 5% I ein schwarzes Produkt. Die Gel-Bldg. ist nach Zusatz des gesamten I prakt. beendet. Das Prod. (III) kann nach 2–3 Stdn. in der Kugelmühle vermahlen werden. — Alkylierung von Phenol (IV): Aus 100 (g) IV in Ggw. von 23 III erhält man bei 300° F am Rückfluß nach tropfenweisem Zusatz von 50 Butylchlorid, Herabsetzen der Temp. auf 210° F, Zugabe von W. u. 1½ std. Belassen bei dieser Temp. nach üblicher Aufarbeitung u. fraktionierter Dest. neben o- im wesentlichen *p*-tert.-Butylphenol mit insgesamt ca. 54% ig. Ausbeute. — Durch Behandeln von 285 IV in Ggw. von 50 III mit 285 Butylchlorid am Rückfluß bei steigender Temp. (127,4–230°F, 6 Stdn.) erhält man 300 *p*-tert.-Butylphenol neben 26 höherbutylierten Phenolen (80% der Theorie). (A. P. 2 460 793 vom 18/11. 1944, ausg. 1/2. 1949.)

GANZLIN. 890

* **Sharples Chemicals Inc.**, *Aliphatische Amine und Diamine* können durch reduzierende Aminierung von Aldehyden u. Ketonen in besserer Ausbeute als bisher erhalten werden, wenn die O-haltigen Verbb. nicht auf einmal, sondern nach u. nach in kleinen Mengen zugesetzt werden. Dadurch werden Neben-Rkk. wie Aldolkondensationen vermieden. (E. P. 615 715, ausg. 11/1. 1949.)

KALIX. 910

Nopco Chemical Co., Harrison, N. J., übert. von: **Frank D. Pickel**, Flemington, N. J., **Jacob J. Fass** und **Saul Chodroff**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Zerlegen des racemischen α -Oxy- β -dimethyl- γ -butyrolactons* (I). Zu den opt.-akt. Komponenten von I gelangt man durch Umsetzen mit *d*-Ephedrin (II). — 27,88 (g) II u. 21,98 I, gelöst in 65 cm³ W., werden 10 Min. lang auf dem Dampfbad erhitzt u. nach dem Erkalten unverändertes II mittels Methylenchlorid entfernt. Ein p_H von 8 ist zweckmäßig. Nach Abdest. des W. unter vermindertem Druck wird mit 70 cm³ Äthylenchlorid (III) aufgenommen, mit *d*- α - γ -dioxym- β - β -dimethylbuttersaurem *d*-Ephedrin (bzw. *d*-Ephedrin-*l*-lacton) (IV) angeimpft u. in den Kühlschrank gestellt. Nach 3 Tagen wird vom Nd. abgesaugt u. mit kaltem III zur Beseitigung anhaftender Mutterlauge nachgewaschen. Der Nd. besteht aus IV vom F. 106°. Durch 20 Min. Erhitzen von IV in wss. salzsaurem Lsg. u. Extraktion mit Methylenchlorid erhält man das *l*-Lacton, aus der sauren Lsg. läßt sich durch Zusatz von Alkali u. Extraktion mit einem geeigneten organ. Lösungsm. II zurückgewinnen. Im Filtrat u. der Wasch-Fl. von IV befindet sich das *l*- α - γ -dioxym- β - β -dimethylbuttersaure *d*-Ephedrin (bzw. *d*-Ephedrin-*d*-lacton). (A. P. 2 460 239 vom 4/7. 1945, ausg. 25/1. 1949.)

GANZLIN. 940

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, und **Murray M. Sprung** und **William F. Gilliam**, V. St. A., *Herstellung von Organosiliciumhalogeniden*, bes. solchen der allg. Formel RSiHX₂, in der R einen Alkylrest mit höchstens 3 C-Atomen u. X ein Halogenatom, bes. Cl oder Br, bedeuten. Man leitet über Si, das auf 250–350° erhitzt wurde, ein Gemisch von 1 Mol H₂ u. 0,5–1,3 Mol Alkylhalogenid XR u. fraktioniert die Reaktionsprodukte. Das Si kann mit einem metall. Katalysator, wie Cu, Ag, Ni, Mn, Ti, Sn, Sb, gemischt u. das pulverförmige Gemenge in eine poröse M. übergeführt werden. — Z. B. leitet man über ein poröses Granulat aus 80% Si u. 20% Cu, das in H₂ bei 1050° vorbehandelt wurde, bei 390° 13 Stdn. einen Strom von H₂ u. gasförmigem CH₃Cl (40 cm³ H₂ u. 30 cm³ Gas/Min.), kondensiert die Prodd., verjagt nicht umgesetztes CH₃Cl u. unterhalb 25° flüchtige Stoffe u. fraktioniert den Rückstand sorgfältig. Er enthält 15% Methyl-dichlorsilan, Kp. 39,3–41,3°, neben Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan u. kleinen Mengen anderer Chlor- u. Methylchlorsilane. — In analoger Rk. entstehen Methyl-dibromsilan, Äthyl-dichlorsilan usw. (F. P. 938 858 vom 29/11. 1946, ausg. 27/10. 1948. A. Prior. 4/3. 1942.)

DONLE. 950

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

H. H. Hodgson und **W. H. H. Norris**, *Mechanismus der Diazotierung und Nitrosierung*. Der wesentliche Mechanismus der Diazotierung u. Nitrosierung wird als eine verallgemeinerte Aldolkondensation aufgefaßt, u. zwar zwischen nicht dissoziierter salpetriger Säure u. dem freien aromat. Amin bzw. Phenol oder einem sek. oder tert. Amin. Der Säure fällt die Aufgabe zu, die Abspaltung von W. zu erleichtern, ferner das Nitrosamin in das

entsprechende Diazoniumsalz umzuwandeln. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 226—31. Mai 1949. Huddersfield, Technical Coll.) ZAHN. 7002

—, *Bericht über Erfahrungen amerikanischer Fachleute mit Natriumalginat als Verdickungsmittel für Textildruck*. Es werden die Vorteile des Natriumalginats (I) gegenüber Tragant bei der Verwendung als Verdickungsmittel im Textildruck beschrieben. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß I von bas. Farbstoffen ausgeschieden wird. Es eignet sich daher nicht für Textildruckpasten, bei denen bas. Farbstoffe benutzt werden. Dasselbe gilt für Naphthol-Salz-Farben. (Melliand Textilber. 30. 467. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7006

—, *Neue Farbstoffe und Hilfsmittel*. Prodd. der Ciba A.-G., Basel: *Chloranilinlichtblau 2 RLL*, ein substantiver Farbstoff, beständig in der Knitterfestausrüstung, Zirkular 645/449. — *Cibanonbrillantrosa 2 RP*, *Mikropulver für Färbung*, ein weiß ätzbarer Kaltfärber (Zirkular Nr. 647/549). — *Ciba- u. Cibanonfarbstoffe* im Textildruck (Musterkarte Nr. 2100/B). — *Pyrogenfarbstoffe auf Baumwollgarn*, für direkte u. mit Chrom-Kupfer-Essigsäure nachbehandelte Färbungen (Musterkarte Nr. 2230/49). Spezialfarbstoffe für gemischte Gewebe, Nachbehandlung mit *Lyofix SB* konz. zur Erhöhung der NaBechtheiten (Musterkarte Nr. 2240/49). — *Sepamin R*, ein Weichmachungsmittel als Zusatz zur Knitterfestappretur (Zirkular Nr. 2026. — Prodd. der J. R. GEIGY A.-G., Basel: Musterkarte Nr. 1077a: *Solophenylfarbstoffe*, *Diphenylechtfarbstoffe*, *Solophenylfarbstoffe-Cuprophenyrot RL* (patentiert), ein Nachkuperungsfarbstoff, für Knitterrechtappretur geeignet (Zirkular Nr. 1142). — *Setacyldirektviolett BR supra* (patentiert), *Acetalseidenfarbstoff*, auch in Kombination mit *Setacyldirektätzblau GGN supra*, *2 R supra*, *-rubin R supra*, *-orange 2 R supra*, *-gelb 2 GN supra* (Zirkular Nr. 1143). *Diphenylechtgelb 3 GL*, für rein weiß ätzbare Grüntöne, in Kombination mit *Solophenylblaugrün BL* (Zirkular Nr. 1144). *Eriocanthracenreinblau FFL*, ein saurer Egalisierungsfarbstoff mit vorzüglichen Echtheiten (Zirkular Nr. 1145). *Diazophenylechtscharlach GL*, ein Diazotierfarbstoff (Zirkular Nr. 1147). *Diphenylbrillantgrün 5 GW*, das wasch- u. wassercheinste Direktgrün, neutral u. alkal. rein weiß ätzbar (Zirkular Nr. 1148). *Tinochlorbraun GR Teig extra rapid*, für den Druck (Karte Nr. 0884). *Polargrau G* (Karte Nr. 892). Buch- u. Steindruckfarben: *Irgalithechtgelb J5G* (Nr. 0898), *Irgalithechtgelb P 10G* (Nr. 0902), *Irgalithbordeaux 3 BC* (Nr. 0910). *Papierscharlach WEG* (Nr. 0907), *Papierschwarz D*, *Tauchscharlach S* (Karte Nr. 0908). *Diphenylechtrot 3 BL* (Karte Nr. 0912). Lichtechte Pastellnuancen auf ungebleichtem Wollgarn (Karte Nr. 0887). Färbungen auf Woll- u. Haarfilz (Karte Nr. 0891); Modenuancen auf Futterstoffen (Viscose/Baumwolle mercerisiert) Karte Nr. 0899; säurewackichte Wollfarbstoffe (Karte Nr. 0878). (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 300—02. Aug. 1949.) ZAHN. 7020

J. Hill, *Färben von Zellwoll- und Baumwollgespinsten in Kreuzspulen oder Strang*. Prakt. Hinweise. (Textil-Praxis 4. 512. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7020

G. Nitschke, *Entwicklung und Fortschritt in der Wollfärberei. Eine koloristische Studie über Farbstoffe, Färbeverfahren und Färbeapparate*. (Vgl. C. 1950. I. 230.) Nach einigen einleitenden Ausführungen geht Vf. näher auf die Färbeverf. u. die Wollforschung ein, spricht dann über das Färben bei niedrigen Temp. u. behandelt abschließend die mechan. Wollfärbeapparate. (Melliand Textilber. 30. 468—69. Okt. 1949; 529—32. Nov. 1949.) P. ECKERT. 7020

—, *Schwierigkeiten beim Färben von Wolle*. 1. u. 2. Mitt. Einleitend äußert sich Vf. über den Einfl. der Atmosphärien, bes. auch des Sonnenlichtes, auf die Eigg. der Wolle u. deren Abhängigkeit von der Faserlänge. Anschließend wird das Chloren (verschied. Verf.) u. Waschen der Wolle sowie das Färben mit Küpenfarbstoffen besprochen. Auch auf die beim Trocknen der Wolle auftretenden Schädigungsmöglichkeiten wird hingewiesen. (Wool Rec. Text. Wld. 76. 497—99. 18/8. 1949; 567—69. 25/8. 1949.) P. ECKERT. 7020

Gg. Früh, *Das Färben von Perlon*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. II. 1235.) Im weiteren Verlauf seiner Ausführungen weist Vf. auf das Säurefärdvermögen der Perlonfaser hin, das nur $\frac{9}{10}$ desjenigen der Wolle beträgt. Ferner wird der Färbvorgang besprochen u. dann auf das Färben der Faser mit den verschiedensten Farbstoffklassen, unter Erwähnung der Echtheitseigg. der entsprechenden Färbungen, eingegangen. Schließlich wird noch das Färben von Mischgespinsten behandelt. (Text.-Praxis 4. 462—64. Sept. 1949. Farbenfabrik Wolfen.) P. ECKERT. 7020

Joachim Clauss, *Der Filmdruck und seine Mechanisierung*. Es werden die Vor- u. Nachteile von 10 mechan. Filmdruckeinrichtungen besprochen u. abschließend festgestellt, daß man in einer wirtschaftlich arbeitenden Filmdruckerei, von Sonderfällen abgesehen, auf eine Mechanisierung der Filmdruckverf. nicht verzichten kann. (Melliand Textilber. 30. 472—74. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7022

Paul Rabe, *Der heutige Stand der Bestimmung der Lichteinheit*. Als die für den Praktiker geeignetste Meth. wird der Vgl. mit einem geeichten Maßstab (ausgesuchter blauer Farbstoff auf Wolle) nach Art eines Aktinometers angeführt. Die Meth. findet in Deutschland, England u. der Schweiz Anwendung. In den USA u. in Rußland bedient man sich als Maßstäbe Färbungen abgestufter Mischungen eines lichtunechten mit einem lichtechten Farbstoff. Einzelheiten hierüber finden sich im Original. (Melliand Textilber. 30. 470—72. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7026

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

H. Rabate, *Das basische Zinkchromat, ein Pigment, das die Korrosion verhindert*. 5. Mitt. *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Löslichkeit der Zinkchromate*. Die Zus. des Chromates liegt theoret. zwischen den beiden Extremen $4 \text{ZnO} \cdot 4 \text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ u. $3 \text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Aus den Unters. von NORTZ ergeben sich für verschied. Präpp. die folgenden Zus.: $4 \text{CrO}_3 \cdot 4 \text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Frankreich, England), $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ (Amerika), $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$ (NORTZ). Diese Verb. kommen demnach der theoret. Zus. sehr nahe. Die Best. von CrO_3 u. ZnO erfolgte jodometr. nach VAN DER MEULEN, die der W.-Löslichkeit nach GARDENER. Sie liegt bei 0,5 bis 2,5 g/Liter. Der Wert der Pigmente wird weniger durch ihre chem. Eigg. u. deren Reinheit, sondern durch physikal. u. physikochem. Eigg. bestimmt. Erwähnt werden die thixotrop. Charakteristika u. nach SCHULZ die schwammige Struktur der Pigmentkörner. In einem Ausblick wird die Zukunft dieser Pigmente nicht nur für Fe, sondern auch für Leichtmetalle u. ihre Legierungen gesehen. (Chim. Peintures 12. 286—92. Juli 1949.) J. FISCHER. 7090

—, *Aussichten auf neue trocknende Öle*. Vortrag. *Conophoröl* (von Tetracarpidium conophorum) trocknet rascher als Leinöl, gilbt aber stärker nach. Gummisamenöl ist dem Leinöl unterlegen, kann aber zum Verschnitt genommen werden. Durch Tieftemperaturkristallisation wurde festgestellt, daß in einem argentin. Leinöl 5% Palmitin-Stearin-Linolensäureglycerid, 18% gesätt. Säure-Öl-Linolensäureglycerid, 15% gesätt. Säure-Linol-Linolensäureglycerid, 10% gesätt. Säure-Dilinolensäureglycerid, 5% Öl-Linol-Linolensäureglycerid, 22% Öl-Dilinolensäureglycerid, 24% Linol-Dilinolensäureglycerid, 1% Trilinolensäureglycerid enthalten sind. Stillingiaöl (von Sapium sebiferum) enthält 5% einer ungesätt. niedrigmol. Säure, die möglicherweise die Filmvergilbung begünstigt. (Paint Manufact. 19. 126—36. April 1949.) WILBORN. 7096

—, *Hitzbeständige Anstriche*. Bericht Nr. 3. Prüfung auf Hitzefestigkeit mittels eines aufgehängten lackierten Rohres („Pipe stand“), das von unten mit FISCHER- oder MECKE-Brenner erhitzt wird u. eine Kalibrierung trägt. Die Temp. längs der gestrichenen Rohrwand werden mittels Kontaktpyrometers (Pyrocon) oder auch mittels wärmeveränderlicher Farben u. Farbstifte bestimmt. Prüfung von Anstrichen mit Silicone Resin Nr. 801, pigmentiert mit Zn-Staub, Al-Bronze, ZnO , Cu-Pulver, MnO_2 , Bleimennige, die bei starker Pigmentierung Temp. von 800—900° F (426,7—482,2° C) aushalten. Parallelvers. mit Äthylsilicat u. Tetraäthylorthosilicat ergaben, daß diese Bindemittel meist blasig u. spröde werden. (Paint Ind. Mag. 63. 10—14. Jan. 1948.) SCHEIFELE. 7106

Rick Mansell, *Unterhaltungsanstriche von Stahlbrücken*. Die Vorbehandlung mit Sandstrahlgebläse erfolgt unter Verwendung von trockenem Sand, von dem 95—100% durch Nr. 20-Sieb, 0—20% durch Nr. 30-Sieb gehen. In feuchtem Seeklima wird anhaftende Feuchtigkeit mittels Gebläselampen entfernt. Vorreinigung der Stahlteile mit Mischung aus 47% Na-Metasilicat, 40% Na-Sesquisilicat, 10% Na-Phosphat u. 3% Naccopal. Auftrag der Anstriche in 72 Stdn. Abstand. Grundierfarbe: 100 lbs. Mennigepaste (7% Leinöl), 15 lbs. Pb-Pulverpaste (90% Pb, 9% Lackbenzin, 1% Stearinsäure), 2 gal. Rohleinöl, $\frac{1}{4}$ gal. Lackbenzin u. Trockenstoff. Erster Deckanstrich mit Farbe aus 100 lbs. Mennigepaste, 42 lbs. Pb-Pulverpaste, 43 lbs. Graphit, 8 gal. Rohleinöl, 1,25 gal. Lackbenzin u. Trockenstoff. Zweiter Deckanstrich mit Graphitfarbe, deren Bindemittel aus 75% Rohleinöl, 10% Spar varnish u. 15% Lackbenzin u. Trockenstoff besteht. Bei der durch Salzsäurenebel u. Eisbildg. stark beanspruchten Mount Hope-Brücke in Neuengland hat sich grün getönte Zn-Staub-ZnO-Grundierung mit ebenso getöntem Bleiweiß-ZnO-Deckanstrich bewährt. (Amer. Paint J. 33. 76—82. 8/8. 1949.) SCHEIFELE. 7106

P. Colomb, *Die Anwendung der Liebermann-Storch-Morawsky-Reaktion auf gewisse Kunstharze, ebenso auf Naturharze und Plastifikatoren*. Die Farbumschläge dieser Harze, gelöst in Essigsäureanhydrid, versetzt mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 , werden beschrieben. In den meisten Fällen erfolgt ein Umschlag nach braun, in einigen Fällen versagt die Reaktion. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 89—91. Juni 1949.)

TIEDEMANN. 7160

American Cyanamid Co., Mario Scalera und Robert Ernest Brouillard, V. St. A., Herstellung von Pigmentfarben durch Mischung eines blauen Phthalocyaninpigments mit einem violetten Pigment aus der Reihe der halogenierten Isodibenzanthrone. Je nach dem Mischungsverhältnis entstehen rötlichblaue bis bläulichrote Farbtöne. Die Farbkraft der Prodd. übersteigt die aus den Werten der Komponenten additiv errechneten Beträge. Maximale Wrkg. wird erreicht, wenn die Mischung durch Copräcipation der beiden Pigmente aus ihrer Lsg. oder partiellen Lsg. in H_2SO_4 geschieht (saure Anteigung u. dann Eintragen in Wasser). Hierbei ist die Ggw. einer organ. Sulfonsäure, wie Xylol-sulfonsäure, vorteilhaft. — Man kann freie Phthalocyanine oder ihre Ni-, Co-, Zn- u. bes. Cu-Verbb. verwenden. Die wichtigsten Halogenisodibenzanthrone sind Mono- u. Polychlor- oder -bromisodibenzanthrone. — Z. B. löst man in 140 (Teilen) konz. H_2SO_4 bei 50–55° 9,5 *Cu-Phthalocyanin* u. 0,5 *Dichlorisodibenzanthron*, gibt 20 Xylol zu, rührt solange, bis seine Sulfonierung beendet ist, u. rührt das Gemisch in 400 Eis u. 600 W. ein. Das säurefrei gewaschene *blaue Pulver* dispergiert sich leicht in organ. Trägerstoffen u. dient für die *Herst. von Druck-, Anstrich-, Emailfarben, Lacken usw.* — Weitere Beispiele. (F. P. 941 218 vom 22/1. 1947, ausg. 5/1. 1949. A. Prior. 25/1. 1946.) DONLE. 7091

* **Resinours Products & Chemical Co., Reaktionsprodukte aus trocknenden Ölen und Copolymeren aus Cyclopentadien und Styrol.** Zu 346 (Teilen) einer 65% ig. Xylollsg. eines Copolymeren aus Cyclopentadien u. Styrol in mol. Mengenverhältnissen 1:1 werden 275 dehydratisiertes *Ricinussöl* zugesetzt, das Gemisch wird im Vakuum zunächst auf 230°, dann in einer CO_2 -Atmosphäre auf 270–275° erhitzt, bis ein Tropfen davon auf einer kalten Glasplatte zu einem klaren Film erstarrt. Dann wird auf 190° abgekühlt u. mit Naphtha eine 40 bis 50% ig. Lsg. des Harzes je nach der gewünschten Viscosität hergestellt. Die Lsgg. werden als *Anstrichmittel* verwendet u. bilden nach 15–30 Min. langem Erhitzen auf 150–200° harte, elast. u. gegen organ. Lösungsm., Säuren u. Basen widerstandsfähige Filme. — Zur *Herst.* eines geeigneten Copolymeren mischt man z. B. eine Lsg. von 600 (Teilen) Styrol in 50 Xylol + 20 10% ig. BF_3 bei 20° mit einer solchen von 200 frischdest. Cyclopentadien in 100 Xylol durch Zutropfen innerhalb von 1½ Stde., rührt 3½ Stdn. bei 25–30° u. neutralisiert den Katalysator durch Zugabe von 20 Butyloxybenzylidimethylamin. (E. PP. 614 532 u. 614 533, ausg. 18/12. 1948.) KALIX. 7107

Munising Paper Co. und Willard Allan Schenk, V. St. A., Herstellung undurchsichtiger pigmentfreier Filme. Man löst ein lineares, filmbildendes Polyamid (Nylon) in einem Gemisch aus einem Nichtlöser (I) u. einem Löser (II), wobei der Kp. von I kleiner als derjenige von II ist. Die Menge des Gemisches wird so gewählt, daß I sich während der Trocknung von dem gequollenen Nylon in Form einer zweiten, fein verteilten (diskontinuierlichen) Phase abscheidet u. daß nach beendeter Trocknung über den ganzen Film kleine Hohlräume verteilt sind. — Z. B. stellt man eine Lsg. aus 15 (Teilen) ω -Aminocapronsäure-Autopolymerisat, 7,5 W. u. 77,5 A. her, gießt sie als 0,63 mm dicken Film auf eine Glasplatte, trocknet sie 24 Stdn. bei 25° an der Luft, dann 2 Stdn. bei 70°. Der trockene Film ist opak u. hat eine Dicke von 0,086 mm. — *Überzugsmassen für Papier, Holz, Sperrholz usw.; weiße, undurchsichtige Verpackungsfolien.* (F. P. 941 386 vom 4/2. 1947, ausg. 10/1. 1949. A. Prior. 5/2. 1946.) DONLE. 7117

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

Hans Krause, Beitrag über die Maßstreuung von Kunststoff-Folien. Für Kunststoff-Folien, die als Zeichnungsträger in der Praxis verwandt werden sollen, wurden Prüfungsverfahren, ausgearbeitet, der Einfl. der relativen Luftfeuchtigkeit, der Einfl. einmaliger 24std. u. mehrmaliger 3std. Erwärmung untersucht u. die Ergebnisse für Polystyrol, *Astralon*, *Printol*, *Ultraphan*, *Klarzell* u. *Oxalid-Folie A* mitgeteilt. Alle Proben zeigen eine beachtliche Maßstreuung. (Kunststoffe 39. 133–134. Juni 1949. Berlin-Charlottenburg.) SCHLÄGER. 7170

Kurt Hultsch, Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehydharze. 14. Mitt. *Über die Ammoniak-Kondensation und die Reaktion von Phenolen mit Hexamethylentetramin.* (13. vgl. C. 1949. II. 361.) Es wurde untersucht, ob durch das Hexamethylentetramin (I) unter NH_3 -Abspaltung nur $-CH_2-$ Brücken in das Harz eingeführt werden oder ob aus Phenolen u. I stickstoffhaltige Reaktionsprodd. entstehen. Die Verss. wurden mit Hilfe von o.p- u. o.o'-disubstituierten Phenolen als Modellsbstanz durchgeföhrt. Wie die Verss. ergeben haben, verläuft die Kondensation von Phenolen mit CH_2O u. NH_3 bzw. mit I als Phenolformaldehydamin-Mischkondensation, wobei Bis- u. Trisoxymethylamin-Verbb. entstehen. Wie sich nun weiter gezeigt hat, können, bes. bei höheren Temp., unter Ablauf von Oxydoreduktionsvorgängen stark farbige Azomethinverbb. gebildet werden. (Chem. Ber. 82. 16–25. Jan. 1949. Wiesbaden-Biebrich, Labor. der Chem. Werke Albert.) P. ECKERT. 7176

Henry A. Goldsmith, α - und β -Oxygruppen von Glycerin bei der Herstellung von Alkydharzen. Eine Reihe von Alkyden von trockenem Öl-Typ aus Phthalsäureanhydrid, Glycerin u. Fettsäuren (Stearinsäure) oder den entsprechenden Ölen (Ricinusöl, Sojaöl, Leinöl) lassen Verschiedenheiten in ihren wesentlichen Eig. beobachten, ohne daß das Mengenverhältnis der Ingredientien bei der Herst. geändert wurde, allein durch Variieren der Reihenfolge bei Einführen der Bestandteile. 1. Fettsäuremeth.: Glycerin + Phthalsäureanhydrid, dann + Fettsäure. — 2. Fettsäuremonoglyceridmeth.: Glycerin + Fettsäure, dann + Phthalsäureanhydrid. — 3. Ölmonoglyceridmeth.: Glycerin + Öl, dann + Phthalsäureanhydrid. Bei Nachprüfung der Ursache zeigte sich, daß die α -Oxygruppe des Glycerins schneller mit der Carboxygruppe der Phthalsäure bzw. -halbesters reagiert als mit der der Fettsäure, während die β -Oxygruppe sich umgekehrt verhält. Mehrere Formelbilder werden angegeben u. die Verschiedenheit der Alkydtypen zu deuten versucht. (Ind. Engng. Chem. 40. 1205 bis 1211. Juli 1948. Staten Island, N. Y., Standard Varnish Works.) SCHLÄGER. 7176

XII. Kautschuk, Guttapercha. Balata.

A. G. Rjasanow, *Ein hervorragender Vulkaniseur*. Beschreibung der Arbeitsweise einer Vulkanisierpresse. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 2. 20. Febr. 1948.) ZELLENTIN. 7226

R. T. Murphy, L. M. Baker und R. Reinhardt jr., *Biegefestigkeit von Autoreifen. Eine Beziehung zwischen der Eintauchaufnahme und der Adhäsion von Kunstseide-Reifenbord*. Kunstseidecord muß von einem Film umgeben sein, welcher den Cord mit der Reifensubstanz verbindet. Diese Bindung (Adhäsion) steigt mit der Aufnahme von Festkörpern durch den Tauchprozeß u. der damit verbundenen gesteigerten Dicke des Filmes. In der vorliegenden Unters. wurde jedoch gefunden, daß die *Biegefestigkeit* (flex-life) von GR-S-Reifen mit Kunstseidecord am höchsten ist, wenn kleinere Mengen von Festkörpern aus der Tauch-Fl. (Caseinbasis) aufgenommen werden. Hohe Werte der Adhäsion verbürgen demnach keine optimale Ausrüstung von Reifen, daher sollte man Adhäsionsteste weniger stark berücksichtigen. — 3 Abb., 3 Tabellen. (Ind. Engng. Chem. 40. 2292—95. Dez. 1948. Mansfield, O., Mansfield Tire & Rubber Comp.) ZAHN. 7228

Harry L. Fisher und Arnold R. Davis, *Die Herstellung reiner GR-S-Kautschukmischungen. Die Wirkung anorganischer Oxyde und Oxydationsmittel*. Reine GR-S-Kautschukmischungen nur mit S u. anorgan. Oxyden ließen sich ziemlich gut vulkanisieren mit Magnesia, Bleiglätte u. Kalk mit Zugfestigkeiten von 28—35 kg/cm², dagegen gar nicht mit Zinkoxyd. In allen Fällen aber beschleunigte der Zusatz von anorgan. Oxydationsmitteln, Mennige, Bleidioxid, Bleichromat u. Eisenoxyd die Vulkanisation u. erhöhte im allg. die Zugfestigkeit. Auch der Zusatz gewisser Weichmacher, bes. Turgom, erhöht die Zugfestigkeit bedeutend. Die Alterungsprüfung dieser Mischungen, bes. derer mit Magnesia, ergab eine weitere Steigerung der Zugfestigkeit ohne übermäßige Abnahme der Dehnung. (Ind. Engng. Chem. 40. 143—50. 14/1. 1948. Stamford, Conn.) OVERBECK. 7236

J. Th. G. Overbeek, *Emulsionspolymerisation*. Vf. gibt die von HARKINS (C. 1948. II. 569) veröffentlichte Theorie der Emulsionspolymerisation wieder. Die entwickelte Anschauung gilt vor allem für die Gewinnung von GR-S-Kautschuk (einem Polymeren von Butadien u. Styrol). Man darf annehmen, daß das entwickelte Schema grundsätzlich für alle Emulsionspolymerisationen gilt. Einige Fragen bleiben jedoch noch ungeklärt: 1. Die Anwesenheit von *Bremstoffen* ist schwer zu vermeiden u. zwar um so schwerer, je mehr Komponenten in dem Reaktionsgemisch enthalten sind. 2. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird für die Micellen, die Latexteilchen u. die in echter Lsg. anwesenden Monomeren nicht gleich sein. 3. Die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt sicherlich von dem Verhältnis der Polymeren zu den Monomeren in den Latexteilchen ab. Dieses Verhältnis wird bestimmt durch die Polymerisationsgeschwindigkeit, die Monomere wegnimmt, u. die Diffusion aus den großen Tropfen, die monomer zuströmen. 4. Für die Polymerisation ist das Verhältnis der beiden Monomeren von Wichtigkeit. Da beide durch Diffusion aus den Monomertropfen zu den Reaktionsorten befördert werden, u. die Diffusionsgeschwindigkeiten nicht gleich sind, ist sicher ein Unterschied im Verhältnis der Monomeren zwischen Monomertropfen, Latexteilchen u. Micellen zu erwarten. (Chem. Weekbl. 44. 127—29. 28/2. 1948.) WESLY. 7236

Eric Lawrence Gericke und Percy Torr, Südafrikanische Union, *Koagulation oder Abscheidung von Kautschuk aus Latex mit Hilfe von Wechselstrom*. Die maximale Wirksamkeit hängt von der Frequenz ab, die für jede Latexsorte durch Ausprobieren festgestellt werden kann. Z. B. eignet sich für einen Latex, der 30% Kautschuk enthält, ein Wechselstrom von 220 V u. 50 Frequenzen. Bei Latex mit höherem Kautschukgeh., z. B. 60% ig.

Parakauschuk, können geringere Spannungen vorteilhaft sein. Die Stromstärke richtet sich nach der Größe u. Beschaffenheit der Elektroden. Der Strom berechnet sich aus der Formel: $I = k \cdot A/d$, worin I der Strom (in Amp.), A die Oberfläche einer Elektrode, d der Elektrodenabstand u. k die „Kautschukkonstante“ sind. Die Konstante k ermittelt man für jede bestimmte Lsg. beim Durchgang eines Stromes von bekannter Amperezahl, der mit bestimmtem A u. d die besten Resultate gibt. Die Elektroden bestehen aus Kohle, die mit Ag überzogen sein kann, aus Metallblech oder perforierten Blechplatten; zweckmäßig sind multiple, d. h. eine Reihe von positiven Elektroden, zwischen die abwechselnd negative oder geerdete Elektroden geschaltet sind. Das Verf. ist intermittierend u. wird bei jeweils optimaler Temp. durchgeführt. Rührvorrichtungen, Spül- u. Reinigungsrichtungen für die Elektroden können vorgesehen sein. Der hochsteigende Kautschukrahm ist durch den Strom sterilisiert u. kann monatelang aufbewahrt werden. — Für den Fall, daß die Koagulation unzureichend ist, wird das p_H durch eine schwache Säure, wie Essigsäure, oder ein Alkali (5 Tropfen/1000 cm³) korrigiert. — Euphorbiaceenlatex wird durch Wechselstrom nur in kleinen Teilen koaguliert. In diesem Fall wird der Wechselstrom von einem Gleichstrom von ca. der gleichen Stärke überlagert. — Pflanzen mit latexhaltigem Saft, z. B. *Sonchus Oleraceus*, werden zermahlen, die Fl. durch eine Anzahl Filter geschickt u. der Latex dann aus dem rötlichbraunen Saft aufgerahmt. Um unerwünschte Erhitzung zu verhindern, kann man Hohl Elektroden durch eine innen zirkulierende Fl. kühlen usw. — Zeichnungen. (F. P. 941 113 vom 2/8. 1945, ausg. 3/1. 1949. E. Prior. 9/8. 1944.)

DONLE. 7223

Georges Charles Ahier, Alfred Valentin Champagnat und Jean Fernand Maurice Tirmont, Frankreich, *Herstellung von Teppichen, Samitgeweben und dergleichen*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man auf eine Grundschicht, die aus Textilmaterial, vulkanisiertem oder unvulkanisiertem Kautschuk, der gegebenenfalls Textilfasern enthält, Schwammkautschuk, Polyvinylchlorid, Superpolyamid usw. besteht, in kontinuierlichem Verf. die eigentliche Textilschicht aufklebt, z. B. mittels einer vulkanisierbaren Kautschukmasse (5% ZnO, 2% S, 1% Beschleuniger u. 1% Antioxydationsmittel enthaltend). Die über Walzen laufende Bahn kann eine Vulkanisierungszone passieren; anschließend wird sie aufgerollt. Zuführung der beiden Schichten erfolgt von zwei getrennten Rollen her, Vereinigung durch ein Walzensystem. Besteht die Grundschicht aus Kautschuk, so kann ihr ein Blähmittel, wie 1—5% Diazoaminobenzol, zugesetzt werden, das bei der Vulkanisierung schwammförmige Struktur verursacht. — Zeichnungen. (F. P. 939 501 vom 3/1. 1947, ausg. 17/11. 1948.)

DONLE. 7229

Armin Fink, Schweiz, *Herstellung kautschukartiger Produkte*. Man mischt Polyvinylacetat (I) u. Stoffe, die es lösen u. erweichen, mit Kautschukstoffen u. vulkanisiert das Ganze. Als Lösungsm. eignen sich bes. arom. oder aliph. KW-stoffe, gegebenenfalls im Gemisch mit Essigsäureestern oder Ketonen. Polyvinylchlorid kann bis zu 30 Gewichts-% zugegeben werden. — Z. B. löst man 300—350 (Teile) I in 600 eines Gemisches aus 30% Bzl., 65% Methylacetat u. 5% Weichmacher, mischt dann 150 Ruß, 30 S, 20 ZnO u. 250 Kautschukpulver (II) (aus Fahrzeugreifen) ein. Auf die in üblicher Weise behandelte Karkasse eines Reifens wird mit 25% der beschriebenen Polyvinylacetatlsg., der 8% S, 12% Ruß u. 8% ZnO zugemischt sind, eine Lauffläche aufgetragen, worauf in diese erste Mischung in einer Walzvorr. bei 70° 50% II u. 42% Regenerat eingemengt werden. Weiterverarbeitung wie üblich. (F. P. 941 149 vom 31/1. 1945, ausg. 3/1. 1949. Schwz. Priorr. 31/1. u. 5/2. 1945.)

DONLE. 7235

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Jacob Feigenbaum, *Die Citrusöle in Palästina*. Aus den Schalen von Citrone (I), Orange (II) u. Pampelmuse (III) werden in Palästina die Öle nach drei Methoden extrahiert: Meth. mit dem Schwamm; mechan. Meth.; Destillationsmethode. Beschreibung der drei Arten, von denen vorwiegend die beiden ersten auf kaltem Wege ausgeführt werden. Ferner werden auch durch selektive Extraktion von Terpenen u. Sesquiterpenen befreite Öle hergestellt. — I-Öle: Bei einem Geh. der Schale von 0,5% beträgt die Öl- ausbeute 1,5—2 kg/t I. Farbe blaßgelb bis gelbbraun, D.¹⁵ = 0,844—0,859, n_D²⁰ = 1,474—1,478, [α]_D²⁰ = 63—70, SZ. 0,6—1,3. Citral, 2,6—4,1%, Abdampfdruckstand 2,20—3,68%. d-Limonen u. andere Terpene bilden ca. 90% des Öles. Die Öle sind wegen ihrer Milde mehr für die Nahrungsmittelindustrie als für die Parfümerie geeignet. — II-Öle: 2,5 kg/t II. Das Öl der bitteren Orange (Sevilla) ist chem. ident. mit dem der süßen (Portugal). Durchschnittswerte für palästinens. II-Öle: D.¹⁵ = 0,842—0,857 n_D²⁰ = 1,468—1,475, [α]_D²⁰ = —100, SZ. 0,3—1,5, Aldehyd, berechnet als C₁₀ 0,95 bis 1,89%, Abdampfdruckstand 4,59—5,96%. Der unangenehme Terpentingeruch beim Altern unterbleibt, wenn man 10% absol. A. zusetzt. — III-Öle: Vorwiegend aus der Sorte

„Marsh“, 1 kg/t III. $D^{15} = 0,850-0,859$, $n_D^{20} = 1,474-1,477$. $[\alpha]_D^{20} = 91-98$; es enthält *Citral*. — *Neroliöl*: Aus den Blüten der bitteren Orange durch Wasserdampfdest.; Ausbeute 0,01%. Farbe hellgelb mit leichter Fluoreszenz nach Rot. $D^{15} = 0,870$ bis $0,873$, $n_D^{20} = 1,468-1,469$, $[\alpha]_D^{20}$ ca. $0,12$, Veresterungszahl 43—52, nach Acetylierung 160—183. (Ind. Parfümerie 4. 37—38. Febr. 1949. Jerusalem, Dep. du Commerce et de l'Industrie, Gouvernement Paléstinien.) ROTTER. 7262

Otto Richard Gottlieb, *Untersuchung der Duftstoffe aus den Blättern des süßen Orangenbaumes*. Das Öl der Blätter des *Citrus aurantium* Risso ist in der Parfümerie wenig bekannt. Die nach der Ernte in großen Mengen anfallenden Blätter der Plantagen von Nova Iguassa, Brasilien, wurden nach einwöchiger Lagerung der direkten Einw. von Dampf ausgesetzt. Das dekantierte Öl wurde mit dem mit Bzl. aus dem abdest. W. extrahierten vereinigt u. untersucht; $D^{25} = 0,8962$, $n_D^{25} = 1,4911$, $[\alpha]_D^{25} = 11,2^{\circ}$ (A.; c = 8,9). Ein anderer Teil der Blätter wurde kalt mit Bzl. perkoliert. Nach dem Abdampfen von Bzl. blieb ein dunkelgrüner, wachsartiger Rückstand: F. 51° , SZ. 67,3, Veresterungszahl 77,4, Unverseifbares 52,0%, mit Wasserdampf Flüchtiges 10,9%, Rückstand nach der Wasserdampfdest. F. 63° , SZ. 40,5, Veresterungszahl 63,8, Acetylzahl 33,8, Unverseifbares 45,4%, KW-stoffe 25,2%, F. der KW-stoffe 75—76°. Das flüchtige, gelbe Öl besitzt sehr feinen Geruch; es besitzt folgende Eigg.: $D^{25} = 0,8758$, $n_D^{25} = 1,4822$, $[\alpha]_D^{25} = 10,2^{\circ}$ (A.; c = 19,3). Nach Abtrennung der Aldehyde mit Bisulfit wurden die prim. u. sek. Alkohole u. Ester bestimmt: Aldehyde 15,8%, freie u. prim. sek. Alkohole 8,1, gesamte freie Alkohole 14,5, Ester 9,4. (Ind. Parfümerie 4. 9—10. Jan. 1949. Rio de Janeiro, Brasilien, Ornstein u. Cie.) ROTTER. 7262

J. Gattefossé, L. Bénezet und G. Igolen, *Beitrag zur Untersuchung der aromatischen Flora Marokkos. Eine neue Pulegon-Minze: die Mentha Gattefossesi Maire*. Beschreibung der im mittleren Atlas vorkommenden u. in der Höhenlage von 1800 m angebauten *Mentha Pulegium*, die seit 1922 *Mentha Gattefossesi* genannt wird. Man kann 1,8% eines braunen Öles mit starkem *Pulegon*-Geruch u. folgenden Eigg. gewinnen: $D^{15} = 0,9403$, $[\alpha]_D^{20} = +15,25^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4920$, in 1,7 Vol. A. von 70% ohne Trübung lösl., SZ. 2,8, Veresterungszahl 7,71, *Pulegon* nach BURGESS 87%; durch Dest. konnte *Pulegon* gewonnen werden: $D^{15} = 0,939$, $n_D^{20} = 1,4860$, $[\alpha]_D^{20} = +22,4^{\circ}$; *Semicarbazon*, F. 168° . Im Destillationsrückstand fand sich *Tricosan*, aus A., F. 47° . (Ind. Parfümerie 4. 11—12. Jan. 1949.) ROTTER. 7262

J. Gattefossé und G. Igolen, *Beitrag zur Untersuchung der aromatischen Flora Marokkos. Das Öl aus den Blättern der Thuya (Thuya de Barbarie)*. (Vgl. vorst. Ref.) Die zu den Coniferen gehörende *Thuya*, *Callitris articulata* (Vahl) Murbeck, auch *C. quadrivalvis* ist im Südwesten u. in Mittelmarokko heim., wo sie ca. 650000 ha bedeckt. Sie erreicht eine Höhe von 15 m u. liefert das echte *Sandarakharz*. Die jungen Zweige mit den nadelförmigen Blättern geben bei Wasserdampfdest. ungefähr 1% eines leicht gelbgefärbten Öles das Terpentinen-Borneolgeruch besitzt. Seine physikal. Eigg. sind folgende: $D^{15} = 0,9414$, $n_D^{20} = 1,4720$, $[\alpha]_D^{20} = +39,25^{\circ}$, lösl. in 1,4 Vol. A. von 80° , SZ. 2,8, Veresterungszahl 106,6, nach Acetylierung 154, nach Acetylierung in Ggw. von Pyridin 114, nach Formylierung in der Kälte 153,9, Carbonylzahl, kalt 11,2, heiß (1 Stde.) 58,8; keine Phenole. Fraktionierung bei 10 mm ergab ca. 12% *d- α -Pinen*, das durch die physikal. Daten: $D^{15} = 0,863$, $n_D^{20} = 1,4660$, $[\alpha]_D^{20} = +42,30^{\circ}$ u. das *Nitrosochlorid*, F. 113° , identifiziert wurde. In einer höheren Fraktion wurde *Bornylacelat* festgestellt. Freie Alkohole fast ausschließlich *d-Borneol*, F. 204° , $[\alpha]_D = +37,42^{\circ}$, saures Borneolphthalat, F. 164° . (Ind. Parfümerie 4. 35—36. Febr. 1949.) ROTTER. 7262

E. Benk, *Die Verwendung von Glykolen in der Kosmetik*. Glykole finden Verwendung zur Herst. von Haar- u. Gesichtswässern, Fixativen, Dauerwellpräpp., Cremes, Zahnpasten, Badessenzen, Beinfarben u. anderen kosmet. Erzeugnissen. Als analyt. Nachw. wird die Best. der Lichtbrechung oder Oxidation mit HNO_3 zu Oxalsäure angeführt. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 266—67. 10/11. 1948. Stuttgart.) SEIFERT. 7284

Karl Bergwein, *Massage-Cremes*. Beschreibung von Herstellungsverf. für Massagecremes auf Caseinbasis (Rolling-Cremes) u. Angabe der Rezepturen für Spezialpräpp. für Gesichts-, Körper- u. Augenlidmassagen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 164—65. 30/3. 1949.) SEIFERT. 7284

Raymond Renaud, *Die Schminken*. Allg. Darst. dieses technolog. Gebietes an Hand von Rezeptbeispielen. (Parfümerie u. Kosmetik 30. 9—12. [französ. u. deutsch.] April 1949.) FREYTAG. 7284

Henri Richebé, *Chemische Analyse von Kosmetikis*. Die Analyse eines nicht bekannten kosmet. Prod. erstreckt sich auf folgende Bestimmungen: Art der Emulsion (Öl in W., W. in Öl), p_H , Wassergeh., Identifizierung u. Prozentgeh. an Polyolen, Geh. an A. u.

anderen Lösungsmitteln, Geh. an Fettsäuren, an Aminobasen, Art u. Geh. des Emulgators, mineral. u. organ. inerte Substanzen (Al, Ti, Zn, Ca, Mg, SiO₂, K, Na, B; Trennung von Kreide, Kaolin, ZnO u. TiO₂, Tricalciumphosphat u. Stärke). Beschreibung u. einzelne Analysengänge; Angabe der Literatur. (Ind. Parfümerie 4. 39—42. Febr. 1949. ROTTER. 7295

XV. Gärungsindustrie.

Georg W. A. Brischke, *Die technologische Berechnung eines Maischverfahrens*. Es wird an Hand eines Beispiels für eine dunkle Würze die rechner. Entw. eines Maischverf. ausführlich dargelegt, wobei ein Maischverf. für dunkle, untergärige Biere gewählt wurde, weil zu einem solchen gewöhnlich drei verschied. Malzsorten, nämlich ein dunkles Malz nach Münchener Art, ein dunkles Karamel- u. ein Farbmalz geschüttet werden, u. weil gezeigt werden soll, wie sich die einzelnen Malze in der Konstruktion zahlenmäßig auswirken. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 59—63. Aug. 1949. Berlin-Neukölln.) WALCKER. 7504

H. Huber, *Zur Obstweinbereitung im bäuerlichen Betrieb*. Ratschläge zur Gewinnung eines guten Obstweines: Reinlichkeit, Zusatz von SO₂ zum frischen Saft, Verwendung von Reihnfe. (Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 58. 320—22. Aug. 1949. Wädenswil, Eidg. Versuchsanstalt.) KIELHÖFFER. 7556

E. Kröller, *Ein einfacher, empfindlicher, qualitativer Nachweis von Bleitetraäthyl in Brantwein*. Im Hinblick auf die vermehrte Verwendung des „Kraftsprits“ (80% Äthanol, 20% Bzn. oder Bzl. mit Tetraäthylblei als Antiklopfmittel) u. die Gefahr einer irrtümlichen oder absichtlichen Benutzung zu Trinkwecken wird eine einfache Nachweismeth. für das giftige Bleitetraäthyl angegeben: 10 cm³ Brantwein versetzt man mit 1 cm³ einer 15% ig. Lsg. von Brom in CCl₄; nach 10 Min. Zusatz von 2 cm³ 50% ig. orthophosphoriger Säure, umschütteln bis zur Entfärbung; Zusatz von 10 cm³ 4n NaOH. Nach Zusatz von 1 cm³ Natriumsulfidlg. (5% ig) 10—15 Min. stehenlassen. Bleitetraäthyl ist durch schwarzgraue Färbung zu erkennen. Blindvers. angezeigt. 0,001% Bleiäthyl noch nachweisbar. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 160. Aug. 1948. Frankfurt a. M., Staatl. Chem. Untersuchungsanst.) TÄUFEL. 7594

C. E. Hubach, *Nachweis von Cyaniden und Ferrocyaniden in Weinen*. Die Meth. von GETTLER u. GOLDBAUM zum Nachw. kleinster Mengen von HCN läßt sich nach Vers. des Vf. auch auf Ferrocyanwasserstoffsäure ausdehnen, wenn man bei der Rk geringe Menge gepulvertes CuCl₂ in das Entwicklungsgefäß gibt u. dann wie üblich Luft durchleitet. CuCl₂ wirkt hierbei als Katalysator. (Analytic. Chem. 20. 1115—16. Nov. 1948. San Francisco, Calif.) GRIMME. 7606

Usines de Melle (Erfinder: Firmin Boinot und Jean Boige), Frankreich, *Fabrikation von Hefe*, dad. gek., daß die in einem gegebenen Medium erzeugte Hefe period. aus ihm entfernt wird, bevor die Kohlenhydrate völlig verbraucht sind, u. daß die von Hefe befreite Fl. jeweils wieder für die Züchtung einer neuen Hefegeneration verwendet wird. — Beispiel. (F. P. 942 099 vom 17/9. 1943, ausg. 28/1. 1949.) DONLE. 7533

Usines de Melle (Erfinder: Firmin Boinot), Frankreich, *Herstellung eines Ersatzstoffes für Essig*. Man setzt Zucker der Einw. eines Fermentes aus, das direkt ein Gemisch von Milch- u. Essigsäure erzeugt, neutralisiert die Säuren während oder nach der Gärung u. setzt sie, gegebenenfalls nach Einengung auf die gewünschte Konz., mit einer solchen Menge einer starken Säure frei, daß ein kleiner Teil (ca. 1%) in Form von Salzen zurückbleibt. Ein geeignetes Ferment ist z. B. Lactobacillus acidophilus B; als Ausgangsstoffe für die Gärung verwendet man Milchserum, Fruchtsäfte, Maiszucker usw. Das p_H soll bei 6—4,3 u. die Temp. bei 38—42° liegen. Die Neutralisierung erfolgt mit Kalkmilch u. dgl., die Zerlegung der Salze mit Phosphor- oder Weinsäure. — Beispiele. (F. P. 942 101 vom 11/10. 1943, ausg. 31/1. 1949.) DONLE. 7565

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

R. Heiss, *Die Lebensmitteltechnologie als Grenzgebietsaufgabe*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. II. 546 referierten Arbeit. (Technik 4. 89—93. März 1949. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.) BARZ. 7630

D. H. Rose und H. D. Johnson, *Wasserkondensation und Rostbildung an Blechdosen für Nahrungsmittelkonserven*. Systemat. Unterss., unter welchen Bedingungen bei Metall- u. Pappbehältern für Nahrungsmittel beim Transport aus kühleren in wärmere Räume durch Wasserkondensation Rostung bzw. Erweichung eintritt. Im allg. darf der Temperatursprung nicht mehr als 15° F betragen. Bei größeren Unterschieden muß die Temperatur-

steigerung in mehreren Stufen erfolgen. (Food Ind. 20. 114—17. Febr. 1948. US. Dep. of Agriculture and War Food Administration.) KALIX. 7634

Karl Braun, *Über die Allergungsverteilung von Nährhefe (Torula utilis) in einer kontinuierlich betriebenen Verhefungsbutte*. Das Alter einer einzelnen Hefezelle kann analyt. nicht bestimmt werden; es kann nur die Altersverteilung der Zellen in einer kontinuierlich betriebenen Butte mathemat. ermittelt werden. Die der Berechnung zugrundeliegenden Voraussetzungen werden beschrieben. Abgeleitet wird eine Formel bzgl. der Abnahme der Hefezellen gleichen Alters in der Verhefungsbutte, ferner wird eine Berechnung des Anteils der Hefe einer bestimmten Altersklasse an der gesamten in der Butte vorhandenen Hefe aufgestellt. — 1 Diagramm. (Papier 3. 380—82. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7646

C. Massatsch, *Benzylalkohol in Lebensmitteln*. Unter Hinweis auf eine frühere Veröffentlichung von KRÜGER (C. 1948. II. 1137) wird mitgeteilt, daß ein untersuchtes Bittermandelöl zu rund 50%, ein „Erdbeeröl“ zu rund 65% aus Benzylalkohol bestand. Es wird vorgeschlagen, Benzylalkohol als Verfälschungsmittel bei Aromen für Lebensmittelzwecke generell zu verbieten. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 161. Aug. 1948. Berlin-Steglitz.) TÄUFEL. 7656

Günther Wendland, *Der Einfluß des Dosenmaterials auf den Vitamin-C-Gehalt von Obst und Gemüse*. Durch Verss. bes. mit sauren Füllgütern wurde festgestellt, daß der Vitamin-C-Geh. bei der Konservierung u. Lagerung in walzengrundierten-spritzlackierten u. in mit Luvithermfolie kaschierten Schwarzblechdosen am besten erhalten bleibt, während der Verlust an Vitamin C in Dosen aus feuerverzinnem Weißblech (30 g/m² Sn) mit oder ohne Lacküberzug etwas größer, in Dosen von sparverzinnem Weißblech (10—15 g/m² Sn) u. von phosphatiertem u. tauchlackiertem Schwarzblech erheblich ist. Der Vgl. sachgemäß zubereiteter Dosenkonserven hinsichtlich des Vitamin-C-Geh. mit Tiefkühlpräpp. oder auch Küchenzubereitung von Frischgemüse kann sehr günstig ausfallen. Eine laboratoriumsmaßig mögliche Prüfmeth. von Dosenmaterial mit Ascorbinsäurelsg. unter Luftabschluß (N₂-Atmosphäre) wird beschrieben. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 618—24. Dez. 1948. Hamburg, Krankenhaus Heidberg.) HÄBEL. 7690

Herbert I. Bernstein und Salomon Epstein, *Anwendung von keimtötenden Mitteln bei der Herstellung von Salzgurken*. Dem zum Waschen der rohen Gurken verwendeten W. wird in Mengen von 1 oz. auf 1 gal eine „Emulsept“ genannte Verb. zugesetzt, die zugleich als Reinigungsmittel u. Desinfektionsmittel wirkt; die Gurken werden mit dieser Lsg. 3 Min. lang bei 110° F behandelt. Es kommen dafür Verb. von der allg. Formel R·CO·O·CH₂·CH₂·NH·CO·CH₂·N(CI)C₆H₅ in Frage, in denen R einen längeren Fettsäurerest bedeutet. Dann wird die Keimzahl auf 5% gegenüber der des Rohmaterials u. die für die Pasteurisierung bei 180° F nötige Zeit von 20 auf 15 Min. herabgesetzt. Die Gurken saugen bei dieser Behandlung eine geringe Menge dieser vollkommen ungiftigen Verb. auf. (Food Ind. 20. 80—81. 220. 222. 224. März 1948. Chicago, Ill., Emulsol Corp.) KALIX. 7690

A. Rotsch, *Untersuchung von Fettsparmassen*. Besprechung u. Angabe von Analysetabellen für W., Fett u. Säuregrad in fetthaltigen Sparmassen, u. für W., Gesamtzucker u. Säuregrad in fettfreien Sparmassen. (Getreide, Mehl, Brot 2. 90—91. Juni 1948) HAEVECKER. 7797

Georges Laurent Tricot und Elisabeth Ernestine Libersa, geb. Libersa, Frankreich, *Konservierungsverfahren* mit Hilfe von koagulierte Albumin (I). I wird z. B. durch Wärmebehandlung koaguliert, pulverisiert u. der Ware, die konserviert werden soll, zugesetzt. Dann kann man durch Wärme die ganze M. koagulieren, die an der Luft nun ohne weiteres trocknet. — Will man z. B. eine Suppenmasse herstellen, so fügt man Pflanzen- u. Fleischsaft zu I, trocknet u. zerkleinert. — Büchsenkonserven werden vor dem Verschluß der Büchsen an der Luft unter geringem Druck koaguliert usw. (F. P. 941 140 vom 24/1. 1946, ausg. 3/1. 1949.) DONLE. 7635

Alva R. Patton, Fort Collins, Col., V. St. A., *Herstellung von Röstkartoffeln*. Zur Erzeugung einer goldgelben Farbe beim Rösten von Kartoffeln (Scheiben oder Stäbchen) in schwimmendem Fett (Pommes frites) werden die Stücke vorher 30 Sek. bis 10 Min. lang in eine ca. 0,25% ig. Lsg. von CaCl₂ oder MgCl₂ oder von anderen wasserlösli. Ca- oder Mg-Verb. bei ca. 120° F eingetaucht. Hierdurch werden die die unerwünschte Braunfärbung verursachenden Stoffe herausgelöst bzw. zerstört, ebenso ein zu hoher Zuckergehalt. (A. P. 2 448 152 vom 27/1. 1947, ausg. 31/8. 1948.) KALIX. 7679

Krim-Ko-Corp., Chicago, Ill., übert. von: **Matties P. Hess**, Maywood, und **Arthur E. Siehrs**, Chicago, Ill., V. St. A., *Extrakt aus irischem Moos*. Der Extrakt aus irischem Moos konnte in 2 Komponenten I u. II zerlegt werden, von denen I nach Trocknung u. Pulverisierung nur in heißem, II dagegen auch in kaltem W. quellbar ist. Zur Abtrennung

von II, das für die Herst. von pulverisierten, leicht quellbaren Nahrungs- u. Genußmittelpörrp. bes. geeignet ist, wird das Moos zuerst mit W. von 180° F extrahiert, wobei hauptsächlich I entfernt wird. Der Rückstand wird im Autoklaven bei 15 lbs. Druck 1 Stde. lang mit Dampf von 252° F behandelt, wodurch II gewonnen u. die Reste von I fast vollständig in II umgewandelt werden. (A. P. 2 462 398 vom 1/3. 1945, ausg. 22/2. 1949.)

KALIX. 7695

Hans-Adalbert Schweigart, Grundlagen und Praxis der Lebensmittellagerung. Kartoffeln u. Eier. Hannover: Schaper. 1948. (159 S. m. 30 Abb.) DM 6,—.

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

John Seaman, *Mechanische Extraktion von Ölen und Fetten*. Besprechung neuzeitlicher Pressen u. Entöler an Hand von Abbildungen. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 125. 637—39. 3/6. 1949.)

GRIMME. 7872

John Seaman, *Mechanische Vorarbeiten zur Ölextraktion*. 1. Mitt. Bericht über die Vorarbeiten zur rationellen Ölextraktion aus tier. u. pflanzlichem Rohmaterial mit besonderer Berücksichtigung der Entfaserung von Baumwollsaat. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 126. 57—58. 15/7. 1949.)

GRIMME. 7872

John Seaman, *Mechanische Vorarbeiten zur Ölextraktion*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Besprechung prakt. Saatreiniger, Samenschälanlagen u. Saatvorberecher. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 126. 151—52. 5/8. 1949.)

GRIMME. 7872

L. Laroche, *Die schwarze Brechnuß (Jatropha Curcas L.)*. Beschreibung der botan. Merkmale u. Spielarten, der Kultur, der Ernte, der Wirtschaftlichkeit u. Marktlage u. Besprechung der Anwendung des aus den Samen der *Jatropha Curcas L.* gewonnenen, fast nicht trocknenden Öles in der Medizin, als Schmiermittel, als Brenn- u. Leuchtöl, in der Seifenindustrie u. nach entsprechender Behandlung (z. B. mit Holzöl) als Anstrichmittel. (Oléagineux 3. 321—28. Juni/Juli 1948.)

OVERBECK. 7894

J. A. Lovern, *Fischöle*. Zusammenfassende Betrachtungen über Fischöle, worunter im Handel alle Öle von Wassertieren verstanden werden, die untereinander ausgesprochene Ähnlichkeiten aufweisen, sich aber scharf von den Fetten der Pflanzen u. der Landtiere unterscheiden. Diese Unterschiede betreffen die konstituierenden Fettsäuren sowohl nach Kettenlänge wie auch nach dem Grad des ungesätt. Charakters. Während bei Pflanzen u. Landtieren die C₁₄- u. C₁₈-Fettsäuren überwiegen u. die Lückenbindungen bevorzugt bei den C₁₈-Vertretern auftreten, bauen sich die Fischöle aus C₁₄- u. C₂₄-Fettsäuren auf; in allen finden sich ungesätt. Komponenten; charakterist. ist ferner das bis 6fache Ungesättigtsein. Es wird auf die Übergänge im Fettaufbau zwischen Meerfischen, Süßwasserfischen u. Meervögeln hingewiesen (s. Original), die die vorerwähnten Charakteristica in allmählicher Verschiebung von einem zum andern Extrem erkennen lassen. Als Ursache für den besonderen Aufbau des Meertierfettes wird die Nahrung hingestellt, die ursächlich aus Meerplankton besteht, dessen Fettzus. an Beispielen illustriert wird. Als Ursache für den besonderen Aufbau des Meertierfettes wird die Nahrung hingestellt, die ursächlich aus Meerplankton besteht, dessen Fettzus. an Beispielen illustriert wird. Fütterungsverss. mit Süßwasseraalen bestätigen diesen Einfl. des Nahrungsfettes. Als spezif. Züge des Fettes der Wassertiere, wobei ein Zusammenhang mit dem Nahrungsfett nicht in Betracht kommt, werden an den Beispielen der Zahnwale u. der Elasmobranchier erörtert: Auftreten von Wachsestern an Stelle von Triglyceriden, Ersatz länger- durch kürzerkettige Fettsäuren, Rückgang der Stärke des ungesätt. Charakters, Auftreten der ungeradzahigen, verzweigt-kettigen Isovaleriansäure, dem Proteinstoffwechsel entstammend, in Glyceridbindung. Diese Veränderungen werden mit der durch Verss. mit Isotopen Fettsäuren ermittelten Fähigkeit des Organismus in Zusammenhang gebracht, wechselseitig gesätt. in ungesätt. Fettsäuren zu verwandeln u. umgekehrt, Hydrierung u. Dehydrierung zu vollziehen, Fettsäuren zu Alkoholen zu reduzieren u. umgekehrt. Es wird auf das Vork. von Alkoxydiglyceriden, von Squalen sowie von Isooctadecan u. Isooctadecylen bei den Elasmobranchiern hingewiesen. Unterschiede im Fett treten vor allem auf, wenn es an verschied. Stellen des Körpers deponiert wird; dies prägt sich deutlich aus, wenn man die Menge der konstituierenden Fettsäuren in mol. Konz. angibt (s. Original). Es wird die Ansicht ausgesprochen, daß die Unterschiede in den Fetten der Organismen mit deren Stellung in der Entwicklungsreihe in Zusammenhang gebracht werden können. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 32. 113—22. März 1949. Aberdeen, Torry Res. Station, Dep. of Sci. and Industrial Res.)

TAUFEL. 7898

Southwick Walbridge Briggs, V. St. A., *Filter*, bes. für die Ölreinigung. Aus Cellulose u. dgl. bestehendes Filtermaterial neigt unter dem Einfl. von Feuchtigkeit u. dgl. zur

Kontraktion. Die Neigung des Filtriergutes, sich dann unter Umgehung des Filterweges anderwärts Bahn zu schaffen, wird durch spezielle Vorrichtungen bekämpft. — Zeichnungen. (F. P. 941 094 vom 21/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 12/8. 1944.)

DONLE. 7875

Sherwin-Williams Co. und Michael William Pascal, V. St. A., *Kontinuierliche Extraktion von Ricinusöl*. Mischt man das Öl oberhalb einer bestimmten maximalen krit. Temp. mit gewissen Lösungsmitteln, wie Hexan, Heptan, Octan, so entstehen klare, in jedem Mengenverhältnis beständige, homogene Flüssigkeiten. Kühlt man sie bis zu der minimalen krit. Mischbarkeitstemp. ab, so tritt Trübung u. bei weiterer Abkühlung Trennung in eine untere, ölrreiche u. eine obere, ölarme Schicht auf. Die untere Schicht reichert sich auf Kosten der oberen an Öl an. Ricinussamen oder Preßrückstände werden daher oberhalb der maximalen krit. Temp. mit dem Extraktionsmittel behandelt, das Gemisch von nicht extrahierbaren Anteilen befreit, abgekühlt, die ölhaltige Schicht durch Erhitzen auf lösungsmittelfreies Öl verarbeitet u. die ölarme Schicht aufgeheizt u. in das Verf. zurückgeleitet. — Vorr.; Mischbarkeitsdiagramm usw. (F. P. 941 421 vom 6/2. 1947, ausg. 11/1. 1949. A. Prior. 7/2. 1946.)

DONLE. 7895

Lever Brothers & Unilever, Ltd. bzw. Joseph Crosfield & Sons, Ltd. und Ronald Vincent Owen, England, *Kontinuierliche Verseifung von Fetten und Ölen*. Man emulgiert das Fett u. ein wss. Verseifungsmittel u. hält die entstehende Emulsion in ruhigem Fluß, so daß die Selbstverseifung des Fetts ungestört vor sich gehen kann. Dauer u. sonstige Bedingungen werden so gewählt, daß die Verseifung prakt. vollkommen abläuft. Es empfiehlt sich, das Gemisch anschließend zu verrühren, z. B. in einem besonderen Behälter mit Hilfe von Frischdampf. — Die Emulsionsbildg. erfolgt vorzugsweise mit Hilfe eines Dampf-injektors, der mittels eines Dampfstrahls die innige Mischung von Fett u. Verseifungsmittel besorgt. Da der Emulsionsgrad für die Verseifung während der Inkubationsperiode wichtig ist, setzt man nötigenfalls bei der Emulgierung ein Emulgiermittel zu. Dieses besteht im allg. aus der bei der Verseifung der im Fett vorhandenen freien Fettsäuren anfallenden Seife. — Die Seifen werden von der zu Boden sinkenden Emulsion sachte in die Höhe gehoben, gelangen durch einen Überlauf in einen zweiten Behälter u. können dort noch einmal mit einem Verseifungsmittel behandelt werden. Weitere Einzelheiten. — Beispiele. — Vorrichtungen. (F. P. 941 205 vom 21/1. 1947, ausg. 5/1. 1949. E. Prior. 21/1. 1946.)

DONLE. 7907

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

Walter Luthardt, *Das ausgelaugte Holz aus der künstlichen Zucht holzbewohnender Pilze*. Vf. weist auf die techn. u. wirtschaftliche Bedeutung des mykolog. ausgelaugten Holzes, unter Führung verschied. Verwendungsmöglichkeiten, hin. Zur Gewinnung brauchbarer Prodd. sind jedoch Pilze bestimmter Art erforderlich. Die Analyse eines durch *Pholiota matabilis* nach dem LUTHARDT-Verf. mykolog. ausgelaugten Buchenholzes wird angeführt. Bes. hervorgehoben wird das äußerst niedrige spezif. Gewicht des ausgelaugten Holzes, so daß es als Austauschstoff für das aus dem Auslande eingeführte „Balsaholz“ dienen kann. — 8 Mikroaufnahmen. (Holzforschung 3. 117—21. Aug. 1949. Steinach/Thür.)

P. ECKERT. 7952

H. A. Wannow, *Über die Bestimmung der Polymolekularität der Cellulosen*. Gegen stand der Ausführungen ist die Best. der Kettenlängenverteilung der Cellulose (I) durch fraktionierte Fällung. Beschrieben werden die verschied. Verf. zur Nitrierung der I, die Arbeitsweise der Fraktionierung sowie die viscosimetr. Messung. Weiterhin wird auf die Verteilungsfunktionen der Kettenlängen eingegangen. An Hand der Fraktionierungsergebnisse an einer oxydativ abgebauten Baumwolle wird gezeigt, daß die Aufteilung in 8 Fraktionen genügt, um ein genaues Verteilungsdiagramm zu erhalten. — 2 Abbildungen, 20 Literaturzitate. (Melliand Textilber. 30. 519—22. Nov. 1949. Badenweiler, Inst. für Textilchemie.)

P. ECKERT. 7954

—, *Die Oxydation von Cellulose mittels Stickstofftetroxyd*. Vortrag. Kurz besprochen werden die bisher gebräuchlichen Oxydationsmethoden der Cellulose mit bekannten Agenzien unter Hinweis auf den Reaktionsbereich. Im weiteren Verlauf der Ausführungen wird auf eine neue Meth. der Oxydation mittels N_2O_4 (KENYON, 1942) hingewiesen. Das N_2O_4 kann entweder in der Dampfphase oder als Lsg. in CCl_4 angewandt werden. Wie mit Hilfe der Methylenblau-Rk. gezeigt werden konnte, war der saure Charakter derartiger Oxycellulosen (I) wesentlich stärker als der der bisher bekannten I. Die Best. der COOH-Gruppen erfolgte mit Ca-Acetat. Mit Hilfe der TOLLENSchen Rk. konnte festgestellt werden, daß sämtliche Säuregruppen sich in 6-Stellung des Glucoseringes befinden. Durch entsprechende Reaktionsführung gelang es, Prodd. variierender Oxydationsgrades (bis 100%) herzustellen. Weitere Einzelheiten, bes. hinsichtlich der chem. Voraussetzungen

der Rk., werden behandelt u. auf die Bedeutung der Prodd. für Textilien wird hingewiesen. (Text. Recorder 67. Nr. 798. 142—43. Sept. 1949.) P. ECKERT. 7954

Th. Kleinert, *Adsorptionsvorgänge an Ligninsubstanzen*. 3. Mitt. *Die Aufnahme von schwefliger Säure*. (2. vgl. C. 1941. I. 1766.) VI. untersucht die Aufnahme von SO₂ an Holzmehl u. an zwei Säureligninen (mit verd. H₂SO₄ unter Druck bzw. mit konz. HCl bei gewöhnlichem Druck hergestellt). Für die Säurelignine ergibt sich bei Anfangskonz. zwischen 0,2 u. 30 Millimol SO₂ in 100 cm³ nach 24std. Schütteln bei n. Temp. die Gültigkeit der Adsorptionsgleichung von FREUNDLICH. Das gleiche gilt mit einiger Annäherung für die Holzsubstanz bis zu Werten von 0,15 Millimol SO₂ pro g Holzmehl. Darüber hinaus nähert sich die Aufnahme einem Sättigungswert von ca. 0,2 Millimol SO₂ pro g. — Der Sulfonierungs-Rk. der Ligninsubstanzen des Holzes geht also eine Adsorption von SO₂ voran. Die Hemmwrg. von Phenolen beim Sulfitaufschluß des Holzes (vgl. ERDTMANN, C. 1940. II. 2837) erklärt sich nach (bisher nicht veröffentlichten) Verss. des Vf.: Phenole werden durch native Ligninsubstanzen des Holzes adsorbiert, u. zwar die eine Hemmwrg. hervorrufenden mehrwertigen Phenole stärker als einwertiges Phenol. Die Adsorption ist p_H-abhängig u. erfolgt bes. in stark sauren Bereichen. Holzmehl, das mit SO₂ im Adsorptionsgleichgewicht steht, nimmt bei Zugabe von mehrwertigen Phenolen diese zum Teil auf u. gibt dafür SO₂ ab, u. zwar um so mehr, je stärker sauer die Lsg. ist; aus alkal. Lsgg. findet am Holz keine oder nur sehr geringe Phenoladsorption statt. Bei dem zweistufigen Holzaufschluß (vgl. BRADLEY u. MCKEEFE, C. 1923. IV. 164) erfolgt in der ersten (alkal.) Verfahrensstufe keine Adsorption, sondern Desorption der phenol Inhaltsstoffe, gleichzeitig aber verläuft die Sulfittierung des Holzes; an den Phasengrenzflächen ist die Phenolkonz. gering, so daß die den Aufschluß hemmenden Kondensations-Rkk. (vgl. ERDTMANN, l. c.) unterdrückt werden. (Mh. Chem. 80. 135—39. Febr. 1949. Lenzing, Ob. Oest. Lenzinger Zellwolle- u. Papierfabrik A. G.) L. LORENZ. 7954

Th. Kleinert, *Adsorptionsvorgänge an Ligninsubstanzen*. 4. Mitt. *Die Aufnahme von Aldehyden*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Aufnahme von Formaldehyd u. von Furfural aus verd. wss. Lsgg. durch zwei verschied. Säurelignine (mit verd. H₂SO₄ unter Druck bzw. mit konz. HCl bei gewöhnlichem Druck hergestellt) ergibt, daß bei Formaldehyd annähernd Lösungsleichgewichte bestehen, bei Furfural dagegen Adsorptionsgleichgewichte. Der Unterschied im Verh. der beiden Aldehyde dürfte durch die Wechselwrg. zwischen W. u. Formaldehyd bedingt sein. (Mh. Chem. 80. 140—43. Febr. 1949.) L. LORENZ. 7954

Georg Jayme, *Der Einfluß des Hemicellulosegehaltes auf das Verhalten von Papier- und Kunstseidenzellstoffen*. Zur Beurteilung des Einfl. der Hemicellulosen (I) in Zellstoffen auf deren Weiterverarbeitung müssen 3 Faktoren beachtet werden: die chem. Konst., die Bindungsart u. der Sitz der I. Hinsichtlich der Bindungsarten können wiederum Unterschiede gemacht werden. Ein Teil der I ist nahe u. an der Oberfläche des reinen Cellulosekristallits in Form von Mischketten fest mit der Cellulose verbunden u. deshalb schwer hydrolysierbar u. schwer alkalilöslich. Ein weiterer Anteil liegt nur in freier oder schwer gebundener Form vor, während eine dritte Fraktion von vorwiegend uronid. Charakter mit dem Lignin verbunden ist. Es werden hieraus die prakt. Folgerungen gezogen u. das Gesagte zur Grundlage zur Erklärung des verschied. Verh. von Sulfit- u. Sulfatzellstoffen bei der Papierherst. gemacht. In analoger Weise werden auch Viscose- u. Acctatzellstoffe besprochen. (Papier 3. 395—96. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7956

Wilhelm Kilper, *Änderungen der Faserlängenverteilung während der Mahlung*. Betrachtet werden die morpholog. Eigg. verschied. Papierfaserstoffe, u. es wird der Vorschlag gemacht, ein schon bekanntes Meßverf. der mkr. Faseranalyse in die Papiermacherpraxis zu übertragen. In diesem Zusammenhang wird auf die Charakteristik der Längenverteilung verschied. Haderhalbstoffe, auf den Einfl. der Mahlintensität (Mahldruck), auf die Faserverteilung sowie auf den Einfl. des Mahldruckes auf Sulfitzellstoff bei der Mahlung im Messerholländer eingegangen. Die Ergebnisse werden diskutiert. — 18 Abbildungen. (Papier 3. 342—50. Sept.; 386—93. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7976

S. Aeschbacher, *Über die amerikanischen Anschauungen der Papierstoffbereitung*. Nach einleitenden Ausführungen über die Papierganzstoffbereitung geht Vf. auf amerikan. Theorien über die Stoffbereitung ein. In diesem Zusammenhang äußert er sich über die spezif. Oberfläche u. die Entwässerung, über Funktion u. Wrg. der Blattdicke sowie über das Zusammenhaften der Cellulosefasern. Es wird festgestellt, daß der Zeitfaktor bei der Mahlung keine Rolle spielt, vorausgesetzt, daß die Fasern vorher ihren n. Wassergeh. erreichen können; — daß die Schleimbldg. zur gleichmäßigen Verfilzung kaum erforderlich ist u. daß zur Steigerung der Festigkeit die Fibrillierung wesentlich beiträgt, ohne daß die wirksame Oberfläche prakt. vergrößert wird; — daß die geringe Entwässerungsgeschwindigkeit stark fibrillierten Stoffes eine Folge der Flüssigkeitsreibung u. daß die

entsprechende größere Blattdichte eine Folge erhöhter Capillarbildg. ist, die beim Trocknen zu stärkeren u. vermehrten Bindungen der Micellen führt. Es werden weiterhin einige Beispiele bzgl. der amerikan. Gestaltung der technolog. Verff. gebracht, wobei bes. die Mahlmäschinen besprochen werden. Auch die beiden Hauptforderungen, die an die Mahlung zu stellen sind, werden angedeutet. Schließlich geht VI. noch auf die Vorteile der kontinuierlichen Stoffbereitung ein. Kurze Erwähnung finden auch die Laboratoriumsprüfmethoden. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 364—70. Okt. 1949. Utzenstorf.) P. ECKERT. 7978

Otto Wurz und Erich Wurz, Celluloseäther und ihre Anwendung in der Papierindustrie. Einleitend werden die Eigg. u. die Herst. der Methyl-, Äthylcellulosen, der Celluloseoxyäthyläther, der Celluloseglykolsäureäther u. der Benzylcellulose sowie die der entsprechenden Handelsprodd. besprochen. Anschließend wird dann auf deren Verwendung in der Papierindustrie eingegangen. Die durch den Zusatz dieser Cellulosederivv. zum Papierstoff erzielten Effekte am Papierblatt sowie die dadurch bedingten Verbesserungen der technolog. Eigg. des Blattes werden behandelt. (Papier 3. 304—10. Aug. 1949.)

P. ECKERT. 7984

Horst Walther, Braunkohlenteere und -peche in der Dachpappenindustrie. Nach einigen einleitenden Ausführungen geht Vf. auf die Eigg. ein, die von den Braunkohlenteeren u. -pechen für die Dachpappenherst. verlangt werden müssen (Diagramme). Besprochen werden ferner die Tränkmassen unter besonderem Hinblick auf das Einbad- u. das Doppeltauchverfahren. Angeführt werden einige Betriebsvers., die einen zahlenmäßigen Einblick in die Verhältnisse hinsichtlich der Beeinflussung der Festigkeitseigg. der nackten Pappen durch die Tränkmassen verschied. Weichheit gestatten (Tabelle). Auch bzgl. der Reißfestigkeit u. der Berstdruckfestigkeit der Pappen finden sich Angaben (kurvenmäßige Wiedergabe). Über die Eignung von Braunkohlenteerpechen als Deckmassen für Teersonderdachpappen wird auf Grund vierjähriger Verss. berichtet. Hinweise über Klebe- u. Anstrichmassen werden abschließend gegeben. (Straßen- u. Tiefbau 1949. 239—44. Aug.)

P. ECKERT. 7992

XVIII b. Textilfasern.

Otto Mecheels, Textilchemie und Physiologie. Vortrag über Beziehungen zwischen Physiologie u. Aufbau der Textilien (Luftückhaltevermögen von Wolle u. Baumwolle, Einfl. der Färbung u. chem. Ausrüstung von Geweben auf physiol. Eigg. usw.) (vgl. C. 1949. I. 846). (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 271—79. Aug. 1949. Hohenstein.) ZAHN. 8022

O. Eisenhut, Silicone. Allg. gehaltene Ausführungen über die Silicone. Es werden die Bezeichnungen der wichtigsten Siliciumverbb. angeführt u. deren Eigg. beschrieben. Ferner wird auf die verschied. Herstellungsverff., auch auf die techn., eingegangen. Schließlich finden sich Hinweise über die prakt. Verwendung der Silicone unter besonderer Berücksichtigung für textile Zwecke. — Zahlreiche Formelbilder, mehrere Tabellen. (Melliand Textilber. 30. 462—67. Okt. 1949.)

P. ECKERT. 8028

J. Lafleche, Das Schlichten am laufenden Faden, eine zukünftige Arbeitsweise. An Hand von 4 schemat. Darstellungen wird eine besondere App. zum Schlichten von Garnen beschrieben u. die Vorteile der durch diese App. bedingte Arbeitsweise behandelt. (Ind. textile 66. 215—17. Juli 1949.)

P. ECKERT. 8030

Hans Ploenes, Polyvinylchlorid in der Ausrüstung. Aus dem P.V.C.-Werkstoff (Polyvinylchlorid) lassen sich reine Folien im Ziehkalender herstellen, oder Gewebe bzw. andere Basisstoffe können mit den entsprechenden Folien kaschiert werden, oder aber man verwendet die P.V.C.-Paste im Streichverf. auf Gewebe. Einzelheiten hierüber werden besprochen, u. a. wird auch darauf hingewiesen, daß es möglich ist, Prägung u. Färbung in einem Arbeitsgang durchzuführen. — 3 Prägemuster, 2 Entwürfe für Prägemuster. (Melliand Textilber. 30. 475—76. Okt. 1949.)

P. ECKERT. 8032

F. Horst Müller, Apparatische Methodik zur Bestimmung von Dehnungs-Spannungs-Diagrammen an Einzelfasern unter extremen Bedingungen. Mechanische Messungen an Fasern. 1. Mitt. Es wird ein neues Gerät (Abb.) zur Messung von Dehnungs-Spannungs-Diagrammen der Einzelfasern beschrieben. Der App. entspricht in seinen Grundzügen demjenigen von STEINBERGER (Physics 5. [1934.] 53). Genaue Einzelheiten hierüber finden sich im Original. Bes. geeignet ist das Gerät zu Messungen unter extremen Bedingungen. Es ist beabsichtigt, über die Untersuchungsergebnisse mit dem Prüfabp. zu berichten. Hinsichtlich bereits durchgeführter Messungen wird auf die geringe Dehnung u. den hohen E-Modul bei tiefsten Temp. hingewiesen. — 15 Abbildungen. (Kolloid-Z. u. Z. verein. Kolloid-Beih. 112. 84—91. Febr./März 1949. Marburg/Lahn, Philipps-Univ. Physikal.-chem. Inst.)

P. ECKERT. 8040

J. M. Preston und M. V. Nimkar, Messung der Quellung von Fasern in Wasser. Nach einer Diskussion der heutigen Meßmethoden für Quellung u. Quellungenanisotropie u. der

Literaturangaben für die Quellung natürlicher u. synthet. Fasern wurde die Zentrifugenmeth. überprüft. Nach einer Schleuderdauer von 5 Min. nimmt die Wasseraufnahme der Fasern nur noch wenig ab. Absol. Werte der Quellung wurden aus der Leitfähigkeit u. der axialen Quellung berechnet u. mit den Zentrifugendaten verglichen. Im allg. stimmen die Werte überein, wenn die Zentrifugenmeth. standardisiert worden ist. Die Quellung von verschied. Viscosen liegt zwischen 66 u. 103%, Acetatseide 31—22, Wolle 49, Nylon 17, Vinyon 7 u. Terylen 5 Gewichts-%. Viscose mit 1 Querbindung auf 40 Glucoseresste quillt 35%. — 68 Literaturzitate, 6 Abbildungen, 5 Tabellen. (J. Textile Inst. 40. 674—88. Juli 1949. Manchester, Coll. of Technol., Textile Chem. Dep.) ZAHN. 8040

Richard Gutensohn, *Alte und neue Erfahrungen beim Waschen von Rohwolle*. Besprochen werden die Vor- u. Nachteile der verschied., in letzter Zeit empfohlenen Waschverf. sowie deren Entwicklung. Ausgehend von der ziemlich stark alkal. Wäsche über die saure Wäsche beim isoelekt. Punkt kommt Vf. dann auf die Wäsche im isoelekt. Bereich sowie in neutraler Flotte zu sprechen, er geht auf das in den ersten Bädern oder dem ersten Bad schwach alkal. arbeitende DURAMEL-Waschverf. u. auf die heute gebräuchliche schwach alkal. Arbeitsweise ein. Auch der Einfl. der maschinellen Einrichtungen, die Temperaturfrage sowie der Einsatz zweckdienlicher Waschmitteltypen finden Erwähnung. Schließlich werden noch Hinweise hinsichtlich des Einfl. der zu waschenden Wollsorten u. deren Unterschiede bzgl. der Auswaschbarkeit gegeben. (Textil-Praxis 4. 513—16. Okt. 1949.) P. ECKERT. 8060

G. L. Atkinson, *Das Walken von Wollstoffen, ein Vergleich verschiedener Methoden*. Miteinander verglichen werden das Walken mit W., mit Seife u. die saure Walke. Die Vor- u. Nachteile der einzelnen Verf. werden besprochen, u. auf die Vorteile der Wasserwalke wird hingewiesen. Vf. geht kurz auf die Filzbedingungen, unter Hinweis auf die entsprechenden hierzu erforderlichen Maschinen, ein. (Wool Rec. Text. Wld. 76. 719—21. 723. 8/9. 1949.) P. ECKERT. 8060

René Dantes, *Mottenschutz*. Nach einigen allg. gehaltenen einleitenden Ausführungen über die geringe Waschbeständigkeit einer größeren Anzahl von Insekticiden — es werden u. a. anorgan. u. organ. Fluoride bzw. Fluorsilicate, Nicotinsulfat, 1,1-Bis-(p-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan angeführt — geht Vf. auf ein neues Verf. ein, das darin besteht, daß man die Wolle mit einer wss. Lsg. oder Emulsion aus den betreffenden Insekticiden u. künstlichen Harzen auf Vinyl-, Harnstoff-Formaldehyd- oder Melaminbasis behandelt. Die Menge des Schutzmittels soll 0,1—2% u. die des Harzes 1% betragen. Die Behandlungstemp. kann zwischen 120 u. 205° schwanken, liegt aber in der Regel bei 177°. Die Behandlungsdauer während der Hitzeinw. wird mit ½—2 Min. angegeben. Beschrieben werden fernerhin Verss. zur Nachprüfung der Waschbeständigkeit unter den verschiedensten Ausrüstungsbedingungen. Verwendet wurde eine Seifenslg. bei 54,5° während 10 Minuten. Die Durchführung der Verss. wird genau besprochen u. die Ergebnisse werden diskutiert. (Ind. textile 66. 223—25. Juli 1949.) P. ECKERT. 8062

Helmut Zahn, *Zur Elektronenmikroskopie der Naturseide*. Bei Naturfasern sind als strukturelle Elemente bekannt: Fibrillen, die noch mit dem Lichtmikroskop wahrzunehmen sind, u. Mikrokristallite oder Micellen, die durch Beugung von Röntgenstrahlen nachgewiesen werden können. Unters. von Naturseidefäden (*Bombyx mori*) mit dem magnet. Elektronenmikroskop ergab: Bei unbehandelter Seide wurden parallele sowie sich überschneidende Fäden von 40—90 Å Breite gefunden, die mit der röntgenolog. gemessenen seitlichen Ausdehnung der Mikrokristallite übereinstimmt. Bakteriell behandelte Fasern zerfielen in Fibrillen von 250—500 Å Breite, ähnlich verhielt sich Naturseide, die mit Silbersulfatlg. bei 100° behandelt wurde. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 112. 91—94. Febr./März 1949. Badenweiler, Inst. für Textilchemie, Labor. für Übermikroskopie der Siemens u. Halske A. G. Berlin.) REUSSE. 8068

K. Lauer, W. Mansch und B. Meske, *Zur Kenntnis der Cellulosefasern*. 9. Mitt. *Die elastischen Eigenschaften von Cellulosefasern*. (7. vgl. C. 1945. I. 1199.) Untersucht wird das Dehnungsverh. von techn. Zellwollen sowie verschied. stark orientierter Viscosefasern in der Faserachse. Weiter wird das Dehnungsverh. bes. strukturierter Fasern einer Prüfung unterzogen u. der Einfl. des DP. von Fasern auf ihr Dehnungsverh. festgestellt. Schließlich gehen Vf. auf die Best. des Biegewiderstandes der Cellulosefasern ein. Der hierzu verwendete App. wird ausführlich beschrieben. Die Untersuchungsergebnisse werden diskutiert. — 20 Abbildungen. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 112. 110—20. Febr./März 1949. Breslau, frühere TH, Inst. für chem. Technologie synthet. Fasern.) P. ECKERT. 8072

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

N. G. Titow und A. W. Sharkowa, *Die mineralische Zusammensetzung der Torfauflässer und ihre Beziehung zu einigen Torfeigenschaften*. Es wurde die Zus. der mineral. Bestandteile verschied. Moorwässer untersucht u. zwischen der mineral. Zus. des Torfwassers u. der

des Torfes eine Beziehung festgestellt. Torfe aus Torfmooren, deren W. einen hohen Geh. an gelöstem Gips aufweist, enthalten eine bedeutende Menge Ca-Salze, hauptsächlich als Salz der Huminsäure. Ein niedriger Ca-Geh. im Torfwasser weist auf einen bituminösen Torf hin. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1948. 643—48. Mai. Inst. für Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) TROFIMOW. 8122

Fritz Wehrmann, Der Treibdruck der Kohlen. Definition der Bezeichnungen Blähen, Treiben u. Schwinden. Laboratoriumsmethoden u. Betriebsunterss. zur Feststellung des Treibdrucks einer Kohle. Im Betrieb wird die Auswrkg. des Treibdrucks erhöht, wenn die Entgasungskammern schmal sind, die Kohle mit hohem Schüttgewicht in die Kammern eingebracht wird, also sehr dicht lagert, u. die Öfen mit sehr hohen Heizzugtemp. gefahren werden. Treibdruckgefahr kann bei Kohlen mit weniger als ca. 22—24% flüchtigen Bestandteilen erwartet werden. Bei treibverdächtigen Kohlen verringert man die Gefahr durch Mischen mit unbedenklichen Kohlen. (Gas- u. Wasserfach 90, 149—50. 15/4. 1949. Duisburg.) F. SCHUSTER. 8126

Ch. Tixier, Betrachtungen über die Vergasung des Kohlenstoffs und ihre Anwendung in der chemischen Industrie und der Gastechnik. Grundgleichungen der Kohlenstoffvergasung. Anwendung bei der Herst. von synthet. NH₃, bei der Kohlendrydrierung nach BERGIUS u. bei der Ölsynth. nach FISCHER-TROPSCH sowie bei der Alkoholsynthese. Bedeutung der Vergasung bei modernen Verff. zur Erzeugung heizkräftiger Brenngase. (J. Usines Gaz 73. 186—89. Aug. 1949.) F. SCHUSTER. 8148

H. S. Cheetham, Herstellung und Anwendung von Wassergas bei der Stadtgasherzeugung. Baugrößen von Generatoren für Kokswassergas u. carburiertes Wassergas. Techn. Ausrüstung der Wassergasanlagen: Selbstentschlackung, automat. Betrieb, automat. Beschickung, Carburatoren, Abhitzeessel, Überwachung der Sekundärverbrennung, Meßeinrichtungen, Staubsammler, Nebenapparaturen. Beschreibung moderner Anlagen. (Gas J. 258. (101.) 448—50. 454—55. 25/5. 559—60. 8/6. 1949.) F. SCHUSTER. 8152

—, *Forschung in der Brenngastechnik.* Übersicht der Arbeiten des BRITISH GAS RESEARCH BOARD: restlose Vergasung, Methansynth., organ. S-Verbb. im Gas, Trockenreinigung, Gasbehälterkonstruktion, Korrosionsschäden an geschweißten Gasleitungen, Koksunterss., feinerste Baustoffe, Abwässer, Verbrennungsvorgänge, Wärmeübergang. (Coke and Gas 11. 123—29. April 1949.) F. SCHUSTER. 8156

—, *Qualität von Naphthalinwaschöl.* Qualitätsanforderungen hinsichtlich Beschaffenheit, D. u. Siedeanalyse. Arbeitsweise für die Durchführung der Siedeanalyse. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 29. 198—99. Aug. 1949.) F. SCHUSTER. 8166

S. A. Ashmore und D. Thickins, Pyridin aus Ammoniakgewinnungsanlagen. Sättigerlaugen aus NH₃-Gewinnungsanlagen, die nach dem halbdirekten Syst. arbeiten, enthielten zwischen 0,4 u. 7,7% Pyridinbasen. Eine Abhängigkeit der Konz. von der Acidität der Sättigerlaugen war nicht erkennbar. In manchen Fällen enthielt das Abgas der Sättiger beträchtliche Mengen von Pyridin. Die Pyridinmenge im Abgas stieg mit abnehmender Acidität im Sättiger. Bei der Best. des NH₃-Geh. im Sättigerabgas erhält man einen zusammengefaßten Wert für die durch NH₃ u. die Pyridinbasen verursachte Alkalität. Die Sättigerlaugen u. -abgase stellen eine beachtliche Quelle für die Gewinnung von Pyridin u. seinen Homologen dar. (Coke and Gas 11. 307—08. Sept. 1949.) F. SCHUSTER. 8168

Wolfgang Schott, Erdöl und Erdölhöffigkeit in Schleswig-Holstein. Nach Genesis u. Tektonik sowie unter Berücksichtigung der schon geförderten Ölmengen (bis Ende 1947: Reitbrook 1122398 t, Heide 1159692 t) ist der Raum von Schleswig-Holstein erdölgeologisch überwiegend als günstig zu bezeichnen. Die Verhältnisse unter Tage rechtfertigen die Inangriffnahme neuer Bohrungen. Am aussichtsreichsten wird das westliche Schleswig-Holstein u. die Gegend des Hamburger Lochs beurteilt. Der Raum nördlich der Linie Schleswig-Husum wird als ungünstiger angesehen als die Gegend südlich davon. (Erdöl u. Kohle 1. 221—31. 1948.) FREE. 8188

J. C. Wood Mallock, Lösungsmittelextraktion als Universalprozeß. Raffinierungsmethoden in der Erdölindustrie. VI. gibt einen geschichtlichen Überblick der Entw. der Raffinierung organ. Fl. unter Zuhilfenahme der Lösungsmittelextraktion. Er weist auf die Grenzen dieser Arbeitsweise hin u. berichtet sodann über die vier in Anwendung befindlichen Arbeitsmethoden. (Chem. Trade J. chem. Engr. 124. 489. 29/4. 1949.) NICOLAS. 8194

A. L. Conn und C. W. Brackin, Cracken stark schwefelhaltiger Öle. Hoher S-Geh. des Ausgangsöls bedingt beim Cracken mit flüssigkeitsähnlichem, natürlichem Al-Silicat Kontaktvergiftung, was sich durch verminderte Aktivität u. Selektivität zu erkennen

gibt. Hat der Katalysator vor der Berührung mit dem heißen Öl Gelegenheit, W. bei 427—571° zu adsorbieren, so entsteht kein so großer Aktivitätsverlust. In einer kleinen techn. Versuchsanlage wurden verschied. Mengen Wasserdampf im Regenerator u. Abstreifer eingeführt bzw. dem zu verarbeitenden Öl beigemischt. Zusatz von Hydratationsdampf im Regenerator bei Verwendung eines Kontaktes mit längerer Betriebsdauer zeigt keine Änderung der Aktivität u. Selektivität. Unterbrechung der Dampfzufuhr ergab sinkenden Umsatz. Die mit dem Öl zugeführte Menge Dampf muß ca. dreimal so groß sein wie die Hydratationsdampfmenge, um den gleichen Effekt zu erzielen. Obwohl der im Abstreifer zugeführte Wasserdampf etwa das 3—4fache gegenüber einer großtechn. Anlage betrug, waren die Effekte in beiden Anlagen gleich. Gleichzeitige Zuführung von Dampf im Reaktionsgefäß, Abstreifer u. Regenerator bei Verwendung wenig u. stark vergifteter Kontakte, von Ölen hohen u. niedrigen S-Geh. bestätigten die vorher gewonnenen günstigen Ergebnisse. Der Verlust von Hydroxylwasser führt zu einer anderen Kräfteverteilung im Kristallgitter des Kontaktes. Dies bedingt einerseits eine Rehydratation oder bei Mangel an W. eine Adsorption von H₂S oder anderen wasserähnlichen S-Verbb. des heißen Öles. Anwesenheit dieser Verbb. in der Nähe des akt. Al-Ions hat auf die Crack-Rk. einen nachteiligen Einfluß. Der hydratisierte Kontakt hat ein geringeres Bestreben, schädliche Verbb. zu adsorbieren, deshalb behält er seine Selektivität. Während des Crackprozesses tritt bei Anwesenheit von 6% Wasserdampf hinsichtlich der Adsorption dieser in Konkurrenz mit den S-Verbb. des Öles. Die Verdrängung des S im vergifteten Katalysator geht verhältnismäßig langsam. Der im regenerierten Kontakt vermutlich in Form von Oxydationsprodd. anwesende S konnte im Gegensatz zu ausgebrauchtem Kontakt durch Ausdämpfen nicht als H₂S u. andere S-Verbb. entfernt werden. Erst durch Red. in der Crackzone gelingt dies. Die Vergiftung des Katalysators kann in allen Phasen des Prozesses im ganzen als einfache Adsorptions-Desorptions-Erscheinung gedeutet werden, die durch Temp., Partialdruck des Dampfes u. Konz. der S-Verbb. bedingt ist. (Ind. Engng. Chem. 41. 1717—22. Aug. 1949. Whiting, Ind.)

EDLER. 8196

H. R. Raikes, *Flüssige Treibstoffe aus Kohle*. Besprechung des BERGIUS- u. FISCHER-TROPSCH-Verf., der Synthesegaserzeugung u. der Olfractionation. Ausführliche Behandlung der wirtschaftlichen u. techn. Bedingungen für die Errichtung synthet. Treibstoffanlagen in der Südafrikan. Union. Die einzige Schwierigkeit liegt danach in der Auswahl eines geeigneten Geländes, das für den hohen Wasserverbrauch der Anlagen ausreichend wasserführend ist. (South African ind. Chemist 3. 82—89. Mai 1949. Witwatersrand, Univ.)

ECKSTEIN. 8198

K. W. Schneider und **A. Grünwald**, *Die Bewertung von Kraftstoffen in bezug auf ihre Dampfblasenbildungsneigung*. Die Vielzahl der motor. bedingten Einflußfaktoren auf den Vapour-lock-Effekt werden eingehend erläutert. Vff. schlagen vor, auf dem Prüfstand für jeden Motor in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen dasjenige Verhältnis von Dampf (V) zu Fl. (L) festzustellen, bei dem durch den Dampfblaseneffekt die Kraftstoffzufuhr zu den Zylindern so gering wird, daß der Motor zum Stillstand kommt. Dieses krit. Verhältnis von V/L (K-Wert) stellt eine reine Motorenkenngröße dar. Um den Einfl. des Kraftstoffes auf die Dampfblasenstörung zu erfassen, wird eine App. beschrieben, die es gestattet, das V/L-Verhältnis in dem für den motor. wichtigen Bereich von 1—20 in Abhängigkeit von Druck u. Temp. zu bestimmen. Die graph. Auswertung der erhaltenen Meßgewichte ergibt für die verschied. V/L-Werte Kurven, die als V/L-Isochoren bezeichnet werden. Diese gestatten die Beurteilung eines Kraftstoffes hinsichtlich seiner Neigung zur Dampfblasenstörung für verschied. Motoren, Betriebsbedingungen u. Druckbereiche. (Erdöl u. Kohle 1. 116—20. 1948. Hannover, Reichsinst. für Erdölforschung.)

ROSENDAHL. 8204

E. W. Steinitz, *Technische Mischverfahren für Schmieröle*. 2. Mitt. Übersicht über Zusatz zur Verbesserung von Schmierölen in Form von fetten Ölen, Schwefelblume, Emulgatoren u. a. für alle Arten von Maschinen. (Petroleum [London] 12. 194—96. Aug. 1949. C. R. Laborr. Ltd.)

ECKSTEIN. 8220

E. C. Daigle und **J. B. Stripling**, *Auswertung von Golfküsten-Rohölen für Schmieröle*. Bei der MAGNOLIA PETROLEUM CO. wird der Rohölrückstand nach Abstoppen der leichten Anteile bis 260° im Vakuum in gleichmäßige Siedeschnitte von je 5% des Rohöls zerlegt, von denen dann D., Flammpunkt, Kältepunkt u. die Viscositäten bei verschied. Temp. bestimmt werden. Mit Hilfe von Diagrammen wird dann je nach den erwünschten Daten der herzustellende Siedeschnitt festgelegt. (Petrol. Process 4. 286—87. März 1949.)

SCHMBLING. 8220

—, *Schmieröluntersuchungen. Eine Beschreibung der Shell-Ricardo-Versuchsmaschine*. Es wird auf die Schwierigkeiten hingewiesen, aus Laboratoriumsunters. eines Öles Folgerungen bzgl. seines Verh. im prakt. Betrieb zu ziehen. Deshalb ist es notwendig,

Prüfungen in einer Versuchsmaschine unter erschwerten Bedingungen durchzuführen, damit man in nicht zu langer Versuchsdauer ein zuverlässiges Urteil gewinnen kann. Es werden die Forderungen besprochen, denen der Entwurf einer solchen Maschine genügen muß. Weitere Details sowie Zeichnungen zeigen die konstruktive Durchführung dieser Forderungen an der in Frage kommenden Maschine, die auf Veranlassung des INSTITUTE OF PETROLEUM entwickelt wurde. (Automobile Engr. 39. 350—52. Sept. 1949.)

EDLER. 8220

—, *Trockenschmierung*. In Fällen, wo reine Ölschmierung nicht möglich ist, z. B. bei App. automat. Fernsprechzentralen, hat man Mischungen von koll. Graphit (I) in Öl angewandt. Näher kommt man der Trockenschmierung bei Verwendung von Lsgg. von koll. I in flüchtigen Lösungsmitteln wie Alkohol. Der hierbei entstehende dünne I-Film hat ähnliche Schlupfrigkeit wie ein Ölfilm u. wird durch Temperatureinfl. (bei z. 600°) nicht verändert. Derartige Schmierfilme kann man sowohl durch Aufpinseln wie durch Eintauchen oder Aufsprühen erzeugen. Für heiße Teile ist eine koll. Schwerbenzin-I-Mischung empfehlenswerter. Auch die wss. I-Emulsion (Aquadag) in geeigneter Verdünnung kann für manche Zwecke verwendet werden. (Machinery [London] 75. 47. 14/7. 1949.)

FREE. 8222

A. F. Brewer, *Schmiermethoden für hochtourige Kugellager*. Für die Schmierung von Kugellagern in hochtourigen Aggregaten versprüht man Schmieröl mit einem Luftstrom. Aufbau u. Wirkungsweise derartiger Vorr. werden beschrieben. Das Öl selber soll niedrig viscos, sorgfältig raffiniert, oxydationsbeständig u. frei von Gumbildnern sein. Additive zur Stabilitätsverbesserung u. Rostverhinderung sind empfehlenswert. Bei Gasturbinen, Düsenantrieben u. Überladeturbinen sind die Lager hohen Temp. ausgesetzt. Durch Umlaufschmierung mit großen Mengen Öl (3—10 lbs/Min.) werden die Lager besser gekühlt als bei Sprühschmierung. Bei Vertikalwellen kann Fettschmierung vorteilhaft sein. Das Schmierfett soll leicht Öl ausscheiden u. von mittlerer Konsistenz sein. Beschreibung einer derartigen Schmiervorrichtung. (Machinery [London] 75. 159—62. 4/8. 1949.)

FREE. 8222

—, *Schmiermittel für das Ziehen und Drehen von Aluminiumlegierungen*. Angaben der ALUMINUM CO. OF AMERICA werden bestätigt, wonach beim Ziehen u. Drehen von Al das benutzte Schmiermittel von großer Bedeutung ist. Empfohlen wird für leichte u. mittlere Zieharbeit ein leichtes u. mittleres Schmieröl, für schwere Arbeiten ein schweres Schmieröl oder eine Mischung aus 50% Hammeltalg (I) u. 50% Paraffin (II) bzw. aus 30% I u. 70% II für schwerste Arbeiten. Für Dreharbeiten ist die Wahl des Schmiermittels einfacher, da es hier nur darauf ankommt, Oberflächenschäden zu vermeiden. Für leichtere Teile genügen Bienenwachs, Talg u. Vaseline, für schwerere wird gelbe Petroleumseife empfohlen. Machinery [London] 75. 17. 7/7. 1949.)

FREE. 8222

Anton W. Riek, *Bitumen. Begriff, Eigenschaften und Verarbeitung*. Definition des Begriffes „Bitumen“ u. Abgrenzung der in der Natur vorkommenden Bitumina gegen die destruktiv gewonnenen Teere u. Peche, welche letztere kurz gemäß ihrer Entstehung charakterisiert werden. Nach der Begriffsfestlegung von MALLISON werden unterschieden Asphaltite oder Glanzpeche, Asphalte (mit mehr oder weniger anorgan. Beimengungen) u. asphalt. Erdöle. Herkunft, Zus., Eig. u. Verarbeitung dieser Bitumina werden ausführlich besprochen. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 75. 34—37. 5/1. 1949. Bad Godesberg.)

SEIFERT. 8224

W. M. Mazee, *Über die Eigenschaften von festem Paraffin*. In einer Spezialapp. wird das Schmelzverh. einiger bin. Mischungen reiner Paraffin-KW-stoffe untersucht, das mit Hilfe der RAOULTSchen Gleichung sowohl für den Fall der Bldg. eines Eutektikums wie für Mischkristallbildung, unter Voraussetzung idealer Mischung (keine Schmelzwärme, keine Volumenänderung) vorher berechnet war. $n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$ bildet mit $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, während bei $n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$ u. $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ sowie bei $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ u. dem verzweigten 13-Methylpentacosan bin. Systeme mit Eutektikum festgestellt werden konnten. Aus den Ergebnissen wird eine Hypothese über die Struktur fester Handelsparaffine abgeleitet. (J. Inst. Petrol. 35. 97—102. Febr. 1949.)

FREE. 8226

Friedr. v. Artus, *Festes und flüssiges Pech*. Während in der handwerklichen Schuhmacherei früher ausschließlich festes Schusterpech (aus Holzteer) zur Anwendung kam, wird bei der heutigen maschinellen Arbeitsweise vorzugsweise fl. Pech verwendet. Es werden einige Rezepte für Mischungen solcher festen u. fl. Peche gegeben. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 75. 251—52. 25/5. 1949. Mügeln, Bez. Leipzig.)

OVERBECK. 8228

Walter Becker, *Wesen und Bedeutung der Bitumenemulsionen für den Straßenbau*. Einführung der Bitumenemulsionen als Straßenbaustoffe etwa im Jahre 1922. Verbrauchte Mengen in Deutschland von 1932—38. Vorzüge der Bitumenemulsionen. Einteilung u.

Prüfvorschriften. Anwendung bei Unterhaltungs- u. Flickarbeiten im Straßenbau. Einfache u. verstärkte Oberflächenbehandlung. Voranstriche. Tränkdecken. Mischdecken. Bodenmischverfahren. (Straßen- u. Tiefbau 1949. 270—75. Sept. Hamburg.)

F. SCHUSTER. 8230

A. J. Potten und G. C. H. Sharpe, *Bemerkungen über Einrichtung und Arbeitsweise atomatischer Geräte für die Analyse von Verbrennungsgasen*. Beschreibung der Probeaufnahme u. der Rauchgasanalyse mit Mono-App. unter Bedingungen, bei denen die Zus. der Rauchgase Änderungen unterworfen ist. (J. Inst. Fuel 22. 307—12. 321. Aug. 1949.)

F. SCHUSTER. 8242

R. A. Dinerstein und R. W. Klipp, *Direkte Bestimmung von Sauerstoff in Erdölprodukten. Anwendung der Schmelze-Unterzucker-Methode*. Vff. wenden die von SCHUETZE (C. 1940. I. 918) u. UNTERZAUCHER (C. 1940. I. 3302) entwickelte Meth. zur direkten Best. von O₂ unter Modifizierung der App. (Beschreibung mit Abb.) auf KW-stoffe u. Erdölprodd. an. Die zu untersuchende Probe (bei O₂-Gehh. < 0,5% 200—400 mg, bei O₂-Gehh. von ca. 25% 15—25 mg) wird im Quarzrohr im über Cu von O₂ befreitem N₂-Strom bei 1120° durch glühenden granulierten C pyrolyt. zers., das dabei entstandene CO durch J₂O₅ bei 118° zu CO₂ oxydiert. Absorption des CO₂ u. des durch Red. entstandenen J₂ durch 20% ig. NaOH, Best. des J₂-Geh. jodometr. durch Titration mit 0,02/n Na₂S₂O₃ gegen Stärke. Die Meth. wird an Benzoesäure u. an deren Lsg. in Xylol erprobt (Abweichung im Mittel 0,17 bzw. 0,03%) u. ist auch auf S- u. N-haltige Verb. anwendbar (mittlere Abweichung für Thio-tert.-butoxypropionsäuremethyl ester 0,24%, für n-Heptadecanamid 0,05%). Die O₂-Gehh. verschied. nach FISCHER-TROPSCH hergestellter Syntheseprodd. liegen zwischen 0,15 u. 2,73%, wobei bei einem O₂-Geh. von 1% mit einer Genauigkeit der Meth. von ca. ± 2% gerechnet werden kann. Dauer einer Best. ca. 70 Min., Auswechselung des C im Quarzrohr nach ca. 80—100 Bestimmungen. (Analytic. Chem. 21. 545—47. Mai 1949. Whiting, Ind., Standard Oil Co. of Indiana.)

KLASZKE. 8252

W. Klempt und G. Huck, *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzol*. Zur Best. des CS₂ im Benzolvorlauf u. in den daraus durch nochmalige Fraktionierung hergestellten CS₂-reichen Prodd. eignet sich die übliche colorimetr. Meth. nicht, da sich leicht Fehler bis zu ± 25% ergeben können. Vff. bestimmen den CS₂ durch 1std. Umsetzen mit ca. der vierfachen Menge konz. wss. NH₃ im Al-Autoklaven bei 100—110° zu Rhodanammon. Das bei der Rk. mit entstehende (NH₄)₂S wird durch Verkochen entfernt, nachdem die wss. Schicht des Reaktionsprodd. nach beendetem Vers. im Scheidetrichter abgetrennt, mehrmals mit W. nachgewaschen, in einem Meßkolben aufgefüllt u. ein aliquoter Teil zur Anwendung gebracht wurde. Nach dem Erkalten u. Ansäuern mit wenig verd. HNO₃ wird mit AgNO₃-Lsg. unter Verwendung von Fe-Alaun als Indicator titriert. Nach entsprechender Änderung der Arbeitsweise kann man auch den CS₂ in gebundener Form, z. B. in Trithiocarbonat enthaltenden Waschlauge, die bei der Behandlung des Bzl. mit Na- oder Ammonsulfid zur Entfernung des CS₂ enthalten werden, bestimmen. (Brennstoff-Chem. 30. 319—21. Sept. 1949. Dortmund-Eving.)

EDLER. 8254

Skånska Ättikfabriken, Aktiebolag, Perstorp, Schweden (Erfinder: K. N. Cederquist), *Trockendestillation von Holz oder Torf*. Bei der Trockendest. von Holz oder Torf werden heiße Trägergase im Kreislauf durch die Retorte u. die Kondensationsanlagen geleitet. Darüber hinaus werden feinverteilte fl. Destillationsprodd. in den Gasraum oberhalb der eigentlichen Destillationszone eingeführt, in der bereits weitgehend vorgebildete Holzkohle oder Torfkoks vorliegen. Die mit den Teernebeln beladenen Zirkulationsgase werden dann durch die festen Destillationsprodd. geleitet. Die Zirkulationsgase werden mit 300—800°, bes. mit 500—600°, in die Destillationsretorte zurückgeleitet. Hierdurch werden bes. die in den Teeren enthaltenen höheren Phenole zerstört u. in verwertbare Prodd. übergeführt. (Schwed. P. 124 518 vom 16/12. 1941, ausg. 5/4. 1949.) J. SCHMIDT 8141

Heurtay & Cie. (Soc. à Responsabilité Limitée), Frankreich, *Erzeugung von Gas mit erhöhtem Heizwert*. Man spritzt in die Vergasungszone des Generators durch eine hohle, auf verschied. Höhe einstellbare Rührvorr., die am unteren Ende Rührarme mit Öffnungen aufweist, ein Gemisch aus KW-stoffen u. Wasserdampf ein. Die bei der Spaltung der KW-stoffe sonst auftretende Abscheidung von mol. C wird dabei weitgehend unterdrückt. — Zeichnung. (F. P. 943 849 vom 4/3. 1947, ausg. 18/3. 1949.) DONLE. 8155

O. E. A. Aspegren, Stockholm, Schweden (Erfinder: E. A. Johansson), *Trockendestillation, besonders von Ölschiefern*. Die Trockendest. von Ölschiefer wird in mehreren hintereinandergeschalteten Drehöfen durchgeführt, wobei die erforderliche Wärme durch erhitzte Wärmeträgerkugeln zugeführt wird. Nach Schwed. P. 121305 ist nun für die Kugeln des Vorwärmofens ein bes. Kreislauf zwischen diesem Ofen u. einer Heizvorr. (Drehofen) vorgesehen, während die Kugeln für den eigentlichen Schmelofen in

einem hiervon getrennten Ofen wieder aufgeheizt werden. Nach Schwed. P. 124599 ist nun ein einziger Kreislauf vorgesehen. Die Kugeln passieren zunächst den Schmelzofen, gelangen dann unmittelbar in den Vorwärmofen, von hieraus in den Aufheizofen u. von diesem in einen ebenfalls beheizten Vorratsturm, von dem sie dem Schmelofen wieder zugeführt werden. Die Beheizung des Vorratsturmes erfolgt durch die Schwelgase, die des Aufheizofens durch Verbrennung des Schwelrückstandes. (Schwed. P. 124 599 vom 24/11. 1944, ausg. 12/4. 1949. **Zus. zu Schwed. P. 121305.**) J. SCHMIDT. 8181

Standard Oil Development Co., Homer Z. Martin und Frank T. Barr, V. St. A., *Kontinuierliche Destillation und/oder pyrolytische Behandlung von ölführenden Schiefen oder Sanden*. Man fügt dem Material einen fremden, festen Brennstoff, z. B. Lignit, bituminöse Kohle, Sägespäne, zu u. leitet ein oxydierendes Gas in die auf 454—593° gheizte Destillationszone, um die für die Dest. erforderliche Wärme durch die Verbrennung des Fremdstoffes zu erzeugen. Man begünstigt seine Verbrennung vor der des Schiefers noch dadurch, daß man ihm eine andere Teilchengröße gibt. Sind nämlich seine Teilchen größer, so erfolgt die Verbrennung in einer teilweise differenzierten u. hauptsächlich aus Fremdstoff bestehenden Schicht; sind sie kleiner, so verbrennt er außerdem leichter als der Schiefer. — Eine geeignete Vorr. besteht im wesentlichen aus einem zylindr., unten kon. werdenden Behälter, in den von unten Luft eingeblasen wird, während er aus zwei in verschied. Höhe angebrachten Trichtern mit Schiefer bzw. Kohle beschiekt wird. Die durch einen rostförmigen Boden nach oben streichende Luft bewirkt Fluidifizierung von Schiefer u. Kohle, wobei sich verschied. Schichten ausbilden können. Die nach der Dest. noch vorhandenen Schieferteile können oben zusammen mit den flüchtigen Prodd. abgeleitet werden; die gasförmigen Substanzen werden zu Bzn., Gasöl, Heizöl usw. kondensiert. — Weitere Einzelheiten; Beispieler; Zeichnungen. (F. P. 943 707 vom 20/12. 1946, ausg. 16/3. 1949. A. Prior. 29/12. 1945.) DONLE. 8181

Union Oil of California, übert. von: Art C. McKinnis, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Azeotropische Kohlenwasserstofftrennung*. Ein KW-stoffgemisch wird mit einem 1. Hilfsstoff (I) versetzt, der einen niedrigeren Kp. als das Gemisch hat, mit einem von dessen Bestandteilen eine bes. innige azeotrop. Mischung eingeht u. dadurch dessen Flüchtigkeit erhöht. In einer 1. Dest. geht ein azeotrop. Destillat aus diesem Bestandteil u. I über. Dem Destillat wird dann ein 2. Hilfsstoff (II) zugesetzt, der einen höheren Kp. als der Bestandteil hat, sich in ihm löst u. seine Flüchtigkeit somit herabsetzt. In einer 2. Dest. wird I u. darauf in einer 3. Dest. II abdest., so daß schließlich die abzutrennende Komponente als erwünschtes Hauptprod. übrigbleibt. — Es lassen sich so aus KW-stoffgemischen Paraffine u. Naphthene von Olefinen u. Aromaten, Paraffine von Naphthenen, Olefine von Aromaten trennen. — Als I eignen sich u. a. Ketone, C₃- bis C₆-Fettsäuren, Phenolverbb., Alkohole, Äther, Nitroparaffine oder ungesätt. Nitroverbindungen. Der Kp. soll <100° F sein u. 30—50° F unter dem Kp. des Gemisches liegen. — Als II sind u. a. genannt: Paraffine, Naphthene, KW-stoffe mit stark verzweigter Kette (z. B. alkyli-substituiertes Cyclopentan), Petroleumnaphtha, Kerosin, Schmierölfractionen. Sie sollen einen um 50—200° F höheren Kp. als der jeweilige KW-stoff des azeotrop. Destillats haben. — In der 1. Dest. lassen sich auch mehrere azeotrop. Destillate nacheinander bei verschied. Temp. herstellen. Ein Petroleum-Crackprod. mit Geh. an C₄-Paraffinen, -Olefinen u. -Diolefinen wird z. B. mit Methylnitrit (III) als I versetzt. Bei der 1. Dest. gehen zunächst Paraffine u. III, darauf bei höherer Temp. Olefine u. III als azeotrop. Destillat über. Im Destillationsrückstand verbleiben dann nur die Diolefine. Oder: Bei Zusatz von Aceton (IV) als I zu einem Gemisch mit Kp. 150—200° F von Paraffinen, Naphthenen u. Bzl. gehen bei 130° F u. 1 at Paraffine u. IV bei 132° F Naphthene u. IV, bei 134° F das restliche IV u. schließlich bei 175° F nur noch Bzl. über. — Beispiele; Verfahrensschema. (A. P. 2 461 993 vom 23/8. 1943, ausg. 15/2. 1949.) B. SCHMIDT. 8189

Lummus Co., New York, N. Y., übert. von: Hyman R. Davis, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Extraktionsverfahren für Mineralöle* mit selektiven Lösungsmitteln, wie *Furfurol*, *Phenol*, *Nitrobenzol*, *Anilin* oder *Benzaldehyd*, nach dem Gegenstromprinzip, bei welchem in einem mit Füllkörpern ausgepackten Turm das Extraktionsmittel von oben u. das Öl von unten eingeleitet wird. In der Mitte des Turmes wird in einem von Füllkörpern freien Raum das warme, aus viel Extraktionsmasse u. wenig Öl bestehende Gemisch über einem glockenförmigen Zwischenboden abgefangen u. zu einem Kühler geleitet, worauf es in gekühltem Zustande durch Brausen in den oberen Teil des glockenförmigen Zwischenbodens in den von unten aufsteigenden Ölstrom wieder eingesprüht wird. Dadurch soll eine bessere Vermischung u. wirksame Extraktion erreicht werden. Das Raffinat wird oben u. der Extrakt unten abgeführt. (A. P. 2 468 044 vom 6/9. 1946, ausg. 26/4. 1949.) DERSIN. 8195

Auguste Beranger, Frankreich, *Verbesserung flüssiger Motortreibstoffe*. 25 (Teile) Fe(CO)₅ u. 12½ gleicher Mengen an o-Toluidin, Pyridin u. Triäthanolamin werden mit

7½ Stabilisierungsmittel (Cholesterin u. Farbstoff) in Pflanzen- oder tier. Öl, gegebenenfalls unter Zusatz einiger Prozent Fettsäure, homogenisiert. 100 cm³ des Gemisches werden zu 20 Liter Treibstoff gegeben, wodurch die Octanzahl bedeutend erhöht wird. (F. P. 942 418 vom 22/2. 1947, ausg. 8/2. 1949.)

DONLE 8209

Western Electric Co., Inc., und Lawson Egerton, V. St. A., *Stabilisierung und Verminderung der korrosiven Eigenschaften von organischen Halogenverbindungen*, die als elektr. Isolierungsmittel in Kondensatoren u. dgl. verwendet werden, z. B. chloriertem Diphenyl oder Naphthalin. Man setzt eine arom. Nitroverb., Maleinsäureanhydrid oder seine Substitutionsprodd. (Dimethylmaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid) Se oder S (in elementarer Form) zu. Die aus Al, Sn oder dgl. bestehenden Metalloberflächen, welche mit dem chlorierten KW-stoff in Berührung kommen sollen, können z. B. mit S-Dampf, einem Polysulfid, Se-Dampf, H₂Se oder dgl. behandelt werden. Geeignete Nitroverb. sind Nitrobenzol, p-Nitrochlorbenzol, o-Nitrochlorbenzol, α-Nitronaphthalin, p-Nitrotoluol, 2-Nitro-6-chlorotoluol, Trichlornitro-m-fluortoluol, Pentamethylnitrobenzol, 5-Nitro-3,4-dichlor-o-xylol, p-Nitrodiphenyl, Dinitroprohinitol, Dinitrodurol, Nitrochinolin. Die optimale Menge beträgt 0,25—1%. — Zeichnungen. (F. P. 943 020 vom 11/3. 1947, ausg. 24/2. 1949. A. Prior. 14/11. 1940.)

DONLE 8219

Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: Milton P. Kleinholz, East Chicago, Ind., V. St. A., *α,α'-thiodialiphatische Säuren* (I) u. Gemische aus I, S[CH(R)COOH]₂, u. α-oxyaliphat. Säuren RCH(OH)COOH (R = aliphat. Rest. mit 10—16 C-Atomen), werden Turbinenölen oder hydraul. Ölen als Rostschutzmittel zugesetzt u. sind dadurch erhältlich, daß man eine α-bromierte Fettsäure, wie Stearin-, Palmitin-, Myristin- oder Laurinsäure oder deren Gemische, in Benzol- oder Methanollsg. mit KOH innig mischt, das erhaltene Gemisch mit Na₂S in wss. Lsg. durch Mischen u. Erhitzen auf 155—200° F umsetzt, das Gemisch mit HCl ansäuert, die durch Absitzenlassen bei 130—140° F entstandene Benzol- u. wss. Schicht voneinander trennt u. das Bzl. durch Abdest. entfernt. — 1420 (g) α-Bromlaurinsäure mit SZ. 203 u. 24,2% Br versetzt man unter Rühren mit 6000 cm³ Bzl. u. dann in 1 Min. bei 80° F mit 280 KOH in 420 W., rührt weitere 5 Min., gibt eine Lsg. von 780 Na₂S·9H₂O in 1170 W. hinzu, erhitzt 1 Stde. auf 160° F, rührt weitere 12 Stdn. bei dieser Temp., läßt 1 Stde. absitzen u. treibt das Bzl. aus der Benzolschicht durch Erhitzen auf 212° F ab. Durch wiederholte Behandlung des noch 2% Br enthaltenden Prod. mit 1% ig. KOH-Lsg. unter Erwärmen auf 200° F, Behandeln mit Bzl. u. überschlüssiger HCl, Absitzenlassen, Trennen der wss. u. Benzolschicht, Waschen u. Dest. der Benzolschicht kann man schließlich den Br-Geh. des Endprod. auf ein Minimum herabdrücken. Man erhält so eine α,α'-Thiodilaurinsäure, die 20—50% α-Oxylaurinsäure enthält. — Ähnlich erhält man 60 eines Gemisches von α,α'-Thiodistearinsäure u. α-Oxystearinsäure, weiße Kristallmasse aus Bzl. (mit 0,57% Br u. 5,64% S), aus 72 einer aus einer Handelsstearinsäure (50% Palmitin-, 41% Stearin- u. 9% Oleinsäure) herstellbaren α-Bromstearinsäure durch Lösen in 200 cm³ CH₃OH, Zugabe von 11,2 KOH, gelöst in 100 cm³ CH₃OH, schnelles Versetzen mit 48 Na₂S·9H₂O, gelöst in 50 cm³ W., 16std. Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß, Filtrieren des Nd., Suspension des Nd. in 500 cm³ W., Ansäuern mit 100 cm³ konz. HCl, Filtrieren, Trocknen im Vakuum u. Umkristallisieren. — 1 weiteres Beispiel. (A. P. 2 462 200 vom 6/9. 1945, ausg. 22/2. 1949.)

ROICK 8219

Empresa Nacional Calvo Sotelo, Spanien, *Gewinnung von Schmierölen und Schmierölzusätzen*. Das aus Traubenkernen extrahierte Öl wird raffiniert u. dann polymerisiert (durch Blasen, Einw. stiller elektr. Entladungen usw.) (F. P. 941 858 vom 28/8. 1946, ausg. 24/1. 1949.)

DONLE 8221

Usines de Melle (Erfinder: Henri Auge), Frankreich, *Herstellung von mit Wasser emulgierbaren Ölen (Schneidölen)*. Man unterwirft ein synthet. Öl einer Oxydation bei hoher Temp. u. löst das Prod. in einem mit W. mischbaren Lösungsmittel. Die Lsgg. geben beim einfachen Mischen mit W. beständige Emulsionen. Als Ausgangsstoffe eignen sich Öle, die durch Einw. von Benzol-KW-stoffen auf aliphat. Polyhalogen-KW-stoffe in Ggw. von AlCl₃, durch Polymerisation von geradkettigen oder verzweigten Olefinen in Ggw. von AlCl₃, erhalten werden, usw. Die Oxydation erfolgt z. B. mit Luft unterhalb 250° oder mit reinem O₂ unterhalb 200° in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren. Als Lösungsm. für die Oxydationsprodd. eignen sich niedrige Alkohole, wie A., n-Propanol u. Isopropanol. Vor der Herst. der Emulsion kann man das Öl oder seine Lsg. neutralisieren. — 360 kg eines aus Äthylbenzol u. Dichloräthan in Ggw. von AlCl₃ erhaltenen Öls werden auf 150° erhitzt. Dann leitet man 10 Stdn. Luft durch (100—120 m³/Stde.). Das oxydierte Öl wird mit dem vierfachen Vol. A. gemischt, gegebenenfalls neutralisiert u. das Gemisch (5 Teile) in 50—70 W. gegossen. (F. P. 942 089 vom 3/8. 1942, ausg. 28/1. 1949.)

DONLE 8221

Shell Development Co., George Hugo von Fuchs und Norman B. Wilson, V. St. A., *Rostbildung verhindernde Kohlenwasserstoffgemische, wie Schmier-, Turbinen-, Dieseldöle, Paraffine*. Man setzt diesen im wesentlichen nicht gasförmigen KW-stoffen sowohl kleine Mengen (0,001—0,1%) einer stabilen, gesätt. Polycarbonsäure mit mindestens 16 C-Atomen als auch eines Antioxydationsmittels zu. Geeignete Carbonsäuren sind gesätt. Alkylberneinsteinsäuren, die durch Umsetzung von oberhalb 300° sd. Olefinen mit Maleinsäureanhydrid zu Alkylenberneinsteinsäureanhydriden, Hydrierung zu Alkylenberneinsteinsäureanhydriden u. Hydrolyse erhalten werden, u. a. mehr. Als Antioxydant verwendet man eine arom. Oxy- oder Aminoverb., wie Xylenole, 2,4,6-Trimethyl-, Pentamethyl-, Äthylphenol, o-Amino-, p-Benzylaminophenol, Naphthylamine; bevorzugt werden Alkylphenole, die nicht weniger als 2 Alkylreste in 2-, 4 u. 6-Stellung enthalten, wobei mindestens ein Alkylrest tert. sein soll; ferner sek. Amine, die 2 N-gebundene arom. Kerne aufweisen. Durch Zusatz von 1—10% eines geblasenen Öls werden die Prodd. weiter verbessert. Sie können auch in Rostschutzüberzügen für Metalle usw. verwendet werden. (F. P. 941 609 vom 8/4. 1946, ausg. 17/1. 1949. A. Prior. 18/2. 1941.) DONLE. 8221

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Willemstad, Curaçao (Erfinder: D. J. Japes), *Antikorrosionsöl*, enthaltend neben großen Mengen von KW-stoffen mit Kp. 50—370°, bes. Schwerbenzin, geringere Mengen von öllösl. Netzmitteln, wie Natriumerdölsulfonat, weiter fette Öle u. Fettstoffe als Korrosionsschutzmittel, wie Wollfett, u. als Ausbreitungsmittel nichtcycl. aliph. Alkohole mit 4—8 C-Atomen, bes. Diacetinalkohol oder Butylalkohol. Als Schutzstoffe können weiter hochsd. Erdölfractionen, z. B. „bright-stocks“, oder auch Lanolin oder Asphaltbitumen bis maximal 40% verwendet werden. Die Menge der öllösl. Netzmittel soll 10% nicht übersteigen. (Schwed. P. 124 542 vom 8/12. 1944, ausg. 5/4. 1949. E. Prior. 8/12. 1943.) J. SCHMIDT. 8221

Lubrizon Development Corp., Delaware, übert. von: Bert H. Lincoln, Ponca City, Okla., und Gordon D. Byrkit, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von Schmierölen* zur Erhöhung der Viscosität u. der Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation u. Herabsetzung der Korrosionswrkg. durch Zusatz einer öllösl. halogenhaltigen organ. Phosphorverb. von der allg. Formel $R-N=P(Q)_n$, worin R ein Benzolrest, N dreiwertiger Stickstoff, Q ein Halogenrest u. n 1—3 ist; Solche Verb. sind Sulfophosphazobenzolchlorid $[C_6H_5N=PSCl]$, Sulfophosphazomethylbenzoatchlorid $[CH_3OOC \cdot C_6H_4 \cdot N=PSCl]$, Phosphazobenzolchlorid $[C_6H_5 \cdot N=PCl]$, Phosphazoxylochlorid $[CH_3)_2C_6H_3 \cdot N=PCl]$, Phosphazochlorbenzolchlorid $[ClC_6H_4 \cdot N=PCl]$, Phosphazophenylbenzobromid $[C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N=PBr]$, Phosphazonitrobenzobromid $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N=PBr]$, Oxyphosphazobenzochloranilid $[Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO \cdot N=C_6H_5]$, Trichlorphosphanil $[C_6H_5 \cdot N=PCl_3]$, Trichlorphosphochloranil $[ClC_6H_4 \cdot N=PCl_3]$, Tribenzyl-o-chlorphenylphosphinimin $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_3P=N \cdot C_6H_4Cl]$. — Hiervon werden dem Schmieröl 0,001—5,0 Gewichts-% zugesetzt. Man verwendet z. B. 99(%) eines Mid-Continent-Schmieröles SAE 30 u. 1,0 Sulfophosphazobenzolchlorid oder 98,5 (Gewichts-%) eines Schmieröles SAE 50, 1,0 Al-Naphthenat u. 1,5 Sulfophosphazomethylbenzoatchlorid. (A. P. 2 460 301 vom 30/3. 1945, ausg. 1/2. 1949.) F. MÜLLER. 8221

Southwick Walbridge Briggs, V. St. A., *Filtermasse für Schmieröle*. Fasermassen, bes. Zypressen-, Zedern-, Brasilholzwatte, doch auch Baumwollabfälle u. Zusätze, wie Metall-, Schlackenwolle, Filz, Filtrierpapier, werden mit einer Lsg. einer ungesätt. fettsauren Seife, z. B. *linolsaurem Fe*, in Toluol, Terpentinöl oder dgl. behandelt u. das Lösungsm. durch Verdampfen entfernt. Die Seife oxydiert sich u. geht dabei in festen Zustand über, wodurch sie in KW-stoffölen u. W. unlösl. wird. Man verwendet ca. 1% Seife, bezogen auf das Gewicht der Fasermasse. (F. P. 942 927 vom 15/1. 1947, ausg. 22/2. 1949. A. Prior. 25/1. 1941.) DONLE. 8221

Aktiebolaget Separator, Stockholm, übert. von: Curt Roger Adolf Magnus Björnstjerna, Stockholm, Schweden, *Ununterbrochene Reinigung von gebrauchten Schmierölen*, welche bes. mit Schlamm u. W. verunreinigt sind, wobei das Öl aus dem Öltank einer Maschinenanlage in ein Heizaggregat gepumpt wird. Das erhitzte Öl wird von Luft u. Gasen befreit u. gelangt dann unter Zusatz von W. in eine Schleudertrommel, wo eine Trennung des gereinigten Öles von der schwereren Fl., welche die Verunreinigungen enthält, eintritt. — Zeichnung. (A. P. 2 459 409 vom 4/2. 1946, ausg. 18/1. 1949.) F. MÜLLER. 8221

Union Oil of California, V. St. A., *Schmiermittel* enthalten als stabilisierende Zusätze Metallseifen, in denen das Äquivalentverhältnis von Metall zu höhermol. Fettsäure mindestens 1,1:1 beträgt u. bis 4:1 reichen kann, die aber neutral oder frei von überschüssiger, titrimetr. nachweisbarer Alkalität sind. Die Seifen werden aus den Fettsäuren u. mindestens 1,1 (Äquivalenten) eines Metalloxyds, -hydroxyds oder dgl., oder aus n. Seifen u. mindestens 0,1 Metalloxyd oder -hydroxyd in Ggw. von O₂ u. vorzugsweise

polaren Lösungsmitteln hergestellt. Offenbar wird dabei, nachdem gegebenenfalls eine n. Seifenbildg. vor sich gegangen ist, ein Teil der verseifbaren Substanz oxydiert, worauf der Überschuß des Verseifungsmittels mit den sauren Oxydationsprodd. weiter reagiert. Z. B. bildet eine n. Sr-Seife in Ggw. von W. u. Sr(OH)₂ mit diesem eine Verbindung. Ihre Öllöslichkeit unterscheidet sich von der der n. Seife. — Unter den Oxydationsprodd. befinden sich Essig-, auch Ameisen-, Propion-, Oxalsäure u. CO₂. — Man kann so verfahren, daß man einem Schmieröl eine n. Seife u. ein Metallacetat oder ein anderes Metallsalz (einer organ. oder anorgan. Säure) zusetzt; nachträgliche Behandlung mit CO₂ wandelt eine noch etwa vorhandene freie, bas. reagierende Verb. in das entsprechende Metallcarbonat um. — Z. B. rührt man 22,5 kg Talgfettsäuren, 2,25 kg Glycerin, 4,28 kg (1,9 Äquivalente) CaO u. 22,5 kg W. bei 115° bis zur Verseifung, kühlt ab, pulverisiert das Prod. u. erhitzt es in Berührung mit Luft 4 Stdn. auf 158—176°. Dabei fällt der Geh. an freiem CaO u. W. auf je 0,1 Gewichts-%. — 20 Teile der wieder gepulverten Substanz werden mit 80 eines Öls (Viscosität SAYBOLT: 600 bei 38°) bei bis 205° ansteigender Temp. verrührt, das Gemisch gekühlt. Geh. an seifenartig gebundenem Ca: 17 Gewichts-%; kein W.; freie Base in Spuren. — Weitere Beispiele. (F. P. 943 251 vom 13/3. 1947, ausg. 3/3. 1949.) DONLE. 8223

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland, und Harold M. Fraser, V. St. A.. *Bereitung von Schmierfetten und -ölen*, gek. durch Zusatz einer Substanz, die den Säurerest von hydrierter Ricinolsäure enthält. Solche Substanzen sind hydriertes Ricinusöl, hydrierte Ricinolsäure (12-Oxystearinsäure u. bes. Metallseifen dieser Säuren. Als Dispergiemittel werden außerdem Al-Seifen von gesätt. oder ungesätt. Fettsäuren mit mindestens 12 C-Atomen zugefügt, also palmitin-, myristin-, laurin-, stearin-, myristol-, palmitol-, öl-, linol-, linolen-, abietinsäures Al u. dgl. — Beispiel für die Zus. eines Schmierfettes: 2,5 (Teile) Na-Seifen hydrierter Fischölsäuren, 1 Na-Seife hydrierter fetter Glyceride aus Fischöl, 0,25 Na-Seife von hydriertem Ricinusöl, 0,2 Na-Resinat, 0,3 Al-Seife von hydriertem Ricinusöl, 0,2 Al-Stearat, 15 Öl „coastal 100“, 79,65 Öl „green cast red coastal“. — Die Seifen der 12-Oxystearinsäure — u. auch anderer Oxystearinsäuren — verhindern Granulierung der Fette u. geben ihnen ausgezeichnete salbenartige Konsistenz. (F. P. 942 190 vom 12/2. 1947, ausg. 1/2. 1949. A. Prior. 29/6. 1942.) DONLE. 8223

A. A. Agrosskin, Die Bewegung der Gase und der Wärmeübergang in Koksöfen. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1949. (384 S.) 20, — Rbl. [in russ. Sprache].

C. H. von Perfall, Mineralöl-Taschenbuch 1949. Hamburg: Industrieverl. 1949. (39 S.) 8° = Erdöl und Kohle. Sonderdr. DM 2,80.

W. J. Rakowski, Chemie und Technologie der primären Torfteere. Minsk, Ausg. der Akad. der Wiss. der Weißruss. SSR. 1949. (236 S.) 15, — Rbl. [in russ. Sprache].

I. B. Rapoport, Künstliche (flüssige) Brennstoffe. Teil I. Hydrierung der Brennstoffe. M.-L. Gosoptekhdats. 1949. (332 S.) 13, — Rb. [in russ. Sprache].

XXI. Leder. Gerbstoffe.

H. Herfeld und R. Lauffmann, *Über das Verhalten von Fettaustauschstoffen beim Fellen pflanzlich gegerbten Leders*. 16. Mitt. über Unterss. zum Fettungsprozeß von F. Stather u. Mitarbeitern. (15. vgl. C. 1950. I. 147.) In Fortsetzung einer Arbeit (l. c.) über das Verh. von Fettaustauschstoffen beim Lickern von Chromleder wurden 16 weitere Prodd. untersucht, die als Fettaustauschstoffe für Tran, Talg u. Degras vorwiegend zur Fettung pflanzlich gegerbter Leder dienen. Durch die Unterss. sollten vergleichende Unterlagen über das Verh. bei der Fettung dieser Leder u. über die Veränderungen der Fettstoffe im Leder u. ihre Wechselwrg. zur Ledersubstanz erhalten werden. Zunächst wurde geprüft, inwieweit sich die Extrahierbarkeit der Fettaustauschstoffe aus verschied. Substraten bei unterschiedlichen Lagerbedingungen ändert. Als Substrate wurden feiner Sand, unvorbehandeltes Hautpulver teils als solches, teils nach verschied. intensiver Gerbung verwendet. Von allen untersuchten Fettaustauschstoffen wurden je 1,5 g Gesamtfettmenge mit je 10 g Sand oder ungerberbtem oder halbgerberbtem oder vollgerberbtem Hautpulver vermisch u. die Mischungen teils sofort, teils unter Variierung der Lagerdauer u. Lagertemp. an der Luft gelagert u. mit CCl₄ extrahiert. Zur Kennzeichnung der Veränderungen wurden die Löslichkeiten, die Jod- u. Säurezahlen bestimmt. — Die Unterss. zeigen, daß die für die Fettung pflanzlich gegerbter Leder entwickelten Austauschstoffe zum Teil lediglich in das Lederfasergefüge eingelagert werden u. in der Haut gewisse, bei den verschied. Prodd. unterschiedlich stark ausgeprägte Veränderungen im Sinne einer Verminderung der Extrahierbarkeit, Verminderung der JZ. u. Steigerung der SZ. der extrahierten Fettanteile erfahren, ohne daß eine eigentliche Bindung an die Haut bzw. Ledersubstanz festzustellen ist. Bei den Prodd. Derminolöl 2, Derminoldegras 1, Lederöl S 215, Lederöl L 215, Lederfett GL 320, Lederöl 111 u. Penreco WTHS 9532 ließ sich dagegen darüber hinaus einwandfrei eine Bindung an Hautsubstanz feststellen,

die bei ungegerbter Hautsubstanz am größten ist u. mit zunehmender Gerbintensität wieder eine Verminderung erfährt, aber auch bei sattgegerbtem Hautpulver noch einwandfrei vorliegt. Diese Bindung läuft teilweise mit einer stärkeren Verminderung der JZ. parallel. Bei den Prodd. Lederöl S 215 u. Lederfett GL 320 dürfte daneben auch eine irreversible Bindung saurer Fettanteile mit für die Bindung der Fettstoffe verantwortlich zu machen sein. Andererseits braucht eine starke Verminderung der JZ. in Haut- bzw. Ledersubstanz gegenüber Sand nicht unbedingt mit einer Bindung der Fettungsmittel an Hautsubstanz parallel zu laufen. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg, Sa. Heft 2. 52—72. 1949.)

GIERTH. 8338

O. Sch. Apanajew, *Die Erhöhung der Güte von Tannen-Gerbstoffextrakten*. Die Güte von aus Tannerrinde üblicherweise durch Heißwasserextraktion gewinnbaren Gerbstoff-Extrakten läßt sich, wie auch prakt. Großverss. zeigten, durch vorherige Extraktion des Rindenmaterials mit kaltem W. verbessern. Durch kaltes W. wird ein Teil der Nichtgerbstoffe entfernt, während die Tannine viel langsamer herausdiffundieren. Auch bei Weidenrinde empfiehlt sich eine kalte Vorextraktion. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 9. Nr. 11. 21. Nov. 1949.)

ULMANN. 8344

Hans Herfeld, *Zur Methodik der fraktionierten Aussalzung pflanzlicher und synthetischer Gerbstofflösungen*. Das Verf. der fraktionierten Aussalzung dient zur Charakterisierung des kolloidchem. Aufbaus u. der Adstringens pflanzlicher u. synthet. Gerbstoffe. Dabei flocken die größeren, wenig hydratisierten, hydrophoben Teilchen schon bei geringem Salzzusatz aus, während die kleinteiligen, stärker hydratisierten, hydrophilen Anteile erst bei höherer Salzkonz. erfaßt oder überhaupt nicht ausgesalzen werden. Bei der fraktionierten Aussalzung werden an Reingerbstoff 1% ig. Lsgg. geklärt u. 100 cm³ der Lsg. mit 11 bzw. 22 bzw. 32 g fein gepulvertem Kochsalz versetzt. Die Erfassung der aussalzbaren Anteile erfolgt mittels Permanganat-Titration nach LÖWENTHAL. — Da die Reproduzierbarkeit der bei dem Verf. erhaltenen Werte oft nicht befriedigt, weil die Durchführung zu unterschiedlich gehandhabt wird, untersucht Vf. den Einfl. der einzelnen Faktoren auf die Aussalzungsergebnisse, u. zwar den Einfl. der Beschaffenheit u. Vorbehandlung der zu untersuchenden Gerbstofflsgg., den Einfl. der Durchführung des Aussalzungsvorganges selbst, die Frage der Berücksichtigung der Nichtgerbstoffe u. die Frage, ob der Permanganatverbrauch in den Aussalzfraktionen oder in den peptisierten Aussalzfraktionen zu bestimmen ist. Auf Grund der Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen stellt Vf. eine detaillierte Vorschrift für die Bestimmung der Aussalzbarkeit pflanzlicher u. synthet. Gerbstoffe auf. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg, Sa. Heft 2. 21—30. 1949.)

GIERTH. 8344

I. W. Plotnikow und A. A. Nikolski, *Herstellung von Juchtenersatz nach der Kalendarermethode aus vielschichtigen Geweben*. Ausgehend von den Nachteilen der Herst. von Juchtenersatz durch Tränkung von Geweben mit Gummilsgg. oder-emulsionen wird vorgeschlagen, die Gummimischung auf Spredkaländern auf die Gewebe aufzutragen. Die hierzu verwendeten, gegebenenfalls stark gefüllten Gummimischungen sollen eine größere Menge an Weichmachern enthalten, u. die nachfolgende Vulkanisation wird bei 130° durchgeführt. Die neue Meth. eignet sich bes. für solche zwei- u. dreischichtigen Gewebe, deren obere Schicht weniger dicht als die unteren Schichten ist. Hierdurch erhält man einen Lederersatz, der neben hoher Wasserwiderstandsfähigkeit eine gute Feuchtigkeitsaufnahme u. Feuchtigkeitsabgabefähigkeit besitzt. Die Elastizität u. Abreibfestigkeit ist größer als beim durch Tränkung hergestellten Lederersatz. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 9. Nr. 2. 16—18. Febr. 1949.)

R. RICHTER. 8352

A. A. Wawilow und W. W. Matwejew, *Neue Methode zur Prüfung von Lederersatzstoffen*. Es werden neue Methoden u. App. zur Prüfung von Lederersatz besprochen. Im einzelnen sind die Konstruktion u. Arbeitsweise von App. zur Prüfung der Abreibung für Sohlen- u. Oberleder durch Korundpapier, Sand, Asphalt u. geriffelte Oberflächen, zur Prüfung der Frostbeständigkeit durch Schlag eines fallenden Gewichts u. zur Prüfung der Öl- u. Petroleumdurchlässigkeit an Hand zahlreicher Abb. beschrieben. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 9. Nr. 3. 23—26. März 1949.)

R. RICHTER. 8374

XXIV. Photographie.

M. E. Clarkson und T. Vickerstaff, *Helligkeit und Farbe von neuzeitlichen Farbstoffen in Beziehung zur Farbenphotographie*. Vff. untersuchen mit farbreizmetr. Methoden den Zusammenhang zwischen den spektralen Eigg. von geeignet gewählten Farbstofftripeln u. der Gestalt des hieraus durch subtraktive Mischung aufgebauten Farbkörpers. Die Unterss. werden sowohl an schematisierten Beispielen als auch an realen Farbstoffen u. an Farbstofftripeln durchgeführt, die für prakt. ausgeübte Reproduktionsverff. Verwendung finden (KODACHROM, TECHNICOLOR). Vff. stellen fest, daß der Farbkörper größere Aus-

dehnung erhält, wenn als Wiedergabefarben die Komplementären zu den Optimalfarben mit den Grenzwellenlängen 400—490—580—700 μ benutzt werden. Das Vorhandensein von Nebendichten ist von stärkerem nachteiligen Einfl. auf die Gestalt des Farbkörpers als mäßige Überlappungen. Der Farbkörper der TECHNICALOR-Wiedergabefarben ist beträchtlich größer als der von KODACHROM; in ihm liegen fast alle prakt. herstellbaren Farben. Vff. geben zuletzt ein Tripel von realen Farbstoffen an, dessen Farbkörper den von TECHNICALOR noch etwas übertrifft. (Photographic J. 88B. 26—39. März/April 1948. Imperial Chemical Industries Ltd., Dyehouse Res. Laborr.) HELLMIG. 8616

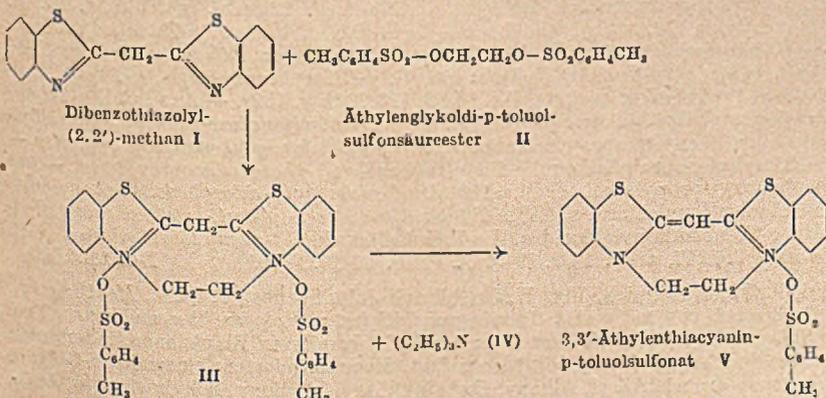
A. Marriage, Subtraktive Farbwiedergabe. VI. stellt sich die Aufgabe, für drei Farbauszüge eines subtraktiven Dreischichtverf., die in bestimmter Weise farbsensibilisiert, die Masken für günstigste Farbwiedergabe zu berechnen. Er zeigt, daß naturgetreue Farbwiedergabe bei Anwendung von 6 Masken nur für drei Vorlagefarben streng möglich ist. Aus den mittels Matrizenrechnung abgeleiteten Formeln folgen leicht die Gradationen, zu denen die Farbauszüge u. Masken zu entwickeln sind. Unter Voraussetzung von überlappenden Sensibilisierungsfunktionen, wie sie für die annähernd naturgetreue Farbwiedergabe metamerer Farben erforderlich sind, ergeben sich Farbauszüge u. Masken mit großem Kontrast, woraus die Notwendigkeit enger Sensibilisierungsfunktionen für die Farbauszüge folgt. Die Ausführungen sind durch Beispiele erläutert. (Photographic J. 88B. 75—78. 1948. Kodak Ltd., Forschungslaborr.) HELLMIG. 8616

Ja. Ju. Schapowal, Farbige Photographie und ihre polygraphische Reproduktion. Vorschläge zur Verwendung der Farbenphotographie in der Illustration von Zeitschriften u. Büchern. Die Genauigkeit der Reproduktion von farbigen Aufnahmen ist abhängig von der Qualifikation der farbigen Ätzung u. der Retuschierung. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1948. Nr. 12. 18—20. Dez.) ТРОФИМОВ. 8624

Edith Weyde, Die Kontrolle der Fixierbänder mit der Agfa-Fixierhilfe. Die Kontrolle erstreckt sich auf Konz. an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, an Ag-Salzen u. auf Acidität. Der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Geh. soll 20% betragen u. wird durch Dichtebest. mit Hilfe von Schwimmkörpern geprüft. Die Menge der gelösten Ag-Salze soll nicht über 3—4 g im Liter steigen u. wird durch ein Reagenspapier festgestellt. Die Acidität wird ebenfalls durch ein Reagenspapier kontrolliert. Wenn der Ag-Geh. des Bades die zulässige Grenze noch nicht überschritten hat, können unrichtig zusammengesetzte Bäder durch Zugabe von W. , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KHS_2O_5 usw. wieder auf die richtige Zus. gebracht werden. Angaben über die den chem. Prüfungen zugrundeliegenden Rkk. werden nicht gemacht. (Fotografie 1948. 108. Sept.-Dez. 1948.) KALIX 8632

Karl Hansen, Die Grundlagen der Sensitometrie. Elementare Darst. der wissenschaftlichen Grundlagen der Sensitometrie u. Beschreibung des DIN-Verf., sowie des Meßverf. mit dem GOLDBERG-Densographen. (Druckgewerbe 1. Suppl. 1948.) KALIX. 8634

Kodak-Pathé, Frankreich, I. G. S. Brooker und R. H. Sprague, V. St. A., Herstellung von N,N'-Alkylencyaninen. Ein Dichinoly(2)-methan, Dibenzothiazoly(2)-methan (I), Dibenzoxazoly(2)-methan oder eine analoge bisheterocycl. Base wird mit einem Alkylendisarylsulfonsäureester kondensiert u. das entstehende saure Salz dann mit einem Säurebindungsmedium behandelt (s. folgendes Schema). Die Cyaninarylsulfonate werden in die schwerer lösl. Jodide umgewandelt u. als solche isoliert. — Z. B. erhitzt man 8,4 g I u. 11,1 g II 5 Stdn. auf 170°, zerreibt das Prod. III mit Aceton, filtriert es ab, suspendiert



es in 50 cm³ warmem Methylalkohol, gibt überschüssiges IV zu, wobei eine klare gelbe Lsg. von V entsteht, versetzt mit überschüssigem, in Methylalkohol gelöstem NaJ, kühlt auf 0°, filtriert. 3.3'-Äthylthiacyaninjodid, F. >330°. — Aus Dichinolyl-(2)-methan u. II 1.1'-Äthyl-2.2'-cyanin-p-toluolsulfonat, dann mit NaJ das Jodid, F. >330°. — Aus Dibenzoxazolyl-(2)-methan (VII) u. II 3.3'-Äthylenozacyanin-p-toluolsulfonat, dann das Jodid, F. >325°. — Ähnliche Prodd. aus Dibenzoselenazolyl-(2)-methan (VIII), Di-[4-methylthiazolyl-(2)]-methan (IX), Di-[4-phenylthiazolyl-(2)]-methan (X), Di-[5-methylbenzoxazolyl-(2)]-methan (XI), Benzothiazolyl-(2)-chinolyl-(2')-methan, Benzoxazolyl-(2)-benzothiazolyl-(2')-methan (XII) usw. I wird durch Kondensation von o-Aminophenylmercaplan mit Malonsäureäthylester (VI) gewonnen. In analoger Weise VII u. VIII aus o-Aminophenol oder o-Aminoselenophenol mit VI. IX u. X nach dem Verf. von LEHR u. Mitarbeitern (C. 1945. I. 650), XI u. XII vgl. A. P. 2 323 503; C. 1945. II. 185. — Die N.N'-Alkylylcyanine, in denen die Alkylen- oder 2 oder 3 C-Atome enthält, können

auch erhalten werden, wenn eine N-Bromalkylcyaninbase der nebenst. allg. Formel, in der n für die Zahl 2 oder 3 steht u. Q u. Q' die für die Ergänzung 5- oder 6-gliedriger heterocycl. Ringe erforderlichen nichtmetall. Atome bedeuten, auf 150—200° erhitzt wird. Das dabei zunächst entstehende N.N'-Alkylylcyaninbromid wird in das Jodid oder Perchlorat übergeführt. Die als Ausgangsstoffe erforderlichen N-Bromalkylcyanine bilden sich bei der Umsetzung von N-Oxyalkylcyaninbasen mit PBr₃. Die N-Oxyalkylcyanine werden durch Kondensation eines quaternären β-Oxyäthyl- oder γ-Oxypropylcyclammoniumsalzes, das in α-Stellung eine reaktionsfähige CH₃-Gruppe enthält, mit einer heterocycl., in α-Stellung eine Thioäthergruppe aufweisenden N-Base bei Ggw. eines säurebindenden Mittels gewonnen; auch kann man Äthylenbromhydrin (XIII) oder Propylen-1.3-bromhydrin auf eine Base nebenst. Zus. einwirken lassen u. das erhaltene Hydrobromid mit einem säurebindenden Mittel behandeln. — 14,1 g I u. 6,25 g XIII werden 16 Stdn. auf 115° erhitzt, das entstehende Hydrobromid mit Alkali in das freie 2-[3'-(β-Oxyäthyl)-benzothiazolyliden-(2')]methylbenzothiazol (Zers. 185—187°) übergeführt. Hieraus mit PBr₃ die entsprechende Bromäthylverb., F. >320°, die bei 4std. Erhitzen auf 170° 3.3'-Äthylthiacyaninbromid gibt, das mit NaJ in 3.3'-Äthylthiacyaninjodid umgewandelt wird. — Aus 2-Methylbenzothiazol-β-oxyäthylbromid u. 2-Methylmercaptochinolin 2-[3'-(β-Oxyäthyl)-benzothiazolyliden-(2')]methylchinolin, F. 143 bis 144° (Hydrobromid). Mit PBr₃ die entsprechende Bromäthylverb., F. 147—148°, die beim Erhitzen auf 170° 3.1'-Äthyl-2-thia-2'-cyaninjodid-(1') liefert. — Sensibilisierungs-farbstoffe für photograph. Emulsionen. (F. P. 942 137 vom 12/11. 1945, ausg. 31/1. 1949. A. Prior. 11/11. 1944.)

DONLE. 8605

General Aniline & Film Corp. und Alfred William Anish, V. St. A., Herstellung von Zwischenprodukten für photographische Sensibilisierungsfarbstoffe. Die Verbb. entsprechen der allg. Formel CH₃-C₆H₄-SO₂-(CH₂)_m-A-R, in der R für einen Arylrest der Bzl- oder Naphthalinreihe, m für eine kleine ganze Zahl u. A für O, S oder Se stehen (p-Toluolsulfonsäure-β-phenoxyäthylester ist ausgenommen). Die Herst. erfolgt z. B. durch Umsetzung von m-, o- oder p-Toluolsulfonylchlorid (I) mit einem Alkohol R-A-(CH₂)_m-OH in Ggw. von NaOH oder Pyridin. Geeignete Alkohole sind β-Phenoxyäthylalkohol, β-Phenylthioäthylalkohol (II), β-Phenylselenoäthylalkohol (III) u. a. mehr. — Z. B. löst man 19,4 (Teile) β-(p-tert.-Butylphenoxy)-äthylalkohol (IV) in 32 Pyridin, rührt unterhalb 5° 20,9 I zu, rührt 3 Stdn. unterhalb 20° weiter, gießt nach 12 Stdn. in 60 konz. HCl u. 140 W., filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit 2n NaOH u. Wasser. p-Toluolsulfonsäure-p-(tert.-butyl)-phenoxyäthylester, F. 92°. In analoger Weise: Diisobutylphenoxyäthyl-, p-Methylphenoxyäthyl-, p-Cyclohexylphenoxyäthyl-, p-Chlorphenoxyäthyl-, p-Phenylphenoxyäthylester von p-Toluolsulfonsäure, FF. 86,55, 113,70 bzw. 152°. — Aus I u. II p-Toluolsulfonsäure-β-phenylthioäthylester. — Aus I u. III p-Toluolsulfonsäure-β-phenylselenoäthylester. — Aus I u. γ-Phenylthiopropylalkohol p-Toluolsulfonsäure-γ-phenylthiopropylester. — Aus I u. γ-Phenylselenopropylalkohol p-Toluolsulfonsäure-γ-phenylselenopropylester. — Aus γ-(p-Chlorphenoxy)-propylalkohol u. I p-Toluolsulfonsäure-γ-(p-chlorphenoxy)-propylester. — Aus m-Toluolsulfonylchlorid u. IV m-Toluolsulfonsäure-β-(p'-tert.-butyl)-phenoxyäthylester. — Aus o-Toluolsulfonylchlorid u. II o-Toluolsulfonsäure-β-phenylthioäthylester. (F. P. 942 636 vom 4/3. 1947, ausg. 14/2. 1949. A. Prior. 29/12. 1945.)

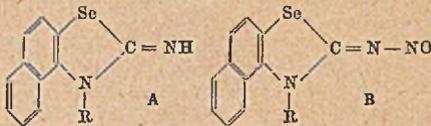
DONLE. 8605

Kodak-Pathé, Frankreich, Burt H. Carroll und John Spence, V. St. A., Modifizierung der Empfindlichkeit von mit einem Cyanin sensibilisierten Halogensilberemulsionen. Man übersensibilisiert die mit Ag-Halogenid (außer AgCl) bereiteten Emulsionen, indem man ihnen vor der Belichtung eine Pyridinbase zufügt, die an mindestens einem Kern-C-Atom einen Substituenten, wie Alkyl, Alkoxy, Oxyalkyl, Aryl, Aryloxy, Alkylmercapto, Aryl-

mercapto, Acyloxy oder Halogen, trägt, also 2-, 3- oder 4-Methyl-, 2,3-, 2,4- oder 2,6-Dimethyl-, 3,5-Dibrom-, 2-Äthyl-, 2,3,4-Trimethyl-, 2-Propyl-, 2-Benzyl-, 2-Phenyl-, 3-Phenyl-, 3,5-Dichlor-, 2-Chlor-, 3-Äthoxy-, 3-Methylmercapto-, 3-Acetoxypropylid. Die Basen begünstigen die Entstehung eines zweiten Absorptionsmaximums u. führen zu panchromat., hochempfindlichen Emulsionen von gutem Farbgleichgewicht. Von den Cyaninen eignen sich solche, die bei einer bestimmten Konz. ein Maximum u. bei erhöhter Konz. oder bei Reifung der Emulsion ein zweites Maximum von größerer Wellenlänge zeigen. Es sind genannt: 3,1'-Diäthyl-6'-melhoxy-2'-cyaniniodid, 3,3'-Diäthyl-9-methylthiacarbo-cyaninbromid, 9-Äthyl-3,3'-dimethylthiacarbo-cyaniniodid, 5'-Chlor-3,3'-9-triäthylthiacarbo-cyaniniodid, 5,5'-Dichlor-3,3'-9-triäthylthiacarbo-cyaniniodid, 3,3'-Diäthyl-9-methyl-4,5,4'.5'-dibenzothiacarbo-cyaninbromid, 3,3'-Diäthyl-9-methylselenathiacarbo-cyaniniodid, 5'-Chlor-3,3'-diäthyl-9-methylselenathiacarbo-cyaniniodid, 3,3'-Diäthyl-9-methylselenathiacarbo-cyaninbromid. — Beispiele. (F. P. 942 920 vom 27/12. 1946, ausg. 22/2. 1949. A. Prior. 29/12. 1945.)

DONLE. 8605

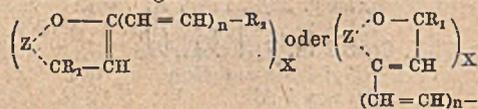
Kodak Pathé, Frankreich, und Holmer W.-J. Cressman, V. St. A., Herstellung von 3-Alkyl-2-imino-β-naphthoselenazolin (A) und 3-Alkyl-2-nitrosoimino-β-naphthoselenazolin (B). Die Verb. A entstehen bei der Oxydation von 1-Alkyl-naphthyl-(1')-selenoharnstoffen mit Halogen, wie Br₂, in einer fl., wasserfreien Carbonsäure; die Verb. B durch Kondensation einer Verb. A mit salpetriger Säure oder Behandlung mit einem Alkalinitrit in Ggw. einer fl., wasserfreien Carbonsäure. — Verb. B lassen sich in



3-Alkyl-β-naphthoselenazolone, dann 3-Alkyl-β-naphthoselenazolthione überführen. Aus diesen entstehen mit Alkylestern quaternäre Salze von 2-Alkylthio-β-naphthoselenazolin, die in quaternäre Salze von 2-Methyl-β-naphthoselenazolin umgewandelt werden können. — Aus 1-Methyl-1-naphthyl-(1')-2-selenoharnstoff (I) mit Br₂ in Eisessig 3-Methyl-2-imino-β-naphthoselenazolin (II), C₁₂H₁₀N₂Se, F. 94—95°. — Aus 1-Äthyl-1-naphthyl-(1')-2-selenoharnstoff (II) 3-Äthyl-2-imino-β-naphthoselenazolin (IV), C₁₄H₁₂N₂Se, F. 82—84°. In analoger Weise die 3-Propyl-, 3-Butylverb. usw. — I durch Behandlung von N-Methyl-N-naphthyl-(1')-cyanamid mit H₂Se u. NH₃ in A.; farblose Kristalle, F. 174—175° (Zers.). — In analoger Weise II aus N-Äthyl-N-naphthyl-(1')-cyanamid; F. von II: 168—170° (Zers.). — Aus III, gelöst in Eisessig, mit gekühlter NaNO₂-Lsg. 3-Methyl-2-nitrosoimino-β-naphthoselenazolin (V), F. 162—165° (Zers.). — Aus IV 3-Äthyl-2-nitrosoimino-β-naphthoselenazolin, F. 175° (Zers.). Analog die 3-Propyl-, 3-Butylverb. usw. — Erhitzen dieser Verb. führt unter N₂-Entw. zu 3-Alkyl-β-naphtho-2-selenazolonen. Z. B. aus V in Xylol bei 155—160° 3-Methyl-β-naphtho-2-selenazolone (VI), C₁₂H₈ONSe, F. 124—125°. Analog die 3-Äthyl-, 3-Propyl-, 3-Butylverb. usw. — Aus diesen Ketonen mit P₂S₅ die entsprechenden Thio-ketone: n. B. beim Erhitzen von VI mit P₂S₅ in Xylol 3-Methyl-β-naphthoselenazol-2-thion (VII), C₁₂H₈NSSe, F. 151—152°. Analog aus dem 3-Äthylketon 3-Äthyl-β-naphthoselenazol-2-thion (VIII), C₁₄H₁₀NSSe, F. 175—176°. In analoger Weise die 3-Propyl-, 3-Butylverb. usw. — Quaternierung der Thione mit Alkylestern usw. zu quaternären 3-Alkyl-2-alkylthio-β-naphthoselenazoliumsalzen: aus VII mit p-Toluolsulfonsäuremethyl-ester 3-Methyl-2-methylmercapto-β-naphthoselenazolium-p-toluolsulfonat (IX), F. 236 bis 237°. — Aus VIII u. p-Toluolsulfonsäureäthylester 3-Äthyl-2-äthylmercapto-β-naphthoselenazolium-p-toluolsulfonat, F. 185—190°. Analog die 3-Propyl-2-propylmercapto-, 3-Butyl-2-butylmercaptoverb. usw. Entsprechende Jodide u. Perchlorate. — Umwandlung in quaternäre 3-Alkyl-2-methyl-β-naphthoselenazoliumsalze durch Kondensation der 3-Alkyl-2-alkylmercaptoverb. (quaternäre Salze) mit einem Malonester, Hydrolyse der Prodd. u. Abspaltung von CO₂: 23, 2 (Teile) IX werden mit 21 Malonsäurediäthylester, 1,27 Na u. 75 absol. A. 1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das feste Prod. abgekühlt, filtriert, mit 368 konz. HCl auf dem Dampfbad erhitzt, wobei schnell CO₂ entwickelt wird. Isolierung von 2,3-Dimethyl-β-naphthoselenazoliumchlorid (X), C₁₃H₁₂NClSe, F. 234—235° (Zers.). In analoger Weise die 3-Äthyl-, 3-n-Propyl-, 3-n-Butyl-2-methylverb. usw. — Kondensation dieser Verb. mit 2-Jodchinoliniumjodalkylaten zu Salzen von 1',3-Dialkyl-4,5-benzoseleno-2'-cyaninen: aus X u. 2-Jodchinoliniumjodmethylat 1',3-Dimethyl-4,5-benzoseleno-2'-cyanin. Analog 1',3-Diäthyl-, 1'-Äthyl-3-methyl-, 1',3-Di-n-propyl-, 1',3-Di-n-butylverb. usw. — Kondensation der 3-Alkyl-2-alkylmercapto-β-naphthoselenazoliumsalze mit quaternären Lepidinsalzen zu 1',3-Dialkyl-4,5-benzoseleno-4'-cyaninen: aus IX u. Lepidiniumjodmethylat in Ggw. von A. u. eines säurebindenden Mittels (Triäthylamin) 1',3-Dimethyl-4,5-benzoseleno-4'-cyaniniodid. Analog die 1',3-Diäthyl-, 1'-Äthyl-3-methyl-, 1',3-Di-n-propyl-, 1',3-Di-n-butylverb. usw. — Kondensation der 3-Alkyl-2-alkylmercapto-β-naphthoselenazoliumsalze mit 3-Alkyl-2-methyl-β-naphthoselenazoliumsalzen zu Salzen von 3,3'-Dialkyl-4,5,4'.5'-dibenzoselenocyaninen: aus IX u. X 3,3'-Dimethyl-4,5,4'.5'-di-

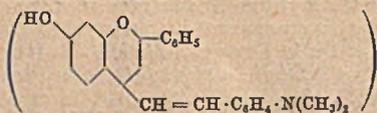
benzosenelenacyaninchlorid. Analog die Salze von 3,3'-Diäthyl-, 3,3'-Di-n-propyl-, 3,3'-Di-n-butyl-, 3-Äthyl-3'-methylverb. usw. — Kondensation von 3-Alkyl-2-alkylmercapto-β-naphthoselenazoliumsalzen (2 Moll.) mit *Glutaconaldehyd* (XI) (1 Mol.) zu Salzen von 3,3'-Dialkyl-4.5.4'.5'-dibenzosenelenacarboecyaninen: aus 2,3 (Teilen) IX u. 0,7 XI in wasserfreiem Pyridin *freier Farbstoff*, F. 256—257°, dann mit KBr-Lsg. 3,3'-Dimethyl-4.5.4'.5'-dibenzosenelenacarboecyaninbromid. Analog die Salze von 3,3'-Diäthyl-, 3,3'-Di-n-propyl-, 3,3'-Di-n-butylverb. usw. — *Photograph. Sensibilisierungsfarbstoffe*. (F. P. 942 453 vom 29/3. 1946, ausg. 9/2. 1949. A. Prior. 31/3. 1945.) DONLE 8605

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **Thomas R. Thompson**, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Lichtschutz- und Färbefarbstoffe* stellen *Pyryliumsalze* von organ. oder anorgan. Säuren dar, in denen die Pyryliumgruppe zur Erhöhung der Diffusionsfestigkeit der Verb. eventuell durch Phenyl- oder Naphthylgruppen substituiert ist. Sie absorbieren in scharf abgegrenzten Spektralbereichen u. besitzen die nebenst. allg. Formeln. Hierin bedeutet Z eine eventuell durch Alkyl-, Acyl-,

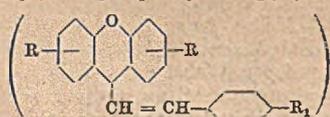


-NH₂-, -OH-, -COOH-, -SO₃H substituierte

Vinyl-, Phenyl- oder Naphthylengruppe zur Vervollständigung eines Pyrylium-, Benzopyrylium- oder Naphthopyryliumrings, der außerdem noch durch eine Alkyl-, Oxy-, Alkoxy-, COOH- oder SO₃H-Gruppe substituiert sein kann; X ist entweder Cl', Br', J' oder ein Säurerest, z. B. ClO₄', CH₃COO', C₆H₄·CH₃·SO₃ usw., u. n = 0, 1 oder 2. Die Herst. der Farbstoffe erfolgt nach bekannten Verf. (6 Literaturzitate). Als Schichtbildner verwendet man zusammen mit diesen Farbstoffen Gelatine, Cellulosederiv. oder Kunstharze. Man mischt z. B. 8 Voll. einer 5—8% ig. Gelatineslg. mit 1 Vol. einer Lsg. von 4-(4'-Dimethylamidostyryl)-7-oxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid (blau) (s. nebst. Formel). Weitere Beispiele von Pyryliumchloriden (I): 4'-Oxy-2-styrylbenzo-I (purpur), 7-Oxy-4-(4'-oxystyryl)-2-phenylbenzo-I (blau), 3',4'-Methylenedioxy-2-styrylbenzo-I (purpur), 4'-Methoxy-2-styrylbenzo-I (rot), 4'-Dimethylamino-4-styryl-2-styryl-7-methoxybenzo-I, 7-Oxy-4'-methoxy-2-phenylbenzo-I (gelb), 2,4-Diphenyl-4'-dimethylamino-6-styrylpyryliumsulfoacetat (grün), 2,4-Dianisyl-4'-dimethylamino-6-styrylpyryliumsulfoacetat (grün), 2,4-Diphenyl-4'-diäthylamino-6-styrylpyryliumsulfoacetat (grün), 4'-Oxy-2-styrylbenzopyryliumacetat (blau), 7-Oxy-4'-methoxy-4-styryl-2-phenylbenzopyryliumacetat, 4'-Oxy-3'-methoxy-2-styrylbenzopyryliumacetat, 4,6-Diphenyl-2-methylpyryliumsulfoacetat, 2-(Phenylbutadienyl)-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat, 4-(p-Dimethylaminophenylbutadienyl)-7-oxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid (Strukturformeln im Original). — In gleicher



Weise sind *Xanthylliumsalze* mit der nebenst. allg. Formel verwendbar, jedoch nicht in Gelatineschichten, sondern nur zusammen mit anderen Schichtbildnern. Hierin bedeutet R ein H-Atom oder eine OH-Gruppe, R₁ eine Alkoxy- oder Alkylaminogruppe u. X entweder Cl', Br', J' oder einen Säurerest, wie SO₄', ClO₄', CH₃COO', SO₃·CH₂·COO', SO₃·C₆H₄·CH₃' usw. Ihre Darst. erfolgt nach bekannten Verfahren. Man mischt z. B. 1 Vol. einer 1% ig. Methanollsg. von 3,9-Dioxy-6-p-methoxystyryl-xanthylliumchlorid (R = OH, R₁ = OCH₃) mit 8 Voll. einer 5—8% ig. Lsg. von Vinylchlorid-Maleinanhydridharz in A. (rotorange). Weitere geeignete Farbstoffe sind: 3,9-Dioxy-6-p-diäthylaminostyryl-xanthylliumchlorid (blau) u. 3,9-Dioxy-6-p-dimethylaminostyryl-xanthylliumchlorid (blau). Man löst davon 1—2 g in 1 kg 8—10% ig. Harzlösung. Diese Verb. werden bereits im Entwickler entfärbt. (A. PP. 2461 484 vom 17/4. 1945 u. 2461 485 vom 21/6. 1945, beide ausg. 8/2. 1949.) KALIX 8617



Kurt Michel, Grundzüge der Mikrophotographie. 3., verb. Aufl. Jena: Fischer. 1949. (199 S. m. Abb.) 8^a DM 8,—.

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 55, Fernsprecher: Potsdam 5979 und 7191; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteur Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam-Babelsberg, Siemensstr. 13, Fernsprecher: Potsdam 7191. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher 4255 71, Postcheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postcheckkonto Frankfurt a/M. 145314 und Berlin (West) 7430, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/7-8 I. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres 14-tägig in Doppelaunmern, 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-Druckerei, Leipzig. M 301. — Lizenz 196.

Laidler 385.
Lakon 430.
Lal 430.
Lamb 379.
Landquist 414. 416.
Langbein [448].
Lange 420.
Larochas 467.
Larson 377.
Laskowski 427.
Latre, de 455.
Lauer 471.
Lauffmann 479.
Laval 379.
Lawarrée 444.
Lecocq 445.
Leculler 437.
Lee [439].
Lehmann 447.
Lehmlnger 426.
Lelsengang 418.
Lenkett [436].
Leonard 400. 401.
402. 403.
Lever Brothers &
Unilever, Ltd.
468.
Lewitskaja 373.
Libera 466.
Lilly, E., & Co. 437.
Lindemann 433.
Linder 435.
Lingane 382.
Livermore 425.
Livingston [375].
Long 400.
Longworth 423.
Lonsdale 386.
Lovern 467.
Lozach 396.
Lubrizzol Develop-
ment Corp. 478.
Ludwig [443].
Lummus Co. 476.
Luthardt 468.
Lux [443].
McBain 384.
McCloskey 418.
McCrary 377.
McIlroy 417.
McLachlan Jr. 386.
Magat 422.
Mahé 389.
Mallock 472.
Mallory, P. R., &
Co., Inc. 456.
Mansch 471.
Mansell 460.
Marple Jr. 394.
Marriage 481.
Marshall, C. D. 400.
Marshall, F. J. 399.
Marshall, R. P. 455.
Martin, H. Z. 476.
Martin, M. 439.
Marvell 397.
Maryott 394.
Maschka 392.
Masling [388].
Mason Jr. 455.
Massatsch 466.
Mataré 380.
Matériel Télépho-
nique (S. A.) 448.
Mathieson 395.
Mathieu-Sicaud 389.
Mattauch [379].
Matwejew 480.
Mazee 474.
Mead 419.
Mechels 470.
Meier [454].

Meijer 376.
Melchor 454.
Mellon 440.
Menzies 370.
Mesko 471.
Metallurgical Staff
of the Battelle
Memorial Institu-
to [456].
Meyer, A. F. [448].
Meyer, L. 382.
Michel 484.
Miller [424].
Miller 380.
Mitsche 452.
Möhle [448].
Möller, E.-F. 428.
429.
Möller, H. 389. 454.
Moolwyn-Hughes
374.
Moffat 417.
Molotowski 430.
Morris 434.
Müller, A. 405.
Müller, F. H. 470.
Müller, L. [375].
Müller, M. 386.
Müller, T. 386.
Müller-Busse 455.
Müller-Marbarg 423.
Munising Paper Co.
401.
Murphy 462.
Murray 409.
N. V. de Bataafsche
Petroleum Maat-
schappij [478. 479.
N. V. Koninklijke
Nederlandsche
Zoutindustrie 448.
Nebergall 399.
Neerfeld 454.
Neugebauer 437.
Newman [379].
Niemann 428.
Nijznik 435.
Nikolski 480.
Nimkar 470.
Nitschke 459.
Nixon 452.
Noering 443.
Nopco Chemical Co.
458.
Norris 458.
Norwitz 441.
Oelsen 452.
Okáč 441.
Oldekop 393.
Olson 373.
Overbeek 462.
Owen 468.
Oxley 377.
Papkow 375.
Pardue 454.
Parker, J. P. 454.
Parker, W. G. 383.
Partridge 439. 474.
Pascal 468.
Patton 466.
Perfall, v. [479].
Phillips 376.
Placak 447.
Platt 377.
Ploenes 470.
Ploetz 427.
Plotnikow 480.
Poethke 437.
Pogacar 427.
Pohland 399.

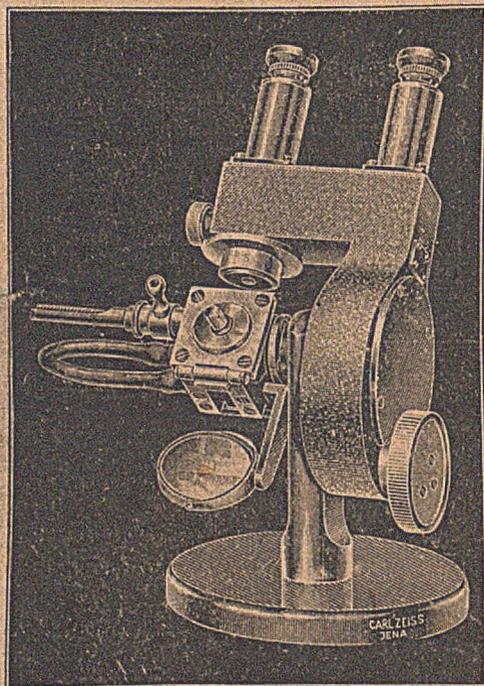
Pontecorvo 378.
Portmann 398.
Potten 475.
Preston 470.
Prlor 450.
Procter and Gamble
Co. 439.
Pullman 392.
Quervain, de [391].
Quintin 380.
Rabate 400.
Rabe 400.
Racker 420.
Rademacher [451].
Radt [424].
Raikes 473.
Raithel 386.
Rakowski [479].
Ralston 394.
Rapoport [479].
Rasuwajew 393.
Rauen 432.
Redlich 394.
Reimer 460.
Reinhardt Jr. 462.
Renaud 464.
Rosinow Products
& Chemical Co.
461.
Richardson 410.
Richebé 464.
Richter 422.
Rick 474.
Rideal [375].
Rieux [437].
Risling [439].
Rjasanow 462.
Roberts 380.
Robertson 395.
Robinson 407.
Rochow 450.
Roe 405.
Roegner-Aust 451.
Röttger 442.
Roginski 375.
Rolfe [456].
Rollet 389.
Rose, D. H. 465.
Rose, F. L. 406. 409.
410. 412. 414. 416.
Rosen 376.
Rosenbaum 440.
Rothlin 430.
Rotsch 466.
Ruhinstein 455.
Ruehhof 447.
Rusadow 431.
Rynarzewski 447.

Sanderson 422.
Sandorfy 391. 392.
Scalera 401.
Schachman 430.
Schäfer 420.
Schapowal 481.
Schechter 375.
Scheele 373.
Schenk 461.
Scherer 373. 394.
Scheumann [391].
Schewess 427.
Schinz 433.
Schklower 440.
Schmid [392].
Schneider 473.
Schneyder 405.
Schopfer [425].
Schott 472.
Schramm 429.
Schratz 437.
Schumann 432. 436.

Schuler 373.
Schulze 445.
Schwarzmann 436.
Schweigart [467].
Scott, R. B. [383].
Scott, R. L. 422.
Scott, W. G. 451.
Sealook 425.
Seaman 467.
Sebeck 426.
Seel 437.
Segond 455.
Sharkowa 471.
Sharon Steel Corp.
456.
Sharpe 475.
Sharples Chemicals
Inc. 458.
Shell Development
Co. 478.
Sherwin-Williams
Co. 468.
Shoemaker 402.
403.
Shoenberg [382].
Shomate 383.
Sibley 420.
Siegbahn 377.
Simeauer 440.
Simonson 373.
Sinclair Refining Co.
477.
Sisley 460.
Skanska Ättikfabri-
ken, Aktiebolag
475.
Skinner 379.
Skramtajew 449.
Small 382.
Smith 393.
Snawely 387.
Snyder 400.
S. A. des Anciens
Établissements
Skoda à Pizen
445.
Socony-Vacuum Oil
Co., Inc. 457.
Sörrel 451.
Southwick Wal-
bridge Brigs 445.
467. 478.
Sowa 456.
Spence 482.
Sperling 449.
Sprague 481.
Sprung 458.
Ssewerin 431.
Stähler [443].
Standard Oil Deve-
lopment Co. 457.
476.
Stather 479.
Staudinger [443].
Steffen 377.
Steiner 381.
Steinitz 473.
Stock, A. [443].
Stock, J. T. 442.
Stölzle 334.
Stoll 426.
Stripling 473.
Strobel [430].
Stühmer 436.
Stumper 447.
Su 441.
Sugden 381.
Sundberg 418.
Suter 398.
Swarbrick 451.

Tallby 381.
Taschek 376.

Taylor 439.
Telang 385.
Thelkins 472.
Thomas 390.
Thormann 423.
Tirmon 463.
Tishler 397.
Titanium Alloy Mfg.
Co. 450.
Titow 471.
Tixler 472.
Torr 462.
Tramm 439.
Trease [439].
Tretjakow 375.
Tricot 466.
Trowena 387.
Trutnovsky [445].
Turney 379.
Uhlenhuth 443.
Union Oil Co. of
California 476. 478.
Usnes de Melle 457.
465. 477.
Uttaman 490.
Valko 383.
Vaughan 387.
Verkade 435.
Vickerstaff 480.
Vinal 446.
Vincenne 391.
Voorhees, Van 377.
Vries, De 381.
Vystrcil 422.
Wacker 428. 429.
Wala 375.
Waele, de 385.
Wainer 450.
Walling 390.
Walther 470.
Wannow 423. 468.
Warmbrunn 451.
Warren 418.
Watts 380.
Wawlow 490.
Weaver 400.
Wehrmann 472.
Wendland 466.
Wendler 397.
Western Electric
Co., Inc. 477.
Westphal 442.
Weyde 481.
Weygand 424. 428.
429.
Whitwell 423.
Wictorin 387.
Wiemann 437.
Wilg 385.
Wilbur 427.
Willemart 389.
Williams, D. A. 374.
Williams Jr., R. R.
373.
Wilson, J. E. 486.
Wilson, N. B. 478.
Winkle, van 377.
Wolnar 431.
Wolfhard 383.
Woodbridge III 404.
Woolley [383].
Woolf, K. J. 435.
Wulff, O. 454.
Wurz, E. 470.
Wurz, O. 470.
Zahn 471.
Zelle 432.
Zemek 389.
Zieren 444.



**CARL ZEISS
JENA**

Noch leichter

Noch sicherer als bisher

messen Sie mit dem
neuen

ZEISS
ABBE-
REFRAKTOMETER



Einstellung und Ablesung beidäugig

Handlich gelagerter Triebknopf

Wir senden Ihnen gern die Druckschrift
32-110N

OPTIK

CARL ZEISS JENA
VEB

Zu kaufen gesucht:

Zeitschriften
(auch einzelne Jahrgänge und Hefte)

aus den Gebieten:

Chemie, Physik, physikalische
Chemie, Elektrochemie,
Kolloidchemie, Biochemie.

**Kaiser Wilhelm - Institut für physika-
lische Chemie und Elektrochemie**
Berlin-Dahlem, Faradayweg 4-6

Chemiker

**für Forschungsarbeiten
der Schleifmittel-Industrie**

in Westdeutschland

gesucht

der auf dem Gebiete der organischen
Chemie (Kunstharz, Bakelite, Schellack
u. dgl.) Erfahrungen hat. Angebote mit
handschriftlichem Lebenslauf, Zeugnis-
abschriften und Lichtbild beförd. unt.
R. 2074 Anzeigenmittler Rosiefsky, Bonn.

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Nachdrucke

Autorenregister 1944 II. Halbjahr DM 8.—

Sachregister 1943 DM 35.—

liegen nunmehr wieder vor.

Bestellungen bitten wir nochmals an eine wissenschaftliche Buch-
handlung oder direkt an uns zu richten.

AKADEMIE - VERLAG · BERLIN NW 7

Die Aufgabe von Anzeigen kann sowohl beim Akademie-Verlag, Berlin, als auch beim Verlag
Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße, erfolgen.